

Федеральное агентство по образованию  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный проект «Образование»  
Инновационная образовательная программа ННГУ. Образовательно-научный центр  
«Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и  
математическое обеспечение»

С.В. Зеленцов, Н.В. Зеленцова

## Современная фотолитография

*Учебно-методические материалы по программе повышения  
квалификации «Новые материалы электроники и  
оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем»*

Нижний Новгород

2006

*Учебно-методические материалы подготовлены в рамках инновационной образовательной программы ННГУ: Образовательно-научный центр «Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и математическое обеспечение»*

Зеленцов С.В., Зеленцова Н.В. Современная фотолитография. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». Нижний Новгород, 2006, 56 с.

**Аннотация.** В учебно-методологических материалах представлен аналитический обзор современного состояния фотолитографической науки. Изложены физико-химические механизмы формирования фоторезистных масок. Особое внимание уделяется современным способам фотолитографии, в которых первоначально изображение формируется в тонком поверхностном слое, а затем переносится в резистные слои при помощи реактивного ионного травления. Анализируются границы применимости методов фотолитографии с использованием конкретных фоторезистов. Анализируются химические основы подбора материала фоторезистов для современных фоторезистных систем.

© Зеленцов С.В., Зеленцова Н.В., 2006  
© Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2006

## Оглавление

Глава 1.	Введение: место фотолитографии в современной технологии	5-6
Глава 2.	Традиционные литографические процессы	7-11
Глава 3.	Фоторезистные материалы: основные физико-химические механизмы формирования резистных масок	12-36
3.1.	Традиционные фоторезисты	12-28
3.1.1.	Позитивные фоторезисты	16-21
3.1.2.	Негативные фоторезисты	22-28
3.1.2.1.	Система полимер-ароматический диазид	24-25
3.1.2.2.	Фотополимеризующиеся композиции	26-27
3.1.2.3.	Халькогенидные стекла	27-28
3.2.	Улучшение функциональных характеристик резистных масок за счет изменения состава фоторезиста и оптимизации технологических регламентов фотолитографических процессов	28-31
3.2.1.	Физические методы	29-30
3.2.1.	Химические методы	30-31
3.3.	Фоторезисты с химическим усилением: прорывное направление или тупик	31-34
3.4.	Роль математического моделирования в фотолитографии	34-36
Глава 4.	Формирование резистного изображения в тонком слое фоточувствительного материала с последующим переносом изображения в толстый резистный слой – новое перспективное направление в фотолитографии	37
4.1.	Основная идея построения TFI-технологий	37
4.2.	Основные физико-химические механизмы формирования резистных масок в материалах на основе TFI	37
4.2.1.	Двухслойные фоторезистные системы	37-43
4.2.2.	Многослойные фоторезистные системы с тонким верхним фоточувствительным слоем, способным к фотополимеризации	44-47
4.2.3.	Привитая полимеризация – основа методов TFI	45-47
5	Заключение	48
6.	Литература	49-56



## Глава 1. **ВВЕДЕНИЕ: МЕСТО ФОТОЛИТОГРАФИИ В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Центральное место в современной технологии изготовления изделий микроэлектроники занимает фотолитография. На ее долю приходится более половины производственных затрат. Именно она чаще всего определяет возможность получения того или иного полупроводникового прибора, особенно в том случае, когда размеры элементов топологии прибора, а также толщины его активных слоев близки к критическим, т.е. предельным для современного уровня развития фотолитографии. Можно сказать, что именно успешное развитие фотолитографии было своеобразным "локомотивом", движение которого определяло темпы развития микроэлектроники. Фотолитография "обеспечила соблюдение" знаменитого закона Гордона Е. Мора, согласно которому плотность компоновки элементов в изделиях микроэлектроники удваивается каждые 18 месяцев [1,2].

Успехи фотолитографии во многом определяются культурой фотолитографического производства и продуманностью конструктивных особенностей оборудования, но в большей степени - качеством используемых. Фоторезисты являются материалами, которые должны удовлетворять набору противоречивых требований, а именно обладать высокой чувствительностью к действию актиничного излучения, высокой стойкостью к плазмохимическому травлению, малой дефектностью, высокой контрастностью, низкой чувствительностью к изменению параметров фотолитографического процесса (т.е. большой технологической широтой) и т.п. [2-5]. Чаще всего выбор состава фоторезиста определяется необходимостью поиска компромиссного решения, приводящего к оптимальному для данной технологии набору свойств.

Для успешной разработки фоторезистов и грамотного их использования необходимо глубокое понимание физико-химических механизмов формирования резистных масок в слое резиста. К сожалению в большинстве своем имеющиеся в настоящее время механизмы часто носят качественный и предположительный (спекулятивный) характер и не могут служить научной основой современной литографии. Системные работы в данной области являются редким явлением. Целью настоящего этапа фотолитографической науки является переход к созданию количественных и полуколичественных теорий фотолитографии и науки о фоторезистах.

Тенденцией в развитии современной микроэлектроники является изготовление изделий с элементами субмикронных размеров. Большинство экспертов в области

микроэлектронных технологий считает, что для успешного развития в этой области необходим поиск принципиально новых способов фотолитографии и материалов для их осуществления [6]. В настоящее время существует два успешно развивающиеся направления исследований: фоторезисты с химическим проявлением и с формированием первичного изображения в тонком светочувствительном слое (технология TFI). Указанные выше направления возникли не более десятка лет назад, в настоящее время большинство крупных потребителей фотолитографических технологий проводят интенсивные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы для их скорейшего широкого использования в промышленности.

Фотолитографическое производство является сравнительно дорогим. Так, например, производство одного современного фотошаблона стоит около 1 миллиона долларов; время службы таких шаблонов в крупных фирмах США и Японии не превышает 1-2 недель. Поиск новых материалов и разработка новых технологий методом последовательного перебора является слишком затратным. В настоящее время большинство исследователей склоняются к все более широкому использованию методов математического моделирования фотолитографических процессов для прогнозирования наиболее перспективных методов исследования. Хотя, начиная с работ Дилла в 1975 году, в этом направлении проведен огромный объем научно-исследовательских работ, удовлетворительного по быстродействию и предсказательной силе математического обеспечения не имеется. Причиной тому является то, что в большинстве программ используются численные методы решения соответствующих кинетических уравнений. Последнее приводит к чрезвычайно громоздким и дорогим в стоимостном выражении расчетам. Выходом является формулирование упрощенных моделей, допускающих точное или приближенное функциональное решение.

Целью настоящего пособия является анализ состояния дел в области фотолитографии и фоторезистов, прежде всего с точки зрения перспектив их развития, а также разработки научных основ для создания новых технологии производства компонентов информационно-телекоммуникационных систем.

## Глава 2. ТРАДИЦИОННЫЕ ЛИТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Фотолитография – процесс формирования на поверхности подложки (или основания изделия) элементов приборов микроэлектроники с помощью чувствительных к высокоэнергетическому излучению (ультрафиолетовому свету, электронам, ионам, рентгеновским лучам) покрытий, способных воспроизводить заданное взаимное расположение и конфигурацию этих элементов.

Согласно данным Wu и Fickney затраты на фотолитографию составляют около 1/3 всех затрат на производство изделий электронной техники, - более, чем на какую-либо иную операцию. Уменьшение этих затрат – один из очень существенных рычагов уменьшения себестоимости продукции. Более того, именно прогресс в области фотолитографии позволяет формировать все более совершенные приборы, а также сократить затраты на тестирование получаемых приборов и их отбраковку (около 1/4 затрат) [4].

На рис. 2.1 показано схематическое изображение литографического процесса.

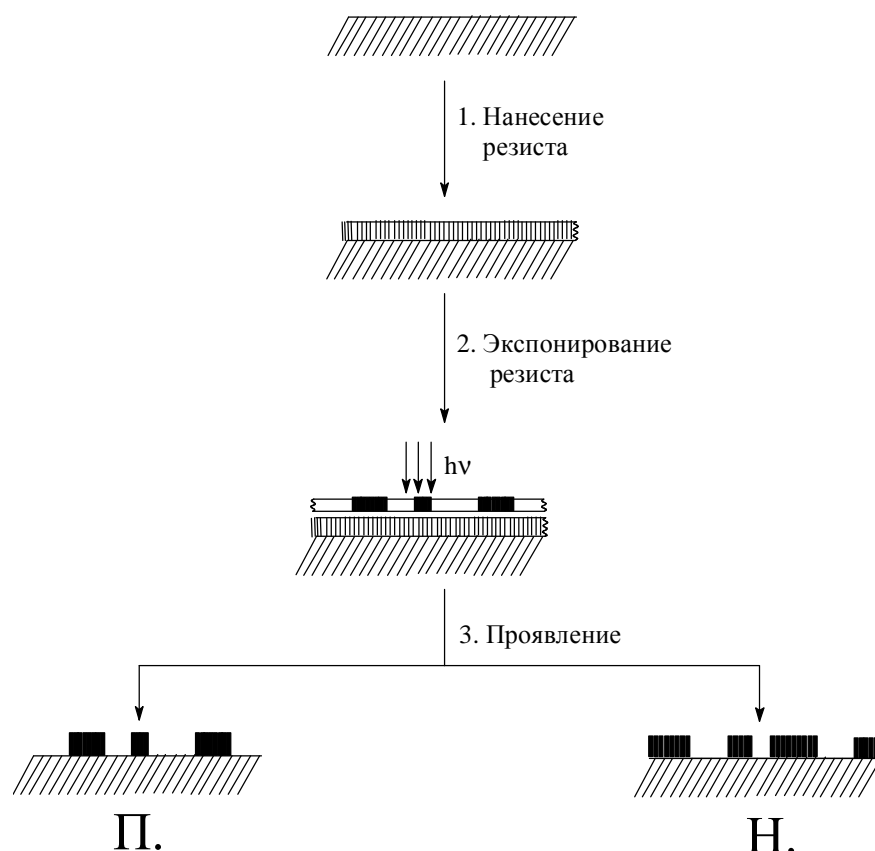


Рис. 2.1. Схематическое изображение типичного фотолитографического процесса: П. и Н. – позитивная и негативная резистная маска.

Типичный литографический процесс состоит из следующих обязательных стадий.

1. **Очистка поверхности подложки** и подготовка ее к проведению на ее поверхности получения резистного рельефа. Этот процесс в англоязычной литературе получил название прайминг (priming). В современном литографическом процессе этот этап состоит из механической (в том числе и ультразвуковой) обработки, химических обработок, удаляющих органические загрязнения, плазмохимического травления тонких слоев (если это допустимо для активных слоев), обработкой в парах гексаметилдисилазана.

2. **Нанесение слоя фоторезиста** на поверхность подложки и его сушка. Обычно эту операцию осуществляют при помощи нанесения капли фоторезиста на быстро вращающуюся подложку, закрепленную на роторе центрифуги. Если фотолитография проводится на подложках с развитой топологией, ее предварительно планаризуют (выравнивают), например, при помощи нанесения слоя легкоплавкого покрытия или полимеризованного в плазме мономера [7]. Иногда используют нанесение фоторезиста из его аэрозоля. Сушка необходима для удаления остатков растворителя. Правильный выбор ее режимов позволяет уменьшить дефектность слоя и улучшить воспроизводимость результатов фотолитографии.

3. **Избирательное экспонирование** фоторезиста УФ светом. Такую операцию можно осуществить облучением светочувствительного слоя через фотошаблон (контактная печать или печать с зазором).

4. **Пострадиационная термическая обработка** облученного резистного слоя. При такой обработке улучшаются функциональные характеристики резистных масок, прежде всего их контрастность при проявлении. Кроме того, правильно выбранный режим пострадиационной обработки позволяет "залечивать" дефекты фоторезистных масок за счет релаксации механических напряжений, возникающих за счет структурных перестроек фоторезистных слоев во время их экспонирования.

5. **Проявление** изображения в слое резиста (например, избирательное удаление экспонированных участков – в случае позитивно работающих или позитивных резистов или избирательное удаление неэкспонированных участков – в случае негативно работающих или негативных резистов) является центральной стадией фотолитографии. Оно чаще всего определяет функциональные характеристики резистных масок, а также технологические параметры фотолитографии. Следует отметить, что в последние годы наметилась тенденция отказа от стадий, связанных с обработками в жидкостях, прежде



всего, при удалении резистной маски, при селективном травлении активных слоев и на стадии проявления.

При проявлении используется разница в устойчивости экспонированных и неэкспонированных участков слоя фоторезиста по отношению к действию проявляющего химического вещества (агента) или физического воздействия (например, нагревания). Различаются два типа фоторезистов: если при проявлении экспонированные слои удаляются лучше, чем неэкспонированные, говорят о **позитивном фоторезисте**, в противном случае фоторезист является **негативным**.

6. **Термическая обработка** полученной резистной маски для улучшения ее эксплуатационных характеристик. Такая обработка повышает прежде всего резистные свойства фоторезиста, а также его дефектность.

Часто процесс фотолитографии дополняется двумя стадиями.

7. **Модификацией поверхностных слоев материала подложки** (вытравливание объемных структур, легирование материала подложки, нанесение на открытые участки подложки различных материалов и т.д.) через сформированные на ее поверхности резистные маски. Чаще всего в качестве такой операции выступает травление материала подложки в жидкостном травителе или в газовой плазме.

8. **Удаление резистной маски** с поверхности подложки (заготовки полупроводникового прибора). Ранее эту стадию проводили при помощи обработки резистной маски в сильных окислителях. Однако, в последние 20-30 лет практически все производители компонентов микроэлектроники перешли на использование травления в плазме ионизированного газа.

В зависимости от вида излучения, использованного для избирательного облучения резистной пленки, различают **фотолитографию, электронную, рентгеновскую и ионную литографии**. Дальнейшее изложение будет относиться главным образом к фотолитографии. Однако, здесь мы кратко охарактеризуем литографические процессы с использованием высокоэнергетических видов излучения.

Причиной разработки литографических процессов с использованием электронного, рентгеновского и ионного излучений служит **необходимость увеличения разрешающей способности процесса вплоть до получения элементов с субмикронными размерами менее 0.2 мкм**. Поскольку перечисленные выше виды излучения имеют меньшую, чем УФ свет длину волны, неточности при экспонировании ими чувствительных слоев за счет волновой природы излучения существенно меньше. Так, если получение элементов изображения с минимальными размерами 0.5 мкм и менее является в фотолитографии

искусством, требующим высокой культуры производства, при использовании электронного экспонирования – это «рутинная» операция. Насколько известно авторам, в настоящее время электронная литография осваивает размеры из интервала 0.04-0.08 мкм.

Хотя уровень разрешающей способности электронной литографии является впечатляющим, тем не менее, она обладает одним чрезвычайно серьезным недостатком – **низкой производительностью**. Наилучшее разрешение реализуется при избирательном сканировании электронным пучком материала резиста. Но процесс этот является очень медленным, а значит и малопродуктивным. Использование для ускорения экспонирования так называемого «векторного способа», т.е. набора изображения экспонированием широким (чаще всего – квадратным) пучком электронов приводит к большей производительности. Однако при этом возникают проблемы точного совмещения границ экспонированных участков. Сложность и стоимость электронных литографов такого типа являются чрезвычайно высокими. Тем не менее, в настоящее время векторный способ электронной литографии используется для производства прецизионных рентгеновских и фотошаблонов.

Рентгеновская литография обладает большей по сравнению с электронной литографией производительностью, но источники для получения мощных пучков рентгеновских лучей слишком сложны. Кроме того, использование их порождает проблемы, связанные с обеспечением мер радиационной безопасности для персонала, а также с получением рентгеновских шаблонов. Обычно в качестве их используются кремниевые или полиимидные основания с нанесенным на них прецизионным рисунком из золота, вольфрама или тантала. Но они слишком подвержены разрушению. Приходится обеспечивать так называемые ребра жесткости. Следующей серьезной проблемой, решение которой необходимо для экономически оправданного применения рентгеновского экспонирования в технологии изготовления изделий электронной техники, является слишком низкая чувствительность большинства органических материалов к рентгеновскому излучению. Повышают чувствительность за счет введения в состав рентгеновского резиста соединений, содержащих атомы тяжелых элементов. Последнее приводит к загрязнению материала подложки примесями атомов тяжелых металлов и неисправимому изменению ее электрофизических свойств.

Ионная литография появилась сравнительно недавно, но именно ей принадлежит рекорд по получению изделий с минимальными размерами элементов. Другим ее преимуществом является то, что внедрение ионов в состав резистного слоя значительно увеличивает стойкость его к действию кислородной плазмы или реактивного ионного

травления в кислороде. В этом случае проявлять изображение можно травлением в кислородной плазме. Однако, при явных преимуществах этой технологии, она имеет один решающий недостаток: интенсивность источников ионов с прецизионно сформированными пучками слишком мала. Применение для этой цели ускорителей - дорогое удовольствие.

По-видимому, наиболее оправданным в настоящее время является использование так называемой «гибридной» технологии экспонирования. В ней элементы с размерами до 1.5-2.0 мкм формируются методом фотолитографии, электронная и ионная литография используются для формирования элементов лишь с прецизионными размерами. Поскольку доля элементов с малыми размерами обычно невелика, время производства изделий с использованием гибридной технологии является приемлемым.

В заключение главы с кратким описанием стандартных способов фотолитографии остановимся еще на одном обстоятельстве, о котором редко говорят, особенно в научно-исследовательских лабораториях, но которое в значительной степени определяет результаты фотолитографии, особенно при получении микронных и субмикронных размеров. Речь идет о культуре производства и/или вакуумной гигиене.

Наиболее опасно присутствие в воздухе частиц размером *менее 0.5 мкм*, поскольку они могут долго находиться во взвешенном состоянии и оседать на подложки. Стандартом России установлено следующее разделение производственных помещений в зависимости от концентрации частиц размером менее 0.5 мкм в 1 л воздуха: 0.5, 35, 350, 1000, 3500, 10000 и 35000. В США приняты иные способы классификации "запыленности" рабочих помещений:

- комната класса 10 содержит в воздухе не более 300 частиц в 1 м<sup>3</sup> (диаметр частиц 0.5 мкм);
- комната класса 100 – не более 3600 частиц в 1 м<sup>3</sup> и т.д. В общем случае номер класса в американской классификации – это число частиц размером 0.5 мкм в 1 кубическом футе (1 фут ≈ 0.3048 м) (Федеральный стандарт 209B).

Фотолитографические операции проводят в "чистых комнатах", расположенных внутри рабочих помещений. Воздух, подаваемый в "чистые комнаты", тщательно фильтруют, пропуская через волокнистые фильтры с высокой производительностью. Работать в чистых комнатах можно только в специальной одежде, изготовленной из мало пылящих материалов, в перчатках. Комплект одежды закрепляется за каждым работающим персонально. При работе в "чистых комнатах" нельзя делать резких движений, разговаривать.

Альтернативой использования чрезвычайно дорогих "чистых комнат" является разработка методов фотолитографии, все стадии которой проводятся в вакууме или газовой фазе. В литературе такой метод литографии называют вакуумной фотолитографией.

# Глава 3. ФОТОРЕЗИСТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ РЕЗИСТНЫХ МАСОК

## 3.1. Общие принципы работы фоторезистов

Основными материалами для осуществления литографических процессов служат фоторезисты.

Фоторезистами называются химические вещества или их смеси, из которых формируются пленки, изменяющие под действием УФ света свои физико-химические свойства и предохраняющие защищаемую поверхность подложки от воздействия на ее материал агрессивных сред и физических объектов (например, плазмы, ионных потоков и т.п.).

Согласно этому определению наиболее важным функциональным свойством фоторезиста является его **чувствительность** к действию УФ света, иначе говоря - **светочувствительность**,  $S$ . По определению светочувствительность - *это величина, обратная дозе УФ света, поглощенной фоторезистом и достаточной для получения резистной маски при дальнейшем проявлении, иначе говоря, дозе, необходимой для перевода фоторезиста в нерастворимое (негативный резист) или растворимое (позитивный резист) состояние*. Она измеряется в  $[\text{см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] = [\text{см}^2 \cdot \text{дж}^{-1}]$ . По определению

$$S = \frac{1}{H} = \frac{1}{I \cdot t}. \quad (3.1)$$

Здесь  $H$  – экспозиция (или доза) облучения УФ светом,  $[\text{дж} \cdot \text{см}^{-2}]$ ,  $I$  – интенсивность,  $[\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}]$ ,  $t$  – длительность облучения  $[\text{с}]$ .

Приведенное выше определение светочувствительности не является однозначным. Чтобы разобраться в сути этой неоднозначности, рассмотрим зависимость толщины участков фоторезиста, экспонированных различными дозами УФ света и проявленных обработкой в проявителе. Для определенности рассмотрим случай негативного фоторезиста (Рис. 3.1).

Кривую, изображенную на рис.2.1, можно охарактеризовать при помощи следующих значений доз:  $H_{\text{пор.}}$ ,  $H_{0.5}$  и  $H_{1.0}$ . Здесь  $H_{\text{пор.}}$  – экспозиция, соответствующая началу формирования резистного рельефа и называемая **пороговой экспозицией или пороговой дозой**.  $H_{0.5}$  – Экспозиция, необходимая для формирования рельефов с толщиной, равной

половине толщины исходной пленки резиста.  $H_{1.0}$  – доза экспонирования, необходимая для воспроизведения толщины исходной пленки фоторезиста полностью. При сравнении светочувствительностей различных фоторезистов всегда необходимо конкретизировать, какое значение  $H$  использовалось.

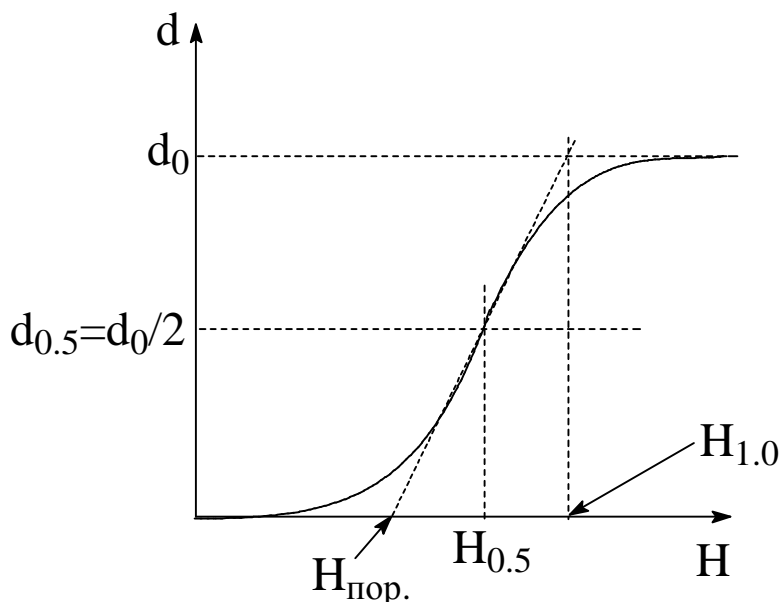


Рис. 3.1. Зависимость толщины участков негативного фоторезиста, экспонированного различными дозами (экспозициями) УФ света и проявленного обработкой в органическом растворителе.

Фоторезист содержит светочувствительное вещество, поглощающее УФ свет с длинами волн из определенного интервала. Определить этот интервал можно, исходя из спектров поглощения фоторезиста. Областью поглощения резиста является область длин волн, когда оптическая плотность резистивной пленки не менее 0.2. Указанная область называется областью спектральной чувствительности фоторезиста.

Естественно, что в зависимости от длины волны фоторезист будет поглощать свет по-разному. Различаться будут и дозы экспонирования, необходимые для формирования на стадии проявления пленки, толщина которой составляет некоторую долю от исходной.

Принимая сказанное выше во внимание, мы приходим к следующим выводам:

- (1) светочувствительность фоторезиста зависит от длины волны экспонирующего его УФ света;
- (2) на величину измеряемой светочувствительности может оказывать влияние спектральный состав актиничного УФ света.

Часто вводят также понятие о **спектральной светочувствительности фоторезиста**, как о величине светочувствительности, определенной для воздействия света с

определенной длиной волны. Кроме того, иногда говорят также об **интегральной светочувствительности фоторезиста**. Она определяется как светочувствительность фоторезиста при воздействии света всех длин волн, поглощаемых фоторезистов.

Следующим важным свойством резистов является их **разрешающая способность**. Ее определяют как *способность резиста к созданию резистной маски с заданными минимальными размерами элементов*. Часто разрешающая способность задается как *число линий равной ширины, разделенных промежутками такой же ширины и уместяющихся в 1 мм*.

Следует различать *разрешающую способность фоторезиста* и *разрешающую способность процесса литографии* с его использованием. На практике необходимо ориентироваться на разрешающую способность фотолитографического процесса.

Величиной, тесно связанной с разрешающей способностью, является контраст фоторезиста,  $\gamma$ . Контраст можно назвать мерой разрешающей способности фоторезиста.

Для того, чтобы обеспечить высокую разрешающую способность, фоторезист должен иметь большую величину контраста, такую, чтобы отраженный от подложки или появившийся благодаря диффракционным эффектам свет не влиял на формирование фоторезистной маски. От контраста зависит прежде всего профиль формируемой фоторезистной маски; в меньшей степени от него зависят размеры критических элементов сформированных фоторезистных масок [13]. Контраст определяют из характеристических кривых (см. рис. 3.1). Теоретически определенная величина контраста равна [5]

$$g = \left| \log \left( \frac{H_{\min}}{H_{\max}} \right) \right|^{-1}. \quad (3.2)$$

Здесь  $H_{\min}$  и  $H_{\max}$  – дозы УФ облучения, соответствующие полному удалению фоторезиста и образованию областей с максимальной толщиной.

Фоторезисты часто применяют для травления подложки через сформированную из них фоторезистную маску. Поскольку в состав большинства травителей входят кислоты, то одним из важнейших свойств резистной маски является ее **кислотостойкость**. Ее определяют, как *способность резистной маски защищать поверхность подложки от воздействия кислотного травителя*. Величиной кислотостойкости является *время, в течение которого фоторезист выдерживает действие травителя до начала появления таких дефектов, как частичное разрушение, отслаивание от подложки, локальное точечное расстраивание фоторезистного слоя или подтравливание его на границе с подложкой*.

Стойкость фоторезиста к химическим воздействиям зависит не только от состава, но и толщины и состояния резистной маски. **Стойкость фоторезиста к травлению** оценивают при помощи фактора травления

$$K = h / x . \quad (3.3)$$

Здесь  $h$  – глубина травления;  $x$  – боковое расстворивание. Чем меньше **боковое расстворивание** при заданной глубине травления, тем выше кислотостойкость фоторезиста. Боковой подтравливание часто характеризуют **клином** травления.

В связи с использованием в последнее время методов сухого газофазного травления материала подложки среди характеристик фоторезиста все чаще называют **плазмостойкость** или стойкость к воздействию газовой плазмы. Поскольку имеется несколько альтернативных составов плазмообразующих газов для травления для того или иного материала микроэлектроники, необходимо конкретизировать, стойкость по отношению к какой плазме рассматривается. Если речь идет о травлении во фторсодержащих плазмах, то для характеристики плазмостойкости обычно используют относительную скорость травления материала фоторезиста по отношению к скорости травления двуокиси кремния,  $\text{SiO}_2$ . Если речь идет о травлении полимерных слоев, то в качестве меры плазмостойкости чаще всего используют отношение скорости травления материала к скорости травления полистирола в кислород содержащих плазмах.

Следующим важным свойством резиста является его **адгезия**. В приложении к фотолитографии, адгезия – *это способность слоя фоторезиста препятствовать проникновению травителя к подложке по периметру создаваемой резистной маски. Адгезию фоторезистного слоя определяют как время отрыва слоя фоторезиста заданных размеров от подложки в ламинарном потоке растворителя. Адгезия считается удовлетворительной, если слой резиста  $20 \times 20 \text{ мкм}^2$  отрывается за 20 мин.*

И, наконец, чрезвычайно важным свойством фоторезиста служит **дефектность** сформированной из него резистной маски. Под дефектностью понимается количество микроскопических дефектов пленки, проявляющих себя на последующих стадиях технологических стадиях обработки подложек через резистную маску. Обычно дефектность выражают в  $[\text{см}^{-2}]$ .

Выше приведены некоторые из наиболее общих свойств фоторезистов. Использование фоторезистов в конкретных технологических процессах налагает на них дополнительные требования. Представляется чрезвычайно важным подчеркнуть, что **подбор фоторезиста**



**должен производиться непосредственно под конкретную технологию.** Для этого необходимо выбрать определенные физико-химические характеристики фоторезистов, так называемые критические характеристики, знание которых позволит с большой степенью вероятности определить возможность и эффективность использования фоторезиста и/или фотолитографического процесса в разрабатываемой технологии.

Хотелось бы остановиться на еще одном свойстве фоторезиста и процесса фотолитографии, о котором сравнительно редко упоминают, но которое чрезвычайно важно для успешного и устойчивого функционирования технологического процесса. Это – так называемая **технологическая широта процесса или фоторезиста.** Этим словом обозначается величина интервала отклонения того или иного свойства фоторезиста или фотолитографического процесса от оптимального значения, при котором процесс еще приводит к получению изделий удовлетворительного качества. Чем больше технологическая ширина по параметрам процесса или материала, тем устойчивее и стабильнее производственный процесс и более предсказуемы его результаты.

В заключение хотелось бы отметить, что для успешной работы с тем или иным фоторезистом и эффективного применения какого-либо литографического процесса в технологии изготовления изделий микроэлектроники необходимо, прежде всего, иметь представление о физико-химических механизмах процессов, протекающих на каждой из стадий фотолитографического процесса. Именно эти знания должны служить научной основой разработки и поддержания в рабочем состоянии фотолитографических процессов и фоторезистов.

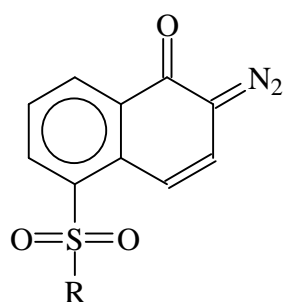
Далее в этой главе мы остановимся на свойствах фоторезистов с химическим проявлением, которые в современной технологии микроэлектроники применяются наиболее часто. Речь идет о позитивных фоторезистах на основе светочувствительного вещества, являющимся замещенным *орто*-нафтохинондиазидом, и фенолформальдегидной смолы, а также негативных фоторезистах на основе системы полимер-ароматический диазид и фотополимеризующихся композициях.

### **3.2. Позитивные фоторезисты**

Фоторезисты на основе системы *орто*-нафтохинондиазид-новолачные смолы (НХД/НС) являются "рабочей лошадкой" в микроэлектронной промышленности в течение более, чем 40 лет и наиболее распространены в настоящее время [3,4]. Их можно использовать для экспонирования УФ светом с различными длинами волн, например, соответствующих I- (365 нм) и G- (436 нм) линиям ртутно-кварцевых ламп и даже сетом с длиной волны 248

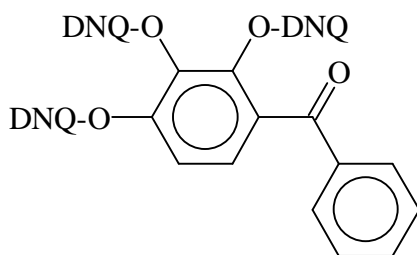
нм. Несмотря на то, что из соображений повышения эффективности производства при экспонировании излучением 248 нм чаще всего используют фоторезисты с химическим усилением, фоторезистная система НХД/НС продолжает использоваться. Современный уровень развития микроэлектронной промышленности позволяет использовать фоторезисты на основе системы НХД/НС для получения резистных масок с минимальными размерами элементов вплоть до 0.25 мкм [3]. Кроме того, фоторезисты этого класса используются в технологии толстых пленок для получения магнитных головок, имеющих малые размеры, микропереключателей, планарных микромоторов, микроиндуктивных элементов, планарных СВЧ-устройств и т.п.

Фоторезисты на основе системы НХД/НС обычно содержат в своем составе *орто*-нафтохинондиазидное (2-диазо-1(2H)-нафталенон-5-сульфонатное) производное и новолачный полимер, растворенные в подходящем растворителе (диглиме, реже – диоксане). Фоторезистные пленки наносятся центрифугированием (помещением капли фоторезиста на подложку, закрепленную на вращающемся с большой скоростью роторе центрифуги). Полимерная основа фоторезиста – новолачная смола придает ему такие важные свойства, как хорошее пленкообразование, отличную адгезию, удовлетворительную стойкость к действию кислородной плазмы.



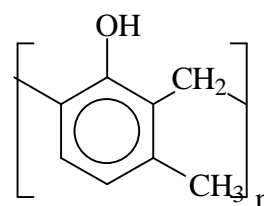
**НХД или DNQ**

*орто*-нафтохинондиазидное (2-диазо-1(2H)-нафталенон-5-сульфонатное) производное (DNQ). Здесь R – заместитель.



**DNQ-best**

наиболее часто используемое НХД-производное для придания чувствительности к УФ свету



**НС**

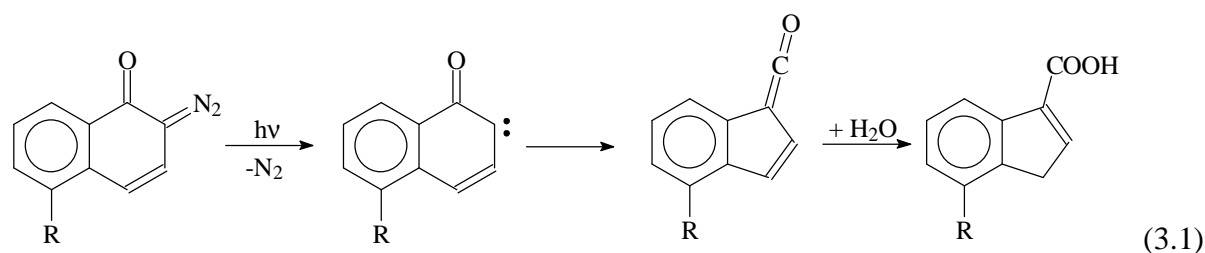
наиболее часто используемая новолачная смола (НС) в производстве фоторезистов

В промышленных фоторезистах НС представляют из себя сложные смеси *мета*- и *пара*-крезольных олигомеров с молекулярной массой 960-2400. Обычно в них содержится 5-15 вес. % НХД [8].

Чистая НС хорошо растворяется в водных растворах щелочи. Добавление НХД к новолачной смоле приводит к существенному уменьшению скорости растворения

полимера в водном растворе щелочи по сравнению с растворимостью чистой НС. Разница в скоростях растворения может достигать нескольких десятичных порядков [4,8]. Одной из причин столь грандиозных изменений является гидрофобный характер НХД-фрагмента. В качестве другой причины можно отметить то, что НХД-фрагменты способны образовывать и образуют водородные связи между атомами азота диазидного остатка и атомами водорода в гидроксильных группах молекул новолачных смол [9,10]. Хотя энергии водородных связей невелики и составляют всего лишь 10-12 ккал/моль, они достаточны, чтобы ингибировать проникновение молекул воды в пленку фоторезиста. Водородные связи между НХД и новолачными макромолекулами образуют физические сшивки [9,10]. Важность образования водородных связей для формирования фоторезистного рельефа подтверждается тем, что только использование светочувствительных веществ, в состав которых входит не менее двух НХД-групп, приводит к успешному образованию резистных масок. Лишь использование полизамещенных соединений, типа **DNQ-best**, приводит к полному ингибированию растворения фоторезиста в необлученном состоянии [8].

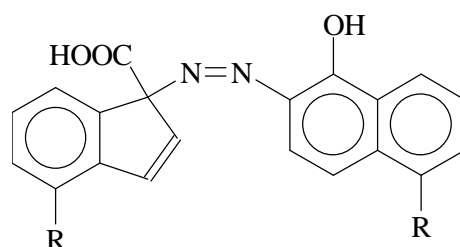
Механизм получения рельефных изображений можно представить следующим образом. В необлученном фоторезисте образуются межмолекулярные водородные связи между молекулами новолака и **DNQ-best**, причем одна молекула **DNQ-best** может образовать водородные связи с двумя различными макромолекулами. Образование водородных связей уменьшает свободный объем системы НХД-НС до величины меньшей, чем необходима для эффективной диффузии молекул воды вглубь полимерной пленки, благодаря чему растворимость фоторезиста сильно уменьшается. Облучение УФ светом приводит к разложению НХД групп. Схема процесса показана ниже [4,8].



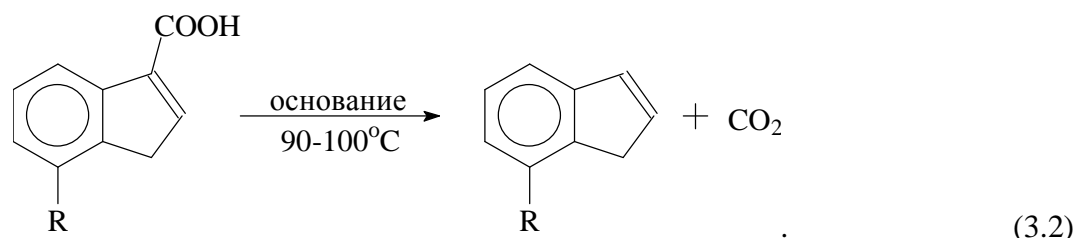
Фотохимическое разложение НХД приводит к карбену и молекулярному азоту. Затем карбен перегруппировывается в кетен. Кетен является чрезвычайно реакционноспособной частицей и взаимодействует со следами воды с образованием инден-карбоновой кислоты. Инден-карбоновая кислота в отличие от НХД является гидрофильной. Разложение НХД приводит также к разрушению водородных связей между НХД и макромолекулами

новолака. кроме того, выделяется газообразный азот, который в толще фоторезиста образует микроканалы. Все это способствует проникновению молекул воды в экспонированные области фоторезиста. Именно такое изменение в скорости растворения фоторезиста ответственно за образование позитивного рельефа на позитивных фоторезистах, состоящих из НХД производных и новолачных смол. В настоящее время наиболее используемым проявителем является 0.26 н. водный раствор тераметиламмоний гидроксида [8].

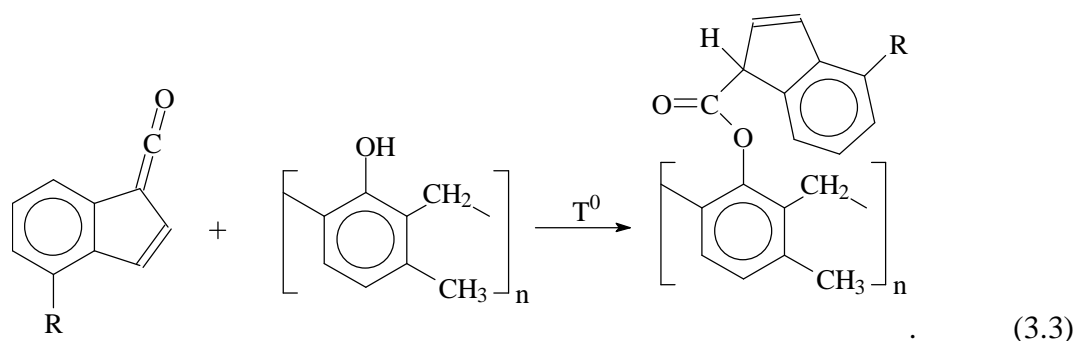
Кетен может реагировать не только с водой, но и принимать участие в реакции межмолекулярной димеризации с непрореагировавшими НХД группами, декарбоксилирования и декарбонилирования. В частности присоединение кетена к НХД группе или инденкарбоновой кислоте приводит к красителю.



Присутствие оснований в фоторезисте вызывает декарбоксилирование инденкарбоновой кислоты. Иногда такая реакция используется для получения негативной резистной маски на фоторезистах НХД-НС [4]. В качестве модификаторов типа изображения могут выступать имидазол, триэтаноламин и т.п.



Кетен может также реагировать с макромолекулами новолачных смол, если вода в новолачном полимере совсем не содержится. Эта реакция приведет к образованию сшивок новолачных макромолекул.



Позитивные фоторезисты на основе новолачных смол и очувствителя орто-нафтохинондиазидного типа интенсивно применялись, применяются в настоящее время и будут еще сравнительно долго применяться в фотолитографии для получения фоторезистных масок с элементами, имеющими размеры 0.25-1.5 мкм. Ниже приведены характеристики наиболее используемых позитивных резистов этого типа и технология их использования.

Наиболее часто в настоящее время используются фоторезисты серии MICROPOSIT<sup>®</sup> S1800<sup>®</sup>. Получаемые из них пленки характеризуются (1) отсутствием механических напряжений; (2) отличной адгезией; (3) прекрасной однородностью пленки. Эти фоторезисты оптимизированы для экспонирования излучением G-линии ртутной лампы (436 нм). Они хорошо зарекомендовали себя при экспонировании излучением с широким спектром. Для проявления резистной маски рекомендуется пользоваться проявителем MICROPOSIT<sup>®</sup> MF<sup>®</sup>-319, не содержащим ионов металла. Хорошие результаты получаются также при использовании 0.26 н. водного раствора тетраметиламмоний гидроксида, буферных растворов с pH 8-9, 3-4 % водных растворов тринатрийфосфата. Резистная маска удаляется без остатка при использовании стандартных растворов для удаления (MICROPOSIT REMOVER). В таблице 3. приведены основные характеристики стандартного процесса получения фоторезистных масок, представляющих из себя линии шириной 0.48 мкм с расстоянием между ними 0.48 мкм.

Таблица 3.1.

Стандартный процесс для получения резистных масок с высоким разрешением.

Операция/ Условие	Особенности осуществления операции/Условия
подложка	поликремний
нанесение фоторезиста	<p>(1) Перед нанесением подложка обрабатывается гексаметилдисилазаном</p> <p>(2) Фоторезист наносится на подложку, расположенную на роторе центрифуги, вращающейся со скоростями из интервала 3500-5500 об/мин. В этом случае покрытия имеют максимальную однородность.</p> <p>(3) Зависимость показателя преломления (n) от длины волны (λ) имеет следующий вид:</p> $n = 1.5935 + 1.8854e^4/\lambda^2 + 4.1211e^6/\lambda^4,$ <p>где λ выражена в нм. (Эта формула необходима для определения толщины слоя фоторезиста эллипсометрическим</p>

	методом).
Операция/ Условие	Особенности осуществления операции/Условия
фоторезист	MICROPOSIT <sup>®</sup> S1813 <sup>®</sup> PHOTORESIST
толщина фоторезиста	1.23 мкм
сушка	на "горячей плите" при 115°C в течение 60 с
экспонирование	установка Nikon 1505 G6E, экспонирование излучением G-линии при 0.54 NA с дозой 150 мДж см <sup>-2</sup>
проявление	проявитель MICROPOSIT <sup>®</sup> MF <sup>®</sup> -321 в течение 15-50 с

В таблице 3.2 приведены параметры Дилла А и В, знание которых необходимо для определения распределения интенсивности в слое фоторезиста при экспонировании.

Таблица 3.2.

Параметры Дилла для фоторезистов серии S1800

	Длина волны 365 нм		Длина волны 436 нм	
	А, мкм <sup>-1</sup>	В, мкм <sup>-1</sup>	А, мкм <sup>-1</sup>	В, мкм <sup>-1</sup>
S1813	1.07	0.31	0.61	0.08
S1813 D1	1.05	0.34	0.58	0.26
S1813 J2	1.07	0.49	0.59	0.61
S1813 J1	1.06	0.42	0.57	0.37

Анализ научной и научно-технической литературы показывает, что наиболее перспективными направлениями исследовательских и опытно-конструкторских работ в области фоторезистов на основе системы НХД – НС являются перечисленные ниже.

- (1) Разработка фоторезистов и технологий их использования с высоким контрастом.
- (2) Получение негативных фоторезистных изображений на позитивных фоторезистах.
- (3) Увеличение чувствительности фоторезистов.
- (4) Улучшение устойчивости позитивных резистов при хранении.
- (5) Улучшение адгезии позитивных фоторезистов к двуокиси кремния и материалам на ее основе.

### 3.1.2. Негативные фоторезисты

В таблице 3. приведены свойства, изменение которых при экспонирование приводит к получению фоторезистных масок негативного типа.

Таблица 3.

#### Негативные фоторезисты

№	Изменяемое свойство	Фотохимический механизм	Состав
1.	Скорость растворения	Увеличение молекулярной массы за счет межмолекулярного сшивания фотохимич. генерированными низкомолекулярными бифункциональ-ными частицами.	Композиции, состоящие из матричного полимера и ароматического диазида.
2.	Скорость растворения	Увеличение ММ за счет межмолекулярного сшивания фотохимич. активированных боковых функциональных групп в макромолекулах.	Составы на основе поливинилциннамата и аналогичных полимеров.
3.	Скорость растворения скорость ПХТ в O <sub>2</sub> -плазме Липкость	Образование макромолекул за счет фотохимической полимеризации мономеров.	Композиции, состоящие из мономера и фотоинициатора, иногда содержащие связующий полимер.
4.	Скорость растворения Скорость плазмохимического травления в кислородной плазме	Изменение свойств матричного полимера за счет фотохимической модификации.	Композиции, включающие полимерное связующее, фотоинициатор и виниловый мономер, например, N-винилкарбазол.

№	Изменяемое свойство	Фотохимический механизм	Состав
5.	Скорость реактивного ионного травления в кислородной плазме	Образование на поверхности полимера слоя из металла или кремнийсодержащего мономера под действием фотохимически генерированных радикалов или ионов.	Двухслойные системы, нижний слой которых содержит полимер и фотоинициатор, а верхний слой является металлсодержащим мономером.
6.	Скорость растворения и/или плазмохимического травления	Образование нерастворимого металла за счет разложения неорганического или металлоорганического соединения.	Желатин и галоген-серебряная эмульсия.
7.	Скорость растворения и/или скорость плазмохимического травления	Уменьшение растворимости за счет фотохимически индуцированной диффузии атомов металла.	Халькогенидные стекла с примесью атомов серебра.

Наибольшее распространение в промышленности получили негативные резисты, образование резистного изображения в которых основано на (1) сшивании макромолекул низкомолекулярными фоточувствительными бифункциональными соединениями; (2) фотополимеризации; (3) вызванной фотохимически диффузией атомов металла в халькогенидные стекла.

Негативные фоторезисты обладают по сравнению с позитивными фоторезистами рядом преимуществ. Среди них следует отметить следующие:

1. Большую технологическую широту, т.е. широкий выбор технологических параметров, при которых получается резистные маски хорошего качества.
2. Нечувствительность к перепроявлению.
3. Хорошая адгезия и стойкость к жидкостному травлению.



4. Способность к "самокоррекции", т.е. намеры неэкспонированных участков можно подкорректировать в требуемом направлении за счет подтравливания при последующем изотропном жидкостном травлении.

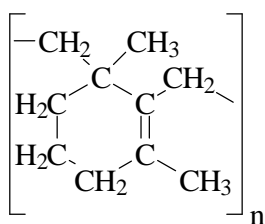
5. Широкий выбор компонентов фоторезистных композиций и составов проявителей.

Наиболее серьезными их недостатками является следующие. (1) Разрешающая способность ограничена толщиной фоторезистной пленки. Существует эмпирическое правило, согласно которому типичные критические размеры получаемых фотолитографическим методом элементов будут не менее утроенной толщины фоторезистного слоя. (2) Кислород очень сильно ингибирует процесс образования резистных масок из негативных резистов. (3) Негативные резисты очень трудно использовать для "взрывной фотолитографии".

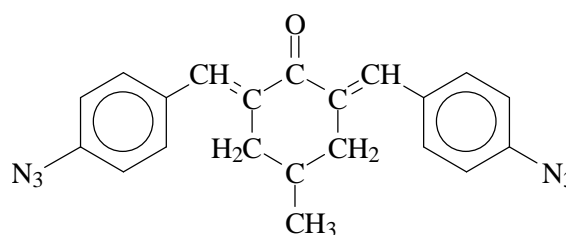
Механизмом получения резистного изображения в негативных фоторезистах на основе системы полимер – органический азид является фотосшивание макромолекул диазидами и подобными им соединениями.

### 3.1.2.1. Система полимер-ароматический диазид

В состав наиболее широко распространенных негативных резистов входит органический полимер и ароматические диазиды. В 1970-1980-х годах наиболее известным составом негативного фоторезиста была смесь циклизованного натурального каучука с 2,6-ди(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексаноном в органическом растворителе [11]. В США они выпускались под маркой RTFR, в СССР – ФН-11.

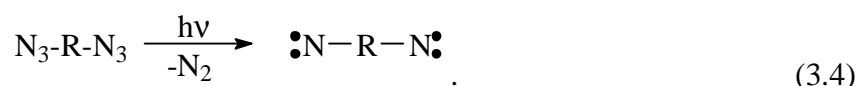


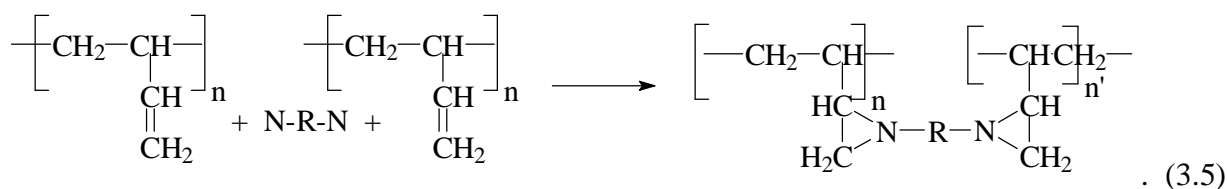
циклизованный натуральный каучук



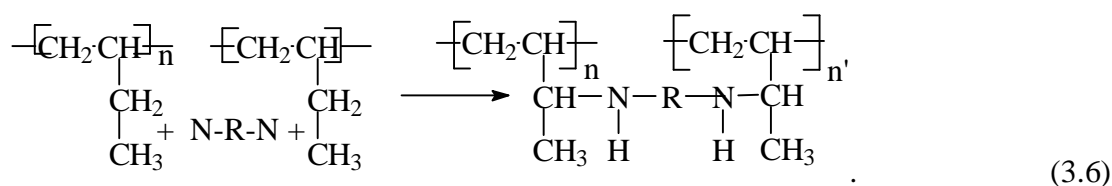
2,6-ди(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанон

Механизм реакций, приводящих к формированию резистных рельефов в таких резистах, может быть представлен при помощи следующей схемы.



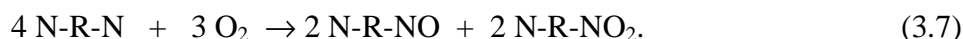


Под действием света диазид выделяет молекулу азота и превращается в нитрен. Нитрен присоединяется к двойной связи полимера с образованием "диазиридиновых мостиков" или сшивок. Если в полимере двойных связей нет, то динитрен будет внедряться в С-Н связи.



Чтобы полимер стал нерастворимым, необходимо образование 2 сшивок на одну молекулу. Квантовый выход распада ароматического диазида равен примерно 0.5, следовательно, критическая доза фотохимического придания полимеру нерастворимости должна быть 50 мДж см<sup>2</sup>.

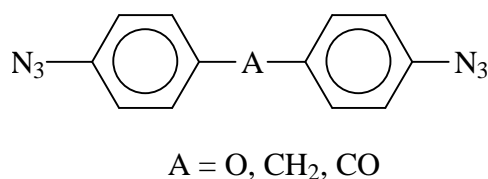
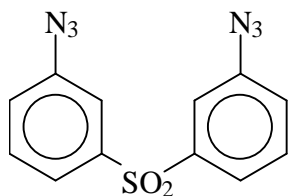
Кислород обычно ингибирует образование сшивок, улавливая молекулы нитренов и превращая их в нитрозо- и нитросоединения [4,12].



Реакция 3.7 отражает *брутто*-процесс, более подробный механизм включает несколько стадий, в том числе и образование нитрозооксидов [12].

Фоторезисты с использованием циклизованного натурального каучука в качестве полимерной основы и ароматического диазида в качестве фотоинициатора, подвержены сильному набуханию при проявлении и имеют очень низкий контраст ( $\gamma = 0$ ). Для преодоления этих недостатков используются фенол- и крезолформальдегидные смолы в качестве полимерной основы и "белые азиды" (т.е. диазиды, поглощающие более коротковолновый, по сравнению с обычно применяемыми, УФ свет).

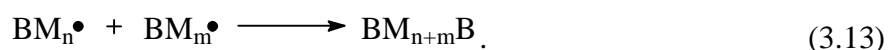
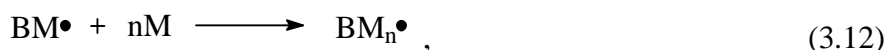
Диазиды поглощающие коротковолновый УФ свет ("белые азиды")





В качестве вещества Н-В может выступать как специально введенный в фотополимеризующую систему соинициатор (молекула, легко отдающая атом водорода, например, N-замещенные третичные амины), так и молекулы растворителя, если они способны быть донорами атомов водорода. Иногда в качестве доноров атомов водорода выступает макромолекула полимерного связующего. Согласно реакциям 3.9 и 3.10 реагируют некоторые карбонилсодержащие соединения, нитросоединения и т.п.

Таким образом, в первом случае центрами, инициирующими полимеризацию, являются продукты диссоциации непосредственно фотохимического инициатора. Во втором случае, инициируют реакцию полимеризации радикальные центры, возникшие благодаря взаимодействию молекулы инициатора в триплетном состоянии с молекулой, являющейся донором атомов водорода. Реакция полимеризация протекает по стандартной схеме.



Фотополимеризующиеся композиции можно использовать как жидкости, наносимые на субстрат, так и как твердые фоторезистные пленки (так называемые сухие пленочные фоторезисты). В последнем случае фоторезист представляет из себя трехслойный "пирог", у которого верхний слой является полиэтилентерефталатом, средний слой – фотополимеризуемой композицией, нижний слой – полиэтилен. Перед экспонированием нижний слой удаляется, и двухслойный композит накатывается (обычно в горячем состоянии) на подложку. Затем полученная заготовка нагревается для отжига полимера, устранения внутренних напряжений и увеличения адгезии фоторезиста к субстрату. Избирательное облучение фоторезистной пленки через верхний слой полиэтилентерефталата приводит к полимеризации верхнего слоя в облученных участках фоторезиста. После экспонирования верхняя защитная пленка удаляется (механически), а оставшаяся подложка с избирательно экспонированной фотополимеризующейся пленкой проявляется погружением в проявляющий раствор (трихлорэтилен или подобный ему растворитель).

Среди наиболее важных преимуществ сухих пленочных фоторезистов следует отметить такие, как (1) легкость нанесения на подложку; (2) удобство в проведении процесса фотолитографии; (3) стабильность процесса; (4) нечувствительность к

кислороду. Они находят свое применение в качестве средств получения компонентов микроэлектронных устройств с небольшим разрешением.

### 3.1.2.3. Халькогенидные стекла

Неорганические вещества могут выступать в качестве нового класса многообещающих фоторезистных материалов негативного типа [16-18].

Такие материалы состоят из нижнего слоя, изготовленного из халькогенидных стекол, таких как  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ , Ge-Se и др., а тонкий верхний слой представляет собой серебро или его галогенид ( $AgCl$ ).

УФ свет высвобождает атомы серебра и делает возможной их диффузию вглубь слоя халькогенида (например,  $As_2S_3$ ) на глубину до 10 нм, образуя слои, стойкие к последующему травлению в специальных растворах или в газовой плазме. Это явление называется "фотохимическим допированием". Поглощение УФ света ограничено лишь тонким слоем, что способствует получению резистных масок с высоким разрешением.

К сожалению, чувствительность таких резистов к УФ свету очень мала, особенно при использовании жидкостного проявления. Ее можно увеличить чрезвычайно сильно (вплоть до  $50 \text{ мДж/см}^2$ ), если в качестве проявляющей стадии использовать травление во фторсодержащих плазмах. Например, композиция Ge-Se, нанесенная вакуумным испарением в вакууме и допированная серебром обладает чувствительностью к свету из интервала 200-450 нм. При экспонировании УФ светом в результате фотохимически инициированной диффузии и последующей реакции образуется  $Ag_2Se$ . После удаления избыточного количества серебра скрытое изображение можно проявить травлением в плазме гексафторида серы или фреона.

Неорганические фоторезисты обладают рядом преимуществ.

(1) Они обладают очень высоким контрастом (до 8), благодаря тому, что в фоторезистах этого класса наблюдается эффект усиления контраста [4, 17, 18].

(2) Они обладают очень сильным поглощением даже в случае очень тонких пленок. Это дает возможность использовать их в качестве материала тонкого верхнего слоя в двухслойных резистных системах.

(3) Рельефные маски из фоторезистов на основе допированных халькогенидных пленок обладают очень высокой стойкостью в кислородной плазме. Это также способствует использованию слоев серебро/халькогенид в качестве верхнего слоя двухслойных фоторезистных систем, обладающих высоким разрешением и аспектным соотношением. В

качестве нижнего слоя таких фоторезистов чаще всего используют такие полимеры, как полиимиды.

Кратко остановимся на эффекте увеличения контраста, вызванном диффузией атомов серебра *вдоль* резистного слоя в экспонированные участки слоя фоторезиста. Это обусловлено разностью химических потенциалов экспонированного и неэкспонированного участков слоя. Указанная диффузия атомов серебра компенсирует влияние дифракционных эффектов. Благодаря такой диффузии разрешение можно существенно улучшить

### **3.2. Улучшение функциональных характеристик резистных масок за счет изменения состава фоторезиста и оптимизации технологических регламентов фотолитографических процессов**

Фоторезисты должны обладать набором достаточно противоречивых свойств. Часто они не могут быть совмещены в рамках одного состава. Наибольший конфликт возникает между необходимостью одновременного обеспечения высокой чувствительности к действию УФ света и плазмостойкости. Несмотря на большие усилия, которые были предприняты в этом направлении, конфликт не был разрешен. Для его разрешения необходимо разделить по времени выполнения процесс изготовления фоторезистной маски и придания ей необходимых функциональных свойств. Одним из способов является модификация фоторезистной маски перед проведением травления.

В настоящее время чрезвычайно актуальным является повышение стойкости резистных масок к плазмохимическому травлению. В научной и патентной литературе описано несколько методов решения этой задачи. К наиболее часто применяемым относятся:

- (1) модификация химического состава фоторезиста;
- (2) создание многослойных структур;
- (3) модификация фоторезиста после экспонирования, но до проявления в нем резистной маски;
- (4) модификация свойств уже сформированной резистной маски за счет физических и химических воздействий.

Вследствие большой важности методов получения плазмостойких резистных масок за счет фотолитографии с формированием изображения в тонком верхнем слое фоторезиста, их описание будет проведено отдельно.

Известно большое число методов увеличения устойчивости резистных масок к ПХТ за счет модификации их свойств. Они могут быть как физическими, так и химическими.

### 3.2.1. Физические методы

Стойкость к действию плазмы увеличивается как при физических, так и при химических воздействиях на нее. В основе физических методов лежит воздействие высокой температуры, облучения УФ светом, электронами и ионами. В основе химических методов лежит увеличение плазмостойкости при обработке фоторезистных масок в химических реагентах.

Стойкость к плазмохимическому травлению верхнего слоя фоторезиста увеличивается [19-21] при облучении его большой дозой электронно-лучевого излучения.

Резистную маску можно облучать однородным электронным пучком. Однако такая обработка вызывает избыточную усадку фоторезистного слоя.

В методе неоднородного облучения используется неоднородный по толщине резистной маски электронный пучок [19]. Формируя его таким образом, чтобы максимальное количество электронов поглощалось в поверхностном слое маски (около 1/3 толщины), а в объеме поглощалось меньшее его количество, на поверхности образуется сетка с большей плотностью сшивок, что приводит к задубливанию материала фоторезиста. Сильно сшитая поверхностная пленка предохраняет резистную маску от искажения во время ее плазмохимического травления. Доза облучения изменяется от 5 до 50000 мкКл/см<sup>2</sup>. Неоднородное облучение приводит к увеличению плазмостойкости фоторезистной маски без ее усадки.

Типичный пример использования электронного экспонирования описан в [19]. Маска из фоторезиста на основе новолачной смолы и *орто*-нафтохинондиазида облучалась электронным пучком. Параметры экспонирования регулировались ускоряющим напряжением при формировании пучка. Резистная маска сначала облучалась на глубину, составляющую 10 % от толщины пленки, затем – на глубину 25 %, затем – 50 % [19]. Дополнительные экспозиции были меньше, чем первая.

Методом устранения течения или искажения рисунка при высокой температуре, возникающей при плазмохимическом травлении фоторезистной маски, является также ее облучение УФ светом [22]. Во время облучения температура должна быть достаточной для полимеризации, но ниже температуры течения материала маски. Фотохимическая стабилизация обусловлена фотохимическим сшиванием. Хотя такая обработка и приводит к положительному эффекту, ее сопровождает усадка, которую необходимо устранить.

Резистную маску подвергают воздействию УФ излучения в отсутствие кислорода или следов влаги, а температуру предварительного нагрева подложки устанавливают выше температуры стеклования полимера [23]. В процессе обработки температуру постепенно повышают [24,25].

В настоящее время хорошо установленным фактом является увеличение плазмостойкости органических полимеров и неорганических материалов при облучении ионами [26]. Интересным решением является использование тонкого слоя из кремния (0.06 мкм) в качестве рельефообразующего материала [26]. При облучении его сфокусированным ионным пучком ( $Ga^+$  с энергией 100 кэВ при дозе более 0.76 мкКл/см на длине линии сканирования) его плазмостойкость возрастает настолько, что становится возможным перенос изображения в пленку из AZ 1350j толщиной 1.3 мкм. Описанный способ позволяет получать изображение с минимальными размерами около 0.1 мкм.

### **3.2.2. Химические методы**

Плазмостойкость резистной маски, полученной из полимера, в состав которого входят эпоксидные группы, увеличивается [27], при выдерживании ее при 15-30°C в растворе, содержащем 2-10% ароматического амина с последующим прогревом при 100-130°C и, наконец, при обработке при температуре не ниже 40°C в растворе, содержащем не менее 10% ароматического амина. При этом аминогруппа взаимодействует с эпоксидной с образованием более плазмостойкого полимера.

Другим способом [28] является обработка в парах металлоорганических соединений алюминия, магния, кремния. В результате взаимодействия с активными группами фоторезиста металлоорганический остаток пришивается к полимеру, значительно увеличивая его стойкость к воздействию кислородной плазмы. Если в состав резистной маски входят двойные связи, то используют диборан или его производные [29].

Для увеличения плазмостойкости фоторезистной маски на основе сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты на нее методом катодного распыления [30,31] наносят слой хрома толщиной 5.0-10.0 нм. Затем осуществляют термическую обработку при 130°C в течение 30 мин. При повышенной температуре хром химически реагирует с материалом маски с образованием покрытия, стойкого к плазмохимическому травлению. В процессе травления в плазме  $CCl_4:O_2:Ar$  (1:1:3) пленка хрома на чистой поверхности удаляется быстрее, чем на модифицированных участках маски.

В работах [32-34] для увеличения плазмостойкости резистной маски предложено обрабатывать ее в плазме из окиси углерода при пониженном давлении и мощности СВЧ



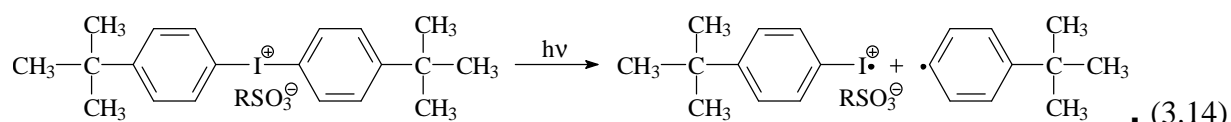
100 Вт в течение 5 мин. В дальнейшем плазмохимическое травление активного слоя проводится в плазме  $\text{CCl}_4:\text{O}_2:\text{Ar}$  (1:1:3). Кроме  $\text{CO}$  для обработки применяют плазму влажного воздуха [35]. Такая обработка увеличивает плазмостойкость резистной маски настолько, что она становится пригодной для ПХТ полиимида.

Иногда плазмохимическую устойчивость полимера в кислородной плазме увеличивают за счет воздействия на избирательно экспонированную фоторезистную пленку фторуглеродной плазмы, созданной СВЧ возбуждением, с последующей термической обработкой материала при температурах выше  $200^\circ\text{C}$  [36]. Такая плазма фторирует верхний слой фоторезиста, что ингибирует взаимодействие фоторезиста с активными частицами кислородной плазмы.

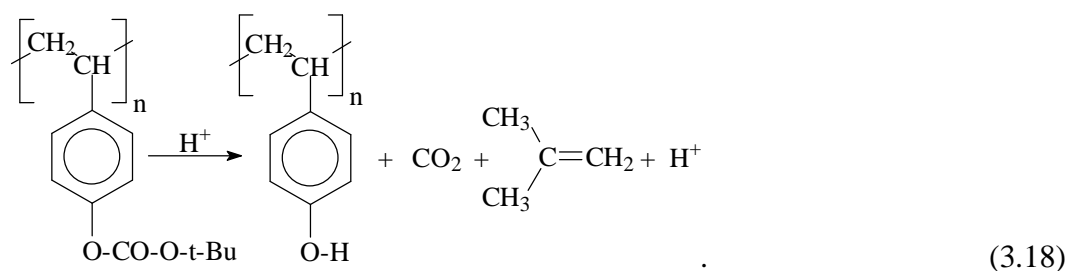
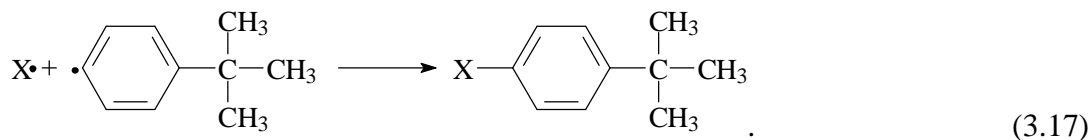
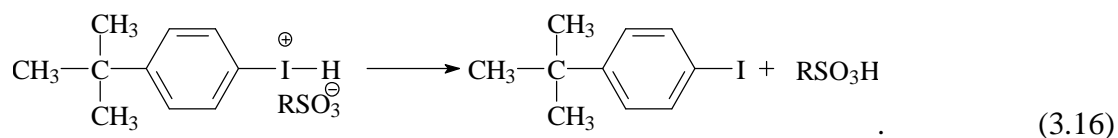
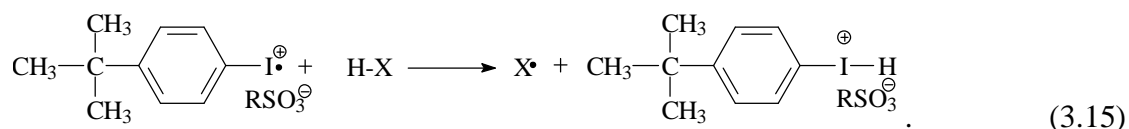
Хотя к описанным в этом подразделе методам тесно примыкают методы с химическим модифицированием металлоорганическими соединениями тонкого верхнего слоя фоторезиста, эти методы будут изложены позднее (см. главу 4).

### 3.3. Фоторезисты с химическим усилением: прорывное направление или тупик

В 1979 году Фреше и Уиллсон предложили очень продуктивную идею химического усиления, которая и была использована в 1980-е годы для создания фоторезистов нового поколения [37]. Они предложили использовать фоторезист, состоящий из фотохимического генератора кислоты и полимера, который в ходе катализируемого кислотами гидролиза превращается из гидрофобного в гидрофильный. Под действием света вещество, являющееся фотохимическим генератором кислоты, выделяет сильную кислоту. Во время последующей термической обработки кислота диффундирует внутрь полимера, реагирует с макромолекулами, вызывая их разрушение и высвобождается вновь. Молекулы кислоты катализируют разрушение гидрофобных групп с образованием гидрофильных. Это и создает предпосылки для возникновения явления "химического усиления". Число реакционных актов (разрушения гидрофобных групп полимерной молекулы) на один поглощенный квант света составляет примерно 100 [38]. Упрощенная схема процессов с химическим усилением приведена ниже [37,39].



Здесь  $R = ^-O_3SCF_2CF_2CF_2CF_3$ .



Фоторезисты с химическим усилением широко использовались для осуществления фотолитографии, в которой длина волны экспонирующего света равна 248 нм. В настоящее время их пытаются использовать для экспонирования излучением с длиной волны 193 нм [37].

Однако использование фоторезистов с химическим усилением столкнулось с рядом очень серьезных проблем. Среди них следует назвать следующие.

- (1) Плохая стабильность процесса при загрязнении окружающей среды аминами.
- (2) Значительная зависимость результатов фотолитографии от изменений температуры послерадиационной термической обработки.
- (3) Плохая стабильность свойств фоторезистов в нанесенном состоянии и после экспонирования УФ светом при хранении.
- (4) Боковая диффузия фотохимического генератора кислоты вызывает уширение формируемых элементов.
- (5) Образование рельефов с "Г"-образным профилем элементов.

Сильное влияние загрязнения окружающей воздуха на получение фоторезистных масок в системе поли(4-трет-бутоксикарбонилоксиэтилен)/ониевая соль можно продемонстрировать следующим примером [40]. Эффект наблюдался уже тогда, когда кремниевые подложки с нанесенным фоторезистом с химическим усилением хранили в воздухе, содержащем лишь 15 миллиардных частей органического основания! Причиной возникновения эффекта является то, что следы оснований, содержащиеся в воздухе, нейтрализуют фотохимически генерированную кислоту. Для преодоления этого недостатка была использована фильтрация через фильтры из активированного угля воздуха, поступающего в "чистые комнаты" [40-42].

Чтобы уменьшить зависимость литографических параметров от температуры послерадиационной обработки, предложено в состав полимера вводить защитные блокирующие гидрофильность группы, у которых энергия активации катализируемого кислотой гидролиза имеет низкое значение [43].

Наиболее серьезным недостатком фоторезистов с химическим усилением является значительное уширение размеров сформированных линий во время после-радиационной термической обработки. Умба и др. показали, что линия шириной примерно 2 нм, сформированная электронным лучом из поли(4-трет-бутоксикарбонилоксиэтилена), после термической обработки имел толщину 40 нм [44]. Большая длина каталитической цепи позволяет считать, что кислота может мигрировать в неэкспонированные области. Боковая диффузия кислоты и является причиной уширения линий. В качестве решения

этой проблемы в фоторезист предложено кроме фотохимического генератора кислоты и полимера, вводить вещество с основными свойствами (т.е. основание). Добавка основания уменьшает боковое уширение, но на нейтрализацию основания уходит некоторое количество кислоты, что уменьшает и чувствительность и разрешающую способность фоторезистов [45,46].

Идея о химическом усилении появилась тогда, когда возникла необходимость разработки фоторезистного материала с высокой чувствительностью, высоким разрешением и хорошей плазмостойкостью. Такой материал требовался при переходе к экспонированию излучением с длиной волны 248 нм. И идея химического усиления в то время сработала очень хорошо. Однако в настоящее время на очереди стоит преодоление рубежей экспонирования излучением 193 и 157 нм (а, быть может, и короче). Боковая диффузия фотохимически генерированной кислоты, которая создавала трудности при экспонировании излучением 248 нм, ставит перед разработчиками непреодолимые трудности при переходе к меньшим длинам волн для экспонирования. Авторы данного пособия считают, что использование идеи о химическом усилении, по крайней мере, в ее варианте с фотохимическим генерированием кислоты, вряд ли будет успешным для разрешения элементов с размерами 0.19 и 0.15 мкм. По-видимому, необходимы новые идеи и решения.

### **3.4. Роль математического моделирования в фотолитографии**

#### **3.4.1. Причины возрастания роли математических методов в фотолитографии**

Фотолитография включает в себя большое число стадий, каждую из которых можно охарактеризовать несколькими параметрами. Очень трудно оптимизировать процесс при помощи экспериментальных методов. Ранее использовавшиеся пилотные эксперименты в настоящее время считаются очень дорогими и трудно реализуемыми. Невозможно осуществить оптимизацию всех параметров при помощи большой серии литографических экспериментов, проведенных при переборе всех возможных значений параметров. Проблему можно упростить, а иногда и полностью устранить, если воспользоваться методами математического моделирования и машинными экспериментами [47,48]. Моделирование фотолитографии позволяет проводить машинные эксперименты в виртуальном окружении, что может быть значительно быстрее и дешевле, чем полномасштабные эксперименты с использованием реальных заготовок интегральных схем.

Пионерские работы в этой области выполнены Диллом и его последователями [50-52]. Согласно его модели поглощение света в слое толщиной  $d$  является функцией молярных коэффициентов поглощения ингибитора  $a_1$ , новолачной смолы,  $a_2$ , и продуктов фотолиза  $a_3$ . Далее делается предположение о том, что доля непрореагировавшего *орто*-нафтохинондиазида  $M(d,t)$  в момент времени  $t$  является функцией следующих параметров:  $A$  – функция поглощенного излучения;  $B$  – независит от поглощенного излучения,  $C$  – функция светочувствительности. Параметры  $A$ ,  $B$  и  $C$  являются функциями длины волны и подбираются экспериментально. Скорость проявления  $R$  зависит от химического состава фоторезиста, величины  $M$  и состава проявителя. Для постоянных условий эксперимента можно определить функцию  $R=f(M)$ , которая описывает проявление конкретного резиста в данном проявителе.

В случае одинаковых показателей преломления подложки и позитивного фоторезиста изменение интенсивности излучения  $I$  и нормализованной концентрации светочувствительного компонента  $M$  в зависимости от глубины (расстояния от поверхности)  $x$  и времени экспонирования  $t$  выражаются следующими уравнениями

$$\frac{\partial I(x,t)}{\partial x} = -I(x,t) \cdot [A \cdot M(x,t) + B], \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial M(x,t)}{\partial t} = -I(x,t) \cdot M(x,t) \cdot C, \quad (3.5)$$

при наложении начальных условий

$$I(0,t) = I_0, \quad (3.6)$$

$$M(x,0) = 1. \quad (3.7)$$

Параметры  $A$ ,  $B$  и  $C$  можно определить экспериментально для каждой партии фоторезиста по формулам

$$A = \frac{1}{d} \cdot \ln \left[ \frac{T(\infty)}{T(0)} \right], \quad (3.8)$$

$$B = -\frac{1}{d} \cdot \ln T(\infty), \quad (3.9)$$

$$C = \frac{A + B}{A \cdot I_0 \cdot T(0) \cdot [1 - T(0)]} \cdot \frac{dT(0)}{dt}. \quad (3.10)$$

После численного интегрирования уравнений 3.4 и 3.5 с учетом граничных условий 3.6 и 3.7, получаем распределение светочувствительного компонента по объему фоторезиста в процессе его экспонирования.

Функцию  $R=f(M)$  можно определить экспериментально. Часто пользуются эмпирическим соотношением

$$R(M) = \exp(E_1 + E_2 \cdot M + E_3 \cdot M^2). \quad (3.11)$$

Здесь  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  – эмпирические параметры.

Описанный выше алгоритм реализован в вычислительном комплексе PROLITH [52]. В результате вычислений получаются зависимости профилей проявления от технологических параметров процесса экспонирования и проявления. Кроме того, в программе PROLITH принимается во внимание распределение интенсивностей на подложке, вызванное дифракцией на границах рисунка на фотошаблоне.

Существует несколько преимуществ от проведения математического моделирования фотолитографии. Они не являются слишком дорогими и требуют для своего проведения большого времени, а моделируемы ими эксперименты могут быть проведены при большем числе технологических параметров, чем используемом для экспериментальной оптимизации технологического процесса.

В настоящее время существуют программные продукты, которые позволяют точно моделировать процесс дифракции и иных искажений на границе раздела фотошаблон-экспонируемая подложка, но моделирование стадии фотохимической реакции и, особенно, стадии проявления идет с трудом. Для последних стадий используются достаточно примитивные модели. Одним из альтернативных подходов является разработка специальных систем математических уравнений для описания фотохимической кинетики, допускающих точные решения [53-58].

Экспертные оценки дальнейшего развития микроэлектроники позволили сделать вывод о том, что "имеется все возрастающая потребность в изучении фоторезистов, основанном на компьютерном молекулярном моделировании" [6, 55-58].

## Глава 4.

# ФОРМИРОВАНИЕ РЕЗИСТНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ТОНКОМ СЛОЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ПЕРЕНОСОМ ИЗОБРАЖЕНИЯ В ТОЛСТЫЙ РЕЗИСТНЫЙ СЛОЙ – НОВОЕ ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ФОТОЛИТОГРАФИИ

### 4.1. Основная идея построения TFI-технологий

В современной фотолитографии появилось новое перспективное направление в разработке фоторезистов нового поколения, основанное на "формировании изображения в тонком слое фоторезиста" (в английском варианте "thin film imaging", или, сокращенно, TFI – технология) [59]. Идея метода состоит в том, что в тонком верхнем слое резиста формируется изображение, которое служит в качестве маски для переноса изображения в нижележащие слои при помощи реактивного ионного травления в кислородной плазме. Толщина верхнего слоя может быть очень маленькой (около 20-100 нм), поэтому формируемое в нем изображение может обладать достаточно высоким разрешением. Реактивное ионное травление, являясь анизотропным (иначе говоря, травление вглубь происходит значительно эффективнее, чем боковое травление), позволяет получить высокое аспектное соотношение, и рисунок переносится с высокой точностью.

Имеется несколько реализаций TFI – технологии в фотолитографии: (1) двухслойные литографические процессы, (2) формирование изображения в тонком верхнем слое благодаря силилированию из газовой фазы, (3) контрастное формирование изображения в тонком верхнем слое (digital top-surface imaging) за счет силилирования из паровой фазы; (4) образование изображения за счет селективной привитой полимеризации.

### 4.2. Основные физико-химические механизмы формирования резистных масок в материалах на основе TFI

#### 4.2.1. Двухслойные фоторезистные системы

Идея о формировании изображения в тонком верхнем слое с последующим переносом изображения в толстый нижний слой возникла много лет назад. Она была реализована в создании многослойных фоторезистов.

Современные фоторезисты должны обладать большим набором противоречивых свойств, например, таких, как высокая чувствительность и высокая плазмохимическая

стойкость. Указанные свойства трудно, если вообще возможно, совместить в однослойном фоторезисте. Одним из возможных решений является использование многослойных структур, когда конфликтующие свойства резиста обеспечиваются различными слоями.

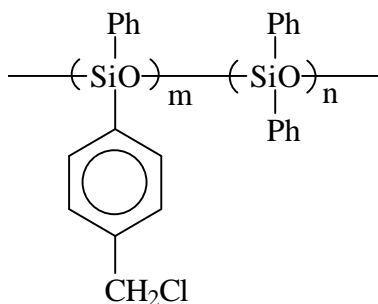
Двухслойные фоторезисты формируют [60] из толстого (1.0-1.2 мкм) нижнего слоя, имеющего среднюю величину плазмостойкости, и тонкого (0.06-0.1 мкм) верхнего слоя, обладающего высокой плазмостойкостью. Малая толщина верхнего слоя позволяет формировать в нем плазмостойкие конформные резистные маски, применяемые для дальнейшего переноса изображения в толстый нижний слой посредством РИТ. В качестве нижнего слоя применяют полистирол и его сополимеры, позитивный резист на основе фенолформальдегидной смолы (AZ 1450j), полиимид и т.п. Верхним слоем чаще всего является кремнийсодержащий полимер [60-62].

В типичном двухслойном фотолитографическом процессе нижний слой наносится на подложку [63]. Одной из важных его функций является планаризация рельефа. Без нее невозможно обеспечить точность фокусировки экспонирующего УФ света на подложках с развитой топологией. Часто низлежащий резист сшивается (задубливается). На него наносится резист с химическим усилением. Система экспонируется глубоким УФ светом и проявляется с образованием изображения в верхнем слое. Полученное изображение переносится в нижний слой методом РИТ. Резист с химическим усилением в двухслойной системе обычно содержит в своем составе кремний. Для того, чтобы фоторезист мог найти промышленное применение, плазмостойкость его нижнего слоя должна быть сравнима с плазмостойкостью новолачных смол. В качестве материала такого слоя используют полиимид [62], фенол- и крезолформальдегидные смолы (часто в виде слоя фоторезиста AZ 1350 или ему подобного), полимеризованные в плазме мономеры, например, стирол и его производные [7].

Наиболее критичным элементом двухслойных резистов является верхний слой. Для улучшения, как разрешающей способности, так и плазмостойкости фоторезистов он должен содержать атомы кремния [64-67]. В качестве материала верхнего чувствительного к действию УФ света с длинами волн 193 и 248 нм слоя предложено [65] использовать сополимеры, содержащие силсесквиоксанные олигомерные звенья. Описан также [66] фоторезист, состоящий из новолачной смолы частично силилированной гидроксильными группами. В [67] использована триметилсилилметилированная резорцинформальдегидная смола в смеси с нафтохиондиазидным производным. В [67] чувствительный верхний слой негативного электронного резиста изготавливают из полиметилвинилсилоксана.



Для улучшения разрешающей способности литографического процесса и повышения аспектного отношения формируемых резистных масок в [68] тонкий верхний слой изготавливают из полимера, имеющего строение



а в [68] – из кремнийсодержащего полимера на основе метилметакрилата (MSNR), который имеет высокую чувствительность к УФ свету с длиной волны 350-450 нм и обладает высокой стабильностью к реактивному ионному травлению в кислороде.

Перспективным классом материалов для формирования верхнего слоя являются полисиланы [69,70] с молекулярной массой 4000 и температурой стеклования выше 100°C. К сожалению, они сравнительно дороги, а синтез их сложен.

В качестве материала верхнего слоя двухслойных резистов часто используют [71] халькогенидные стекла ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ge}_x\text{Se}_y$ ,  $\text{Ge}_x\text{S}_y$  и др.). Основным их преимуществом является возможность получения высокого контраста (вплоть до 8.0), особенно, если дополнительно проводится допирование атомами или ионами серебра. Важным преимуществом халькогенидных слоев является то, что они обладают удовлетворительной совместимостью с низлежащими полимерными слоями и образуются при вакуумном нанесении.

Позднее идея TFI – технологии использована для формирования двухслойных фоторезистов, состоящих из тонкого слоя кремния, содержащего светочувствительный слой на шитом низлежащем слое. После экспонирования УФ светом и последующего проявления изображения в верхнем слое переносится при помощи реактивного ионного травления в низлежащий слой. Оставшиеся участки кремнийсодержащего слоя окисляются кислородной плазме с образованием плазмостойкого оксида, который защищает низлежащий слой, тогда как немаскированные участки нижнего слоя стравливаются. Упрощенная схема процесса показана ниже.

На 4.1 представлена технологическая схема обычного двухслойного процесса (колонка слева) и более современного его варианта (так называемая Si-CARL технология, рисунок справа).

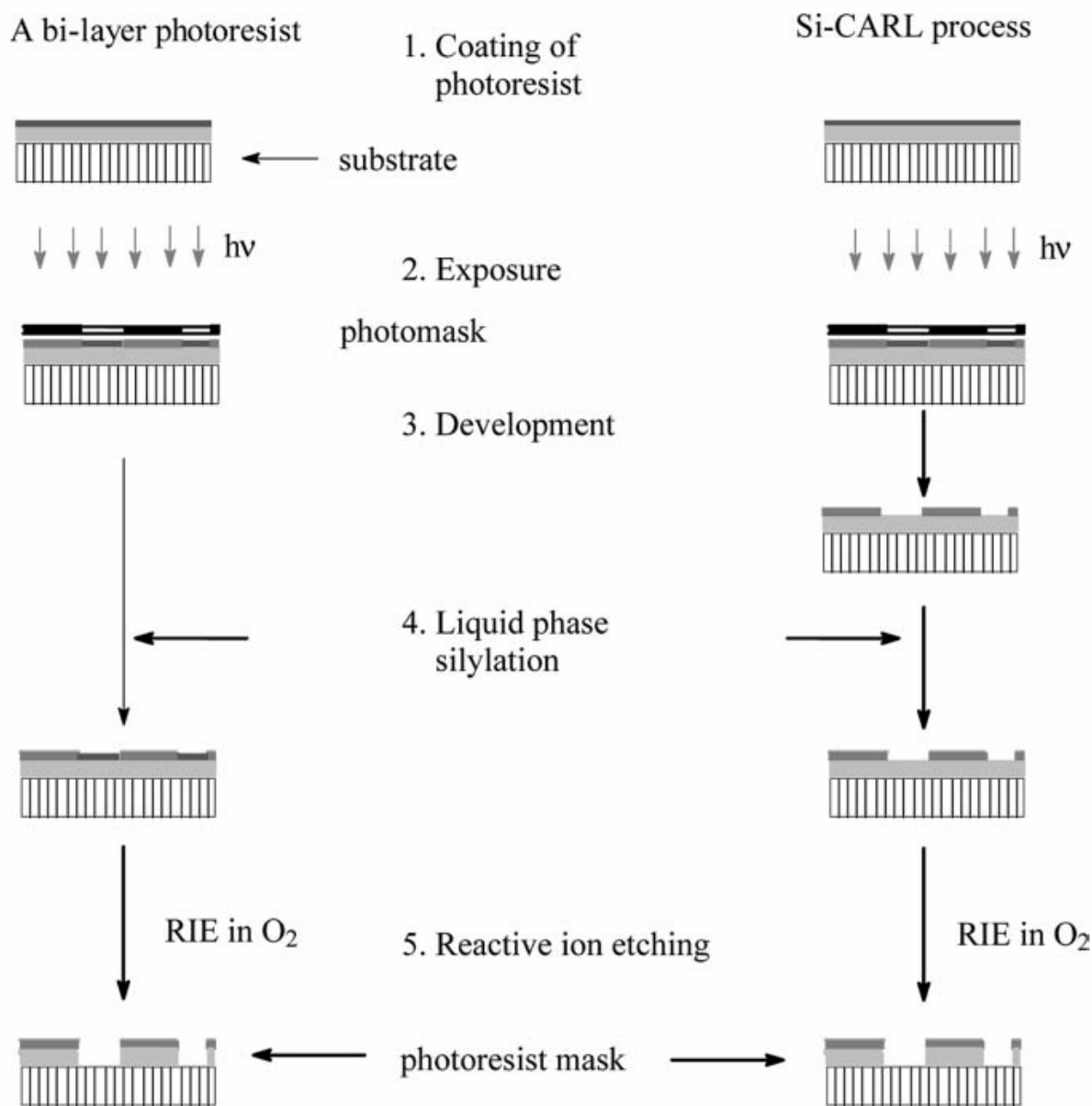


Рис. 4.1. Процесс с использованием двухслойного фоторезиста и его модифицированного варианта (так называемого Si-CARL процесса) [2].

Современная модификация двухслойного фоторезиста называется "химическое усиление резистной маски обработкой в кремний содержащих соединениях" (технология Si-CARL) [72]. В ней верхний слой выполнен из светочувствительного, но не содержащего кремний состава. В типичном процессе [72] используется тонкий слой ангидрид-содержащего фоторезиста. Он селективно экспонируется УФ светом, проявляется и подвергается воздействию силилирующего агента. Кремний вводится в состав оставшегося фоторезиста при помощи амино-содержащих силосанов, которые химически реагируют с ангидридными остатками с образованием тонкого кремнийсодержащего слоя на поверхности элементов фоторезистной маски.

Недостатком обоих изображенных на рис. 4.1 процессов является их относительная технологическая сложность. Среди преимуществ отметим следующие:

- (1) хорошую стойкость фоторезистных масок к травлению, которая совмещена с высокой чувствительностью верхнего светочувствительного слоя;
- (2) высокое аспектное отношение для формируемых фоторезистных масок;
- (3) большая глубина фокуса при экспонировании фоторезиста;
- (4) эта технология проще и дешевле, чем процессы с использованием трехслойного фоторезиста.

Другой реализацией идеи TFI-процесса является технология DESIRE. Она создана благодаря совместным усилиям исследовательских групп бельгийских фирм UCB и IMEC. Технологическая схема этого процесса показана на рис.4.2.

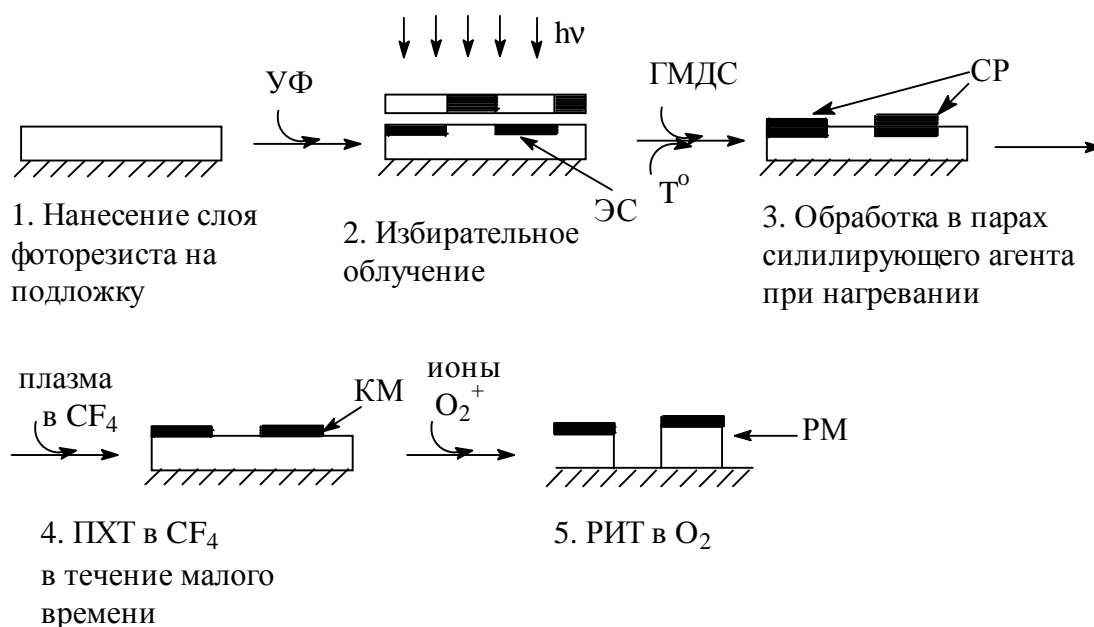


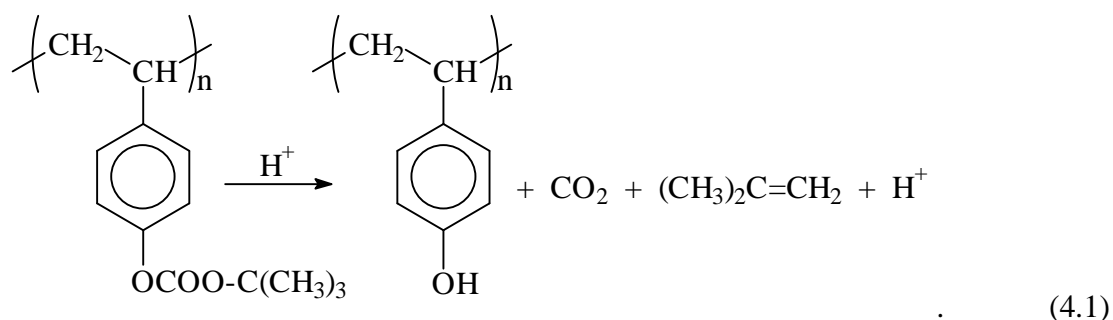
Рис.4.2. Технологическая схема процесса DESIRE: ГМДС – гексаметилдисилазан;  $T^\circ$ - нагрев; ЭС – экспонированный слой с разложившимся НХД; СР – слой силилированного резиста; КМ – резистивная маска в тонком слое фоторезиста; РМ – резистивная маска в толстом резистивном слое.

Суть метода [73,74] заключается в том, что экспонированный УФ светом фоторезист на основе нафтохинондиазида (НХД) и новолачной смолы подвергается воздействию силилирующего агента, например, гексаметилдисилазана (ГМДС). Благодаря силилированию в верхний слой фоторезиста (толщиной на экспонированных участках до 60 нм) [75] внедряются кремний-содержащие группы. При последующем кратковременном ПХТ в смеси  $CF_4/O_2$  удаляется тонкий силилированный слой на облученных участках ( $\approx 10\%$  толщины силилированного слоя). При анизотропном РИТ достигается высокая точность переноса изображения в толстый слой фоторезиста. При

содержании атомов кремния около  $10^{16}$  атомов/см<sup>2</sup> [76] появляется возможность формировать плазмостойкие резистные маски.

Возникновение селективности в силилировании при температурах до 120°C обусловлено преимущественным проникновением ГМДС в экспонированные участки фоторезиста за счет взаимодействия его с инденкарбоновой кислотой и гидроксильными группами полимерной основы; диффузия ГМДС в неэкспонированные участки ингибируется благодаря образованию физических связей между *орто*-нафтохинондиазидными остатками и атомами водорода гидроксильных групп макромолекул. При температурах выше 120°C селективность силилирования увеличивается еще больше.

Силилирование применяется не только в случае фоторезистов на основе нафтохинондиазидных соединений и новолачных смол, но и фоторезистов с химическим усилением [77]. В таких резистах в областях, подвергнутых действию УФ света, выделяется кислота, частично разрушается полимерная основа, а также наблюдается образование гидроксильных групп по реакции



Именно их образование совместно с разрыхлением полимерной матрицы за счет выделения газообразных продуктов гидролиза и обеспечивают селективность проникновения ГМДС в экспонированные и неэкспонированные участки слоя.

Известно также об использовании метода DESIRE в случае фоторезистов негативного типа [78]. Типичная схема такого процесса изображена на рис.2.

На первой стадии этого процесса на подложку наносится фоторезист, состоящий из полимера с фенольными функциональными группами и ароматического диазида; затем фоторезист избирательно экспонируют УФ светом; на следующей стадии его обрабатывают в парах или растворе ГМДС при повышенных температурах; последующее формирование резистной маски проводят в два этапа: сначала фоторезист обрабатывают в плазме CF<sub>4</sub>/Ar в течение короткого времени, а затем проводят РИТ в кислороде.

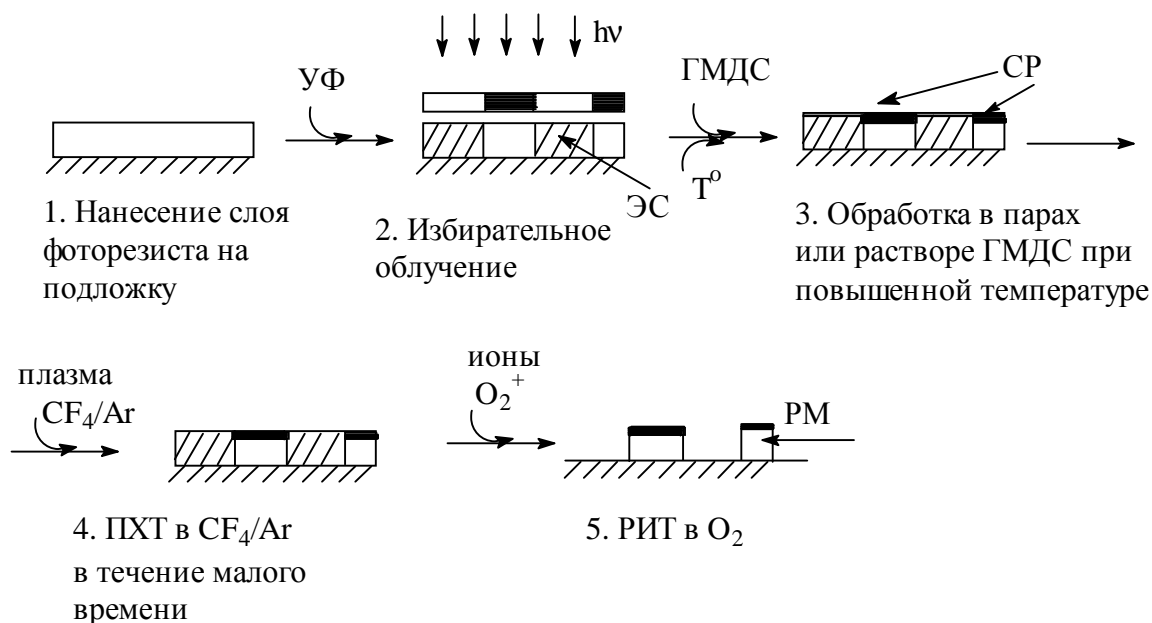


Рис.4.3. Технологическая схема технологии DESIRE в случае негативного фоторезиста, сшиваемого под действием УФ облучения: ГМДС – гексаметилдисилазан;  $T^\circ$  – нагрев (120-140°C); СР – силилированный резист; РМ – резистная маска.

В основе возникновения селективности силилирования в этом случае лежит ингибирование диффузии ГМДС в экспонированные участки фоторезиста за счет образования межмолекулярных химических сшивок. При фотохимическом сшивании уменьшается доля свободного объема в полимере, необходимого для активации диффузии.

Хотя в технологии DESIRE противоречие между высоким разрешением элементов резистной маски и высокой плазмостойкостью частично снимается, но реализовать полностью преимущества технологии формирования резистной маски при селективном экспонировании тонкого поверхностного слоя фоторезиста не удастся. Причин тому несколько. Во-первых, при больших концентрациях кремнийсодержащего соединения в приповерхностных слоях возникают механические напряжения, приводящие иногда к ухудшению свойств формируемых масок. Во-вторых, светочувствительность таких материалов, как правило, является низкой, поскольку для достижения большей разности в скоростях силилирования экспонированных и неэкспонированных участков фоторезиста необходима степень превращения светочувствительного компонента близкая к 100%.

Отмеченные недостатки частично устраняются в материалах, в которых разность концентраций атомов кремния в экспонированных и неэкспонированных участках, создается за счет поверхностной (привитой) фотополимеризации.

#### 4.2.3. Привитая полимеризация на слое

Одними из первых методов привитой полимеризации для формирования плазмостойких резистных масок применили японские авторы [79-82]. Согласно патенту [79] на подложку последовательно наносят слой из органического полимера и слой из кремния. Слой из кремния избирательно экспонируют лучами высокой энергии и обрабатывают парами мономера, способного к аддитивной радикальной полимеризации с образованием на облученных участках пленки из привитого полимера. Затем слой кремния подвергают РИТ в смеси  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  с образованием плазмостойкой к РИТ в кислороде маски из кремния. Затем через маску из кремния проводится травление низлежащего органического полимера в кислородной плазме. Метод позволяет получать резистную маску с большим аспектным отношением.

В патенте [80] парообразный мономер экспонируется потоком ионов или протонов, что вызывает полимеризацию мономера с образованием на поверхности подложки плазмостойкого полимера.

Одним из наиболее часто используемых мономеров является стирол. Он легко полимеризуется из газовой фазы на пленке из кремнийсодержащего полимера при температуре  $35^\circ\text{C}$  и давлении паров стирола около 400 Па. Достаточной дозой электронного излучения является  $100 \text{ мкКл/см}^2$ . На пленке фоторезиста Az1350j толщиной 1 мкм сформирован рисунок с шириной линий 0.5 мкм и промежутками между ними 1 мкм [82]. Первичное травление кремнийсодержащего полимера осуществляют РИТ в смеси  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ , а низлежащего слоя из Az1350j – при помощи РИТ в кислороде [81].

Хотя описанные методы позволяли получать резистные маски с высокой плазмостойкостью, они нетехнологичны из-за излишней сложности процесса (нанесение кремния и кремнийсодержащего полимера). Кроме того, в них используется привитая полимеризация паров мономера под действием электронного пучка, а ее необходимо проводить в высоком вакууме или с использованием техники шлюзования. Она приводит к необходимости отдельного вакуумирования объемов электронной пушки и собственно проведения полимеризации.

В последующих патентах и статьях, посвященных этому методу повышения плазменной устойчивости резистной маски, этот недостаток был устранен.

Вудс и Руни [83] предложили в качестве фоторезиста использовать слой, который фотохимически генерирует кислоту, а в качестве мономера – анионно-полимеризующееся

соединение. Выделившаяся при облучении кислота катализирует последующую полимеризацию осажденных на поверхность фоторезиста паров мономера. Важным преимуществом фоторезистов этого класса является возможность использования в качестве фоточувствительного слоя фоторезиста с химическим усилением.

Хулт, Ито, МакДональдс и Уилсон предложили [84,85] в качестве фоторезиста, на котором осуществляется привитая (катионная) полимеризация, использовать полимерные слои, содержащие фотоинициатор катионного типа. В этом случае на облученных участках слоя полимеризуются пары мономеров, способных к катионной полимеризации. Через полученную маску осуществляют РИТ низлежащих слоев в смеси фреона с кислородом. Предложенный способ позволяет получать резистные маски с высокой плазмостойкостью способом, обладающим достаточной технологичностью. Узкими местами являются малое время жизни активных частиц (ионов) на поверхности фоторезистной пленки и ограниченный круг мономеров и полимеров, приемлемых в качестве участников процесса.

Браулт [86] заявил еще более технологическое решение. В качестве светочувствительного слоя в этом патенте использован легко окисляемый полимерный материал (например, полипропилен) и источник свободных радикалов. После экспонирования фоторезист подвергают фотоокислительному старению с образованием на поверхности большого количества гидроперекисных групп. Последующий нагрев фоторезиста в парах кремнийорганических мономеров, способных к аддитивной радикальной полимеризации, приводит к образованию стойкой к РИТ в кислороде резистной маске.

В работе [87] предложен технологически еще более устойчивый фотолитографический процесс. В нем плазмостойкая фоторезистная маска формируется на поверхности слоя, образующего под действием УФ света радикалы из нанесенного на него слоя кремнийорганического мономера. Получены фоторезистные маски с высокой устойчивостью к действию РИТ в кислороде.

Основной идеей таких TFI-технологий является формирование после экспонирования фоточувствительного слоя светом промежуточного скрытого радикального или ионного изображения с последующим инициированием привитой полимеризации или образующих полимер с высокой плазмохимической стойкостью [87-95]. Схема такого процесса изображена на рис. 4.4.

Привитая полимеризация происходит на границе раздела между фоторезистом и силилирующим агентом (или в непосредственной близости от указанной границы). Иногда

этот процесс происходит достаточно эффективно и завершается образованием конформной маски с хорошей плазмохимической стойкостью при реактивном ионном травлении в кислородной плазме [2].

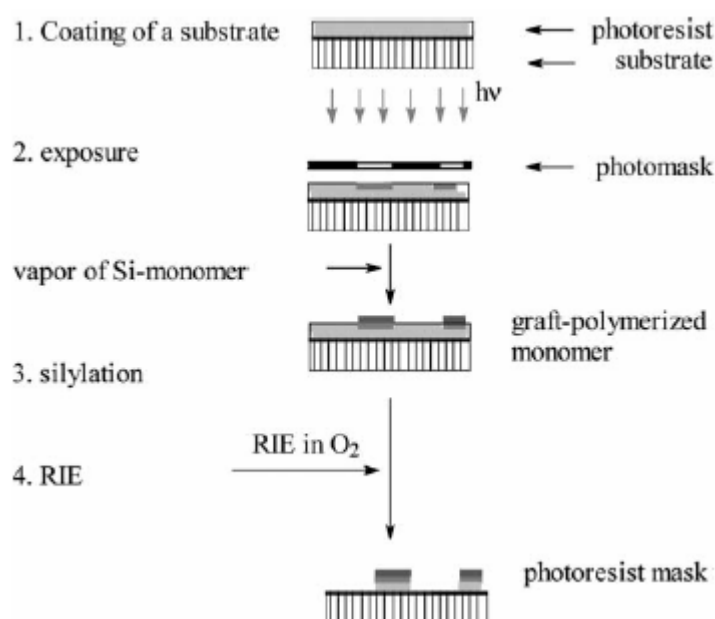


Рис. 4.4. Фотолитографический процесс на основе привитой полимеризации, инициированной в поверхностном слое под действием света [2].

Существует несколько реализаций таких процессов. В качестве нижнего слоя, на поверхности которого образуется скрытое изображение из радикальных или ионных продуктов под действием УФ света, может быть использована полимерная пленка, содержащая светочувствительное вещество. В частности, можно использовать систему органический полимер, не содержащий кремния или других элементов, образующих при взаимодействии с кислородной плазмой нелетучие окислы, - ароматический диазид [2, 95]. Ароматические азиды, как правило, сильно поглощают УФ свет и разлагаются с образованием радикальных центров. Из-за сильного поглощения УФ света процесс образования активных центров ограничивается лишь тонким верхним слоем. Другой возможностью является использование полимерных слоев, содержащих фотохимические генераторы кислот [83-85,93]. Затем селективно облученный УФ светом материал помещают в атмосферу, содержащую пары мономера, способного к аддитивной полимеризации инициированной радикальными (в первом случае) или ионными (во втором случае) центрами. Одним из очевидных недостатков процессов второго типа является то, что большинство фотохимических генераторов кислот, например,  $Ph_3S^+SbF_6^-$ , содержат в своем составе атомы металла. Однако, наиболее серьезным недостатком



является эффект уширения линий при термической обработке (необходимой и для эффективного проведения полимеризации). Процесс с образованием промежуточного радикального рисунка от этого недостатка свободен. В качестве мономеров в этом процессе используют мономеры, способные к аддитивной радикальной полимеризации. Хорошо зарекомендовали себя, например, винилтриметилсилан и  $\gamma$ -метакрилоксилпропилтриметоксисилан. Однако, использование полимеризации полимера из газовой фазы является одним из недостатков процесса. Прежде всего он обусловлен необходимостью переноса заготовки из камеры экспонирования в камеру привитой полимеризации при помощи шлюзования. Кроме того, привитая полимеризация на границе раздела газ-твердое тело протекает малоэффективно. Выходом из создавшегося положения является использование привитой полимеризации на границах раздела жидкий мономер – твердое тело или твердое тело – твердое тело. Эффективность химического усиления в последнем случае обеспечивается способностью твердых мономеров (типа октавинилсилсесквиоксана) к эффективной полимеризации в твердом состоянии. Избыток мономера можно удалять возгонкой при термическом нагреве подложки в вакууме.

В заключение следует отметить, что TFI технологии с получением изображения привитой полимеризацией являются наиболее приемлемыми кандидатами для использования в качестве светочувствительных материалов для излучения с длинами волн 193 и 157 нм [2,96].

## **5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В учебном пособии изложены основные направления развития современной фотолитографии. Особое внимание уделялось тем направлениям, которые, по мнению авторов, будут определять будущее этой технологии.

Безусловно, малый объем пособия не позволил провести исчерпывающий обзор. Скорее следует говорить о набросках к портрету. Однако, авторы надеются расширить и углубить изложение вопросов фотолитографии в следующих частях пособия.

## 6. ЛИТЕРАТУРА

1. G.E. Moore, Lithography and the future of Moore's law. Proc. SPIE 1995, V.2440, P.2–17.
2. Sergey V. Zelentsov, Nadejda V. Zelentsova. Photoresists, in Marcel Dekker Enc. Chem. Techn. New York. Taylor & Francis.2006. p.2111-2127.
3. L.F. Thompson, C.G. Willson, M.J. Bowden, Introduction to Microlithography, 2nd Ed. American Chemical Society: Washington, DC, 1994.
4. W.M. Moreau, Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials, Plenum Publishing: New York, 1988; У.Моро. Микролитография. М.Мир.1990.Т.1 и 2.
5. В.В. Мартынов, Т.Е. Базарова. Литографические процессы/ Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. Кн.8. М. Высшая школа.1990.
6. <http://public.itrs.net/Files/2002Update/Home.html> (файл доступен с января 2003 года).
7. В.Д. Вернер, С.В. Зеленцов, Д.Б. Ломоносов, В.Г. Шинкаревский. Формирование пленок плазменной полимеризацией органических и кремнийорганических мономеров. Электронная промышленность, 1988, № 7, С.16.
8. R.R. Dammel, Diazonaphthoquinone-Based Resists. SPIE Optical Engineering Press: Bellingham, WA, vol. TT-11, 1993.
9. B. Roland, J. Vandendriessche, R. Lombaerts, B. Denturck, C. Jakus, Thermal crosslinking by unexposed naphthoquinone diazides as diffusion inhibition mechanism in the DESIRE process. Proc. SPIE 1988, V.920, P.120–127.
10. R.J. Vesser, J.P.W. Schellenkens, M.S. Reuhman-Huisken, L.J. Van Ijzendoorn, Mechanism and kinetics of silylation of resist layers from the gas phase. Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 1987, V.711, P.111–117.
11. W.S. DeForest, Photoresists: Material and Processes; McGraw Hill, 1975.
12. С.В. Зеленцов, Н.В. Зеленцова, Жезлов А.Б., Олейник А.В. Фотоокисление органических азидов, Химия высоких энергий. 2000.Т.34. №3. С.201-208.
13. P.M. Spragg, R.J. Hurditch, M.A.Toukhy, J.N. Helbert, S. Malhotra, Reliability of contrast and dissolution-rate-derived parameters as predictors of photoresist performance. Proc. SPIE 1991, V.1466, P.283–296.
14. N.S. Allen, Photoinitiators for UV visible curing of coatings: mechanisms and properties. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1996, V.100, P.101–107.

15. С.В. Зеленцов, С.В. Гусев, Н.В. Зеленцова, М.В. Кузнецов, Фотополимеризация в системе олигомер – ароматическое нитросоединение – производное анилина, *Химия высоких энергий* . 2004. Т.38. № 2. С. 142-146.
16. G.H. Chapman, M.V. Sarunic, Dry Multiplayer Inorganic Alloy Thermal Resist for Lithographic Processing and Image. PCT Patent WO 02=06897 A2, January 24, 2002.
17. N.A. Kaliteevskaya, R.P. Seisyan, Contrast enhancement in image transfer via interaction of UV radiation with inorganic photoresist films. *Semiconductor* 2001, V.35, No.2, P.226–229.
18. J.M. Lavine, S.A. Lis, J.I. Masters, Submicron optical lithography using inorganic resists. *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* 1983, V.393, P.41–48.
19. S. Wong, M. Ross, Enhancement of photoresist plasma etch resistance via electron beam surface cure, Пат.США № 6358670, Кл. G03C 05/00. Оpubл. 19.03.2002. Заявл. 28.12.1999. [Electron Vision Corporation].
20. М. Синъити, О. Юдзуру, К. Итиро, М. Тацуми, Процесс плазмохимического травления, Заявка Японии № 57-192265, кл. C23A 1/00, H01L 21/302. Оpubл. 26.11.82. Заявл. 22.05.81.
21. A method of hardening resist material, Заявка ЕПВ № 0094247, кл. G03F 7/26, H01L 21/31, H01L 21/00. Оpubл. 16.11.83. Заявл. 10.05.83, [British Telecommunications]. Приоритет Великобритании от 10.05.82.
22. М.А. Hartney, D.W. Johnson, A.C. Spencer, Evaluation of phenolic resists for 193 nm surface imaging. *Proc. SPIE* 1991, V.1466, P.238–247.
23. S.V. Zelentsov, N.V. Zelentsova, A.V. Oleinik, Novel aromatic azide applications in lithography, Book of abstracts, Part 1. In Russian Conference Microelectronics'94, Zvenigorod, 28 November–3 December, 1994, Moscow; 183–184.
24. Т. Arai, Method of treating photoresists, Пат. США № 4840876, кл. 430/328, G03C 5/36. Оpubл. 20.01.89. Заявл. 21.01.88. Приоритет Японии от 24.03.87.
25. Т. Arai, Method of treating photoresist, Заявка ЕПВ, No. 0237631, кл. G03F 7/26. Оpubл. 23.09.87. Заявл. 25.11.86. [Ushio Denki Kabushiki Kaisha]. Приоритет Японии от 17.03.86.
26. S. Matsui, K. Mori, T. Shiokawa, K. Joyoda, S. Namba, Bi-level structures for focused ion beam using maskless ion etching, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1984, Pt.2, V.23, No.3, P.172.
27. Способ получения резистного рисунка для микротехнологии, Заявка Японии № 64-10080, кл. G03C 5/00, G03C 1/71, 5/16. Оpubл. 21.02.89. Заявл. 21.04.81, [Оки дэнки коге К.К.].
28. Н. Hiraoka, Enhancement of RIE resistance of conventional resist materials, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, 1987, V.771, P.174.

29. G.N. Taylor, L.E. Stillwagon, T. Venkatesan, Gas-phase-functionalized plasma-developed resists: initial concepts and results for electron-beam exposure, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, v.131, No.7, P.1658.
30. Method of forming a resist mask resistant to plasma etching, Заявка ЕПВ № 0095209, кл. G03F 7/26. Оpubл. 30.11.83. Заявл. 17.05.83, [Philips Electronic and Associated Industries, Ltd.]. Приоритет Великобритании от 26.05.82.
31. J. Meyer, D.J. Vinton, Plasma etch resistant mask formation, Пат. Великобритании № 2121197, кл. G03C 1/72, G03F 1/00. Оpubл. 14.12.83. Заявл. 26.05.82, [Philips Electronic and Associated Industries, Ltd.].
32. J. Meyer, D.J. Vinton Method of forming a resist mask resistant to plasma etching, Пат. США № 4504574, кл. 430/331, G03C 5/38. Оpubл. 12.03.85. Заявл. 20.05.83, [US Philips Corp.]. Приоритет Великобритании от 26.05.82.
33. Method of forming a resist mask resistant to plasms etching, Заявка ЕПВ № 0095212, кл. G03C 7/26. Оpubл. 30.11.83. Заявл. 17.05.83, [Philips Electronic and Associated Industries, Ltd.]. Приоритет Великобритании от 26.05.82.
34. J. Meyer, D.J. Vinton, Plasma-etch resistant mask formation, Заявка Великобритании № 2121198, кл. G2C, G03C 1/72, G03F 1/00. Оpubл. 14.12.83. Заявл. 25.05.82, [Philips Electronic and Associated Industries, Ltd.].
35. К. Танака, Т. Ямадзак, Способ формирования топологии, Заявка Японии № 59-141228, кл. H01L 21/30, G03F 7/00. Оpubл. 13.08.84. Заявл. 1.02.83. [Мицубиси дэнки к.к].
36. В. Charlet, L. Pesson, Заявка Франции № 2534040, кл. G03F 1/02. Оpubл. 06.04.84. Заявл. 04.10.82, [Commissariat a l'energie atomique].
37. S.A. MacDonald, C.G. Willson, M.J.J. Frechet, Chemical amplification in high resolution imaging systems. *Acc. Chem. Res.* 1994, V.27, No.6, P.151–158.
38. <http://www.nist.gov/sigmax/poster03/tengjiaoabst.htm> (accessed January 2003).
39. J.L. Dektar, N.P. Hacker, Comparison of photochemistry of diarylchloronium, diarylbromonium, and diaryliodonium salt. *J. Organic Chemistry* 1991, V.56, No.5, P.1838–1844.
40. S.A. MacDonald, N.J. Clecak, H.R.Wendt, C.G. Willson, C.D. Snyder, C.J. Knors, N.B. Deyoe, J.G. Maltabes, J.R. Morrow, A.E. McGuire, S.J. Holmes, Airborne chemical contamination of a chemically amplified resist, *Proc. SPIE* 1991, V.1466, P.2–12.
41. J.C. Vigil, M.W. Barrick, T.H. Grafe, Contamination control for processing DUV chemically amplified photoresists. *Proc. SPIE* 1995, V.2438, P.626–643.

42. M. Kurihara, T. Segawa, D. Okuno, N. Hayashi, H. Sano, Performance of a chemically amplified positive resist for next-generation photomask fabrication. Proc. SPIE 1998, V.3412, P.279–291.
43. Z. Cui, P.D. Prewett, Comparative study of AZPF514 and UVIII chemically amplified resists for electron beam nanolithography. Microelectron. Eng. 1999, V.46, No.1–4, P.255–258.
44. C.P. Umbach, A.N. Broers, C.G. Willson, R. Koch, R.B. Laibowitz, Nanolithography with an acid catalyzed resist, J. Vac. Sci. Technol. B, 1988, V.6, No. 1, P.319–322.
45. T.T. Dao, C.A. Spence, D.W. Hess, Study of silylation mechanisms and kinetics through variations in silylating agent and resin. Proc. SPIE 1991, V.1466, P.257–268.
46. Microlithography Science and Technology, J.K. Sheats, B.W. Smith, Eds.; Marcel Dekker, Inc., 1998.
47. C. Gould, Advanced process control: basic functionality requirements for lithography. Proc. IEEE Advanced Semiconductor Manufacturing Conference XII 2001, P.49–53.
48. A. Zeidler, K.J.; Veenstra, T.E. Zavec, Advanced statistical process control: controlling sub-0.18  $\mu\text{m}$  Lithography and other processes. Proc. SPIE 2001, V.4344, P.312–322.
49. К.А. Валиев, А.В. Раков, Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике. М. Радио и связь. 1984. 350с.
50. F.H. Dill, IEEE Trans. Electron. Devices, 1975, V.ED-22, No.7, P.440-444.
51. F.H. Dill, W.P. Hornberger, P.S. Hauge, J.M. Shaw, Characterization of positive photoresists. IEEE Trans. Electron Devices 1975, V.22, No.4, P.445–452.
52. C.A. Mack, PROLITH: a comprehensive optical lithography model. Proc. SPIE, 1985, V.538, P.207–220.
53. S.V. Zelentsov, S.Kh. Aranson, L.A. Beliakov, Solving the problem of photochemical kinetics in a medium with low reagent mobilities. J. Math. Chem. 2003, V.33, No.1, P.39–54.
54. С.В. Зеленцов, И.В. Симдянов Моделирование экспонирования слоев светочувствительных веществ. Процессы с обратимыми реакциями. // Химия высоких энергий. 2005. Т.39. № 3. С.179-183.
55. C.L. Henderson, S.N. Pancholi, S.A. Chowdury, C.G. Willson, R.R. Dammel, Photoresist characterization for lithography simulation. Part 2. Exposure parameter measurements. Proc. SPIE-Int. Soc. Eng. 1997, V.3049, P.816–828.
56. C.L. Henderson, P.C. Tsiartas, S.N. Pancholi, S.A. Chowdury, K.D. Dombrowski, C.G. Willson, R.R. Dammel, Photoresist characterization for lithography simulation. Part 3. Development parameters measurements. Proc. SPIE-Int. Soc. Eng. 1997, V.3049, P.805–815.

57. C.L. Henderson, S.A. Scheer, P.C. Tsiartas, B.M. Rathsack, J.P. Sagan, R.R. Dammel, A. Erdmann, C.G. Willson, Modeling parameter extraction for DNQ-novolac thick film resists. Proc. SPIE-Int. Soc. Eng. 1998, V.3333, P.256–267.
58. S. Burns, G. Schmid, P. Tsiartas, C.G. William, Advancements to the critical ionization dissolution model. J. Vac. Sci. Technol. B 2002, V.20, No.2, P. 537–543.
59. D.E. Seeger, D.C. La Tulipe, R.R. Kunz, C.M. Garza, M.A. Hanratty, Thin-film imaging: past, present, prognosis, IBM J. Res. Dev., 1997, V.41, No. 1-2, P.81–88.
60. E. Reichmanis, C.W. Wilkins Jr., Bilevel resist, Пат. США № 4521274, кл. 156/643, B44C 1/22, C03C 15/00. Оpubл. 4.06.85. Заявл. 24.05.84. [AT&T Bell Lab].
61. E. Reichmanis, G. Smolinsky, Bilevel resist, Пат. США № 4481049, кл. 156/643, B44C 1/22, C03C 15/00. Оpubл. 6.11.84. Заявл. 2.03.84. [AT&T Bell Lab].
62. Y. Saotome, H. Gokan, K. Saigo, M. Suzuki, Y. Ohnishi, A silicon containing positive photoresist (SIPP) for a bilayer resist system, J. Electrochem. Soc. 1985, V.132, No.4, P.909.
63. B. Binod, S. Malik, G.D. Spaziano, J.J. Biafore, P. Foster, S.G. Slater, T. Steinhausler, A.J. Blakeney, Thermally cured underlayer for lithographic application, Междунар. заявка № WO02073307, Кл. G03C. Оpubл. 19.09.2002. Заявл. 07.03.2002. [Arch.spec.chem.inc. (US)], Приор. США от 13.03.2001.
64. M. Morita, A. Tanaka, S. Imamura, T. Tamamura, O. Kogure, High resolution double layer resist system using new silicone based negative resist (SNR), Jap.J.Appl.Phys., Part 2, 1983, V.22, No.10, P.659.
65. B. Binod, S. Malik, S.J. Dilocker, O.N. Dimov, Novel Copolymer, Photoresist Compositions thereof and Deep UV Bilayer System Thereof, Междунар. заявка № WO2004040371. Кл. G03F. Оpubл. 13.05.2004. Заявл. 31.10.2003. [Arch. spec. chem. INC.]. Приоритет от 31.10.2002.
66. C.W. Wilkins, Jr., E. Reichmanis, T.M. Wolf, B.C. Smith, An organosilicon novolac resin for multilevel resist application, J.Vac.Sci.Technol., 1985, V.B3, No.1, P.306.
67. J. Paraszczak, J. Shaw, M. Hatzakis, E. Babich, E. Arthur, Multilayer resist systems using polysiloxanes as etch masks, Proc.Soc.Photo-Opt.Instrum.Eng., 1983, V.393, P.8.
68. A. Tanaka, M. Morita, K. Onose, New photoresist for high resolution two later resist systems, Jap.J.Appl.Phys.,1985, Part2, V.24, No. 2, P.112.
69. R.D. Miller, S.A. MacDonald, New materials for optical microlithography, J. Imag. Sci., 1987, V.31, No.2, P.43.
70. Resist structure and processes for making and patterning it. Заявка ЕПВ № 0130338, Кл. G03F 7/02. Оpubл. 9.01.85. Заявл. 21.05.84, [IBM Corp.]. Приоритет США от 28.06.83.

71. Y.Akira, U.Yasushi, Inorganic resist for bilayer applications // Polym.Sci. and Eng. Proc. ACS Div. Polym. Mater.: Sci. and Eng. v.55. Fall. Meet., Anaheim, Calif., 1986. [Washington, D.C.]. 1986. P.716.
72. R. Sezi, M. Sebal, R. Leuschner, H. Ahne, S. Birkle, H. Borndorfer, Benefits and prospects of aqueous silylation for novel dry developable high-resolution resists, Proc. SPIE,1990, V. 1262, P.84–93.
73. H. Hiraoka, A. Patlach, C. Wade, Vapor phase silylation of resist images, J. Vac. Sci. and Techn. B, 1989, V.7, No.6, P.1760.
74. Ю.С. Боков, В.М. Фролов, Н.В. Маруков, Исследование механизма локального химического модифицирования пленок фоторезистов на примере силилирования гексаметилдисилазаном, Электронная техника, Сер.3, 1991, №.1, С.17.
75. B. Roland, A. Vrancken, Procédé de formation de motifs positifs dans une couche de photoresist, Пат. ЕПВ № 0248779, кл. G03F 7/26. Опубл. 09.12.87. Заявл. 06.05.87, [U.C.B.]. Приоритет Великобритании от 08.05.86.
76. I. Adesida, J.D. Chinn, L. Rothbun, E.D. Wolf, Dry development of ion beam exposed PMMA resist, J.Vac.Sci.Technol., 1982, V.21, No.2, P.666.
77. S.M. Lee, S. Matuszczak, J.M.J. Frechet, C. Lee, Y. Shacham-Diamand, Gas-phase modification of polymer coatings. The use of gas-phase silylation for image-tone reversal for chemically amplified photoresists based on electrophilic addition reactions, Chem.Mater., 1994, V.6, No.10, P.1796.
78. L. Bauch, U. Jagdhold, J. Bauer, B. Dietrich, W. Hoppner, H. Erzgraber, H. Dreyer, G. Heller, K. Richter, E. Roll, G. Mehlib, W. Abraham, Submicron photolithography by surface imaging – Experiment and simulation, Microelectron. Eng., 1991, V.13, No.1-4, P.89.
79. Method for forming micropattern , Заявка ЕПВ № 0091651, кл. G03C 7/10, 7/26. Опубл. 19.10.83. Заявл. 6.04.83, [Nippon Telegraph and Telephone Public Corp.]. Приоритет Японии от 14.02.83.
80. H. Hiraoka, Microlithographic process, Заявка ЕПВ, № 0136421, кл. G03F 7/10. Опубл. 10.04.85. Заявл. 11.07.84. Приоритет США от 6.09.83.
81. M. Morita, S. Imamura, T. Tamamura, O. Kogure, K. Murase, Dry developable multilayer resist using direct pattern formation by electron beam-induced vapour-phase polymerization, J. Electrochem.Soc. 1984, V.131, No.3, P.653.
82. M. Morita, S. Imamura, T. Tamamura, O. Kogure, K. Murase, Direct pattern fabrication on silicone resin by vapor phase electron beam polymerization, J.Vac.Sci. Technol. 1983, V.B1, No.4,P.1171.



83. J.G. Woods, J.M. Rooney, Imaging method for vapor deposited photoresists of anionically polymerizable monomer, Пат. США № 4675270, кл.430/311, G03C 5/00, 5/04. Оpubл. 23.06.87. Заявл.10.02.86. [Loctile (Ireland) Ltd.].
84. A. Hult, H. Ito, S.A. MacDonalds, C.G. Willson, Process for preparing negative relief images, Заявка ЕПВ № 0192078, кл. G03F 7/26, G03C 1/68. Оpubл. 27.08.86. Заявл. 24.01.86. [IBM Corp.] Приор. США от 19.02.85.
85. A. Hult, H. Ito, S.A. MacDonalds, C.G. Willson, Process for preparing negative relief images with cationic photopolymerization, Пат. США № 4551418 кл. 430/325, G03C 5/00. Оpubл. 5.11.85. Заявл. 19.02.85. [IBM Corp.].
86. R.G. Brault, Graft polymerized SiO<sub>2</sub> lithographic masks, Междунар. заявка № 85/02030, кл. G03F 7/26. Оpubл. 9.05.85. Заявл. 16.02.84, [Hughes Aircraft Co.]. Приор. США от 2.11.83.
87. С.В. Зеленцов, Н.В. Зеленцова, Г.К. Селиванов, Радикальная привитая полимеризация как способ получения резистивных рельефов, Тез. Всесоюзн. конф. "Радикальная полимеризация", Май, 1989, Горький, 1989, С.152.
88. H.F. Johnson, A.T. Jamieson, S.N. Ozair, N. Sahban, N. Farmer, Z. Hogan, S. MacDonald, C.G. Willson, Material design and characterization for cationic graft polymerization lithography. Transport phenomenon in electronic materials processing, AIChE National Meeting, 2003, San Fransisco, CA, U.S.A.
89. H.F. Johnson, S.N. Ozair, A.T. Jamieson, B.C. Trinque, C.J. Brodsky, C.G. Willson, Cationic graft polymerization lithography, Proc. SPIE 2003, V.5037, P.943–951.
90. C.J. Brodsky, B.C. Trinque, H.F. Johnson, C.G. Willson, Advances in graft polymerization lithography, Proc. SPIE 2001, V. 4343, P.416–420.
91. A.T. Jamieson, M. Somervell, H.V. Tran, R. Hung, S. MacDonald, C.G. Willson, Top surface imaging at 157 nm, Proc. SPIE 2001, V.4343, P.406–416.
92. <http://dot.che.gatech.edu/henderson/Research.htm> (сайт доступен с сентября 2004 года).
93. <http://willson.cm.utexas.edu/Research/Sub-Files/Cationic-Graft/index.htm> (сайт доступен с октября 2004 года).
94. X.C. Chen, L.M. Tolbert, D.W. Hess, C.L. Henderson, New polymers for thin film lithography. Macromolecules 2001, V.34, No.12, P.4104–4108.
95. С.В. Зеленцов, Н.В. Зеленцова, А.В. Олейник, Новые применения ароматических азидов в литографии, Первая Российская конф. по микроэлектронике. "Microelectronics'94". Звенигород, 28 ноября – 3 декабря 1994. Тез. докл., часть 1. – Москва, 1994. С.183–184.

96. M.D. Stewart, K. Patterson, M.H. Somervell, C.G. Willson, Organic imaging materials: a view of the future. *J. Phys. Org. Chem.* 2000, V.13, No.12, P.767–774.