

# ТЕХНОЛОГИИ

## Основные СВОЙСТВА и характеристики современных РЕЗИСТОВ для электронной литографии



Текст: Александр Скупов



При создании передовых интегральных микросхем, при научно-исследовательских разработках в области микро- и нанoeлектроники основную роль играет электронная литография. Настоящая статья посвящена обзору современных электронных резистов, позволяющих достигнуть минимальных топологических норм при формировании наноразмерных структур; представлен обзор основных доступных на рынке резистов, а также проведён сравнительный анализ их характеристик с точки зрения чувствительности, разрешающей способности, контрастности и технологичности применения.

Электронная литография является фундаментальным инструментом при создании передовых интегральных микросхем (ИМС) с топологическими нормами в десятки нанометров. Она используется как для прямого экспонирования полупроводниковых пластин, так и для создания шаблонов для ультрафиолетовой литографии.

Начиная с 1970-х годов прошлого столетия, для электронной литографии широко применяются резисты на основе полиметилметакрилата (ПММА). В тех случаях, когда этот материал не удовлетворяет каким-либо специфическим требованиям к процессам, используются другие решения. В настоящий момент основными компонентами для создания альтернативных резистов являются  $\alpha$ -хлорметакрилат с  $\alpha$ -метилстиролом (например, ZEP 520A и AR-P 6200), водородный силсесквиоксан (HSQ – XR 1541), каликсарены, фуллерены и некоторые другие [1].

В статье будут рассмотрены коммерчески доступные резисты от различных производителей: ZEP 520A (Zeon Chemical), AR-P 6200 (Allresist), PMMA (Allresist и MicroChem), XR 1541 (Dow Corning). По результатам сравнения их основных параметров будет предложен алгоритм выбора резиста в зависимости от технологических требований.

Выбор конкретного резиста зависит от требований к процессу, плотности топологии, обрабатываемых материалов и технологий. При этом ключевыми параметрами являются:

- разрешение;
- контрастность;
- чувствительность;
- технологичность использования.

**T 1**

Разрешение электронных резистов от разных производителей

РЕЗИСТ	ПРОИЗВОДИТЕЛЬ	РАЗРЕШЕНИЕ, НМ	
		СОГЛАСНО СПЕЦИФИКАЦИИ	СОГЛАСНО ЛИТЕРАТУРЕ
PMMA	Microchem, Allresist	<100 [6]	<10 [3]
ZEP 520	Zeon Chemicals	<50 [7]	≈10 [8]
XR 1541	Dow Corning	6 [9]	≈10 [5]
AR-P 6200	Allresist	<50 [10]	<10 [11]

**T 2**

Чувствительность и основные характеристики электронных резистов [4]

РЕЗИСТ	ПРОИЗВОДИТЕЛЬ	ТОНАЛЬНОСТЬ	БАЗОВАЯ ДОЗА ЭКСПОНИРОВАНИЯ, МККЛ/СМ <sup>2</sup>	ПРЯВИТЕЛЬ
XR 1541	Dow Corning	Негативный	2700	Щелочные проявители
PMMA 600K (AR-P 661)	Allresist	Позитивный	250	МИБК+изопропиловый спирт
AR-P 6200	Allresist	Позитивный	90	Амилацетат
ZEP 520A	Zeon Chemicals	Позитивный	75	Амилацетат

Зная перечисленные параметры, можно судить о степени пригодности резистов для использования при формировании низкоразмерных структур с помощью электронной литографии.

## Разрешение

Разрешение – ширина минимального воспроизводимого элемента после проявления резиста. В англоязычной литературе этот размер называется «CD» (critical dimension). В электронной литографии не принципиально является этот элемент зазором либо линией.

Сравнивать разрешение при одинаковых условиях экспонирования некорректно, поскольку каждый резист имеет свою характерную дозу экспонирования. Также разрешение существенно зависит от применяемых растворов и условий проявления, например, известно, что проявление резистов при отрицательных температурах в органических растворителях позволяет добиться минимального разрешения [2].

Для сравнения разрешения различных резистов можно обратиться к двум источникам: официальным описаниям от самих производителей материалов и литературе [3-5]. В **T 1** приведены данные для электронных резистов, описываемых в статье. Все упомянутые резисты имеют разрешение около 10 нм (при разных условиях экспонирования и проявления). Поэтому для выбора оптимального варианта, обеспечивающего заданное разрешение, следует рассмотреть другие характеристики.

## Чувствительность и контрастность

Чувствительность – минимально возможная доза (мкКл/см<sup>2</sup>) для растворения резиста в проявителе. Она определяет время экспонирования, которое будет оказывать существенное влияние на стоимость изделия и пропускную способность установки экспонирования. Обеспечение высокой производительности наиболее критично для сложных топологий с большим количеством разнородных элементов, например, фотомаски для графических процессоров. Время экспонирования, определяемое чувствительностью электронного резиста, является одним из фундаментальных ограничений процесса электронной литографии.

В **Т 2** приведены данные по чувствительности резистов разных производителей, где видно, что чувствительность PMMA, ZEP 520 и AR-P 6200 имеет примерно одинаковый порядок.

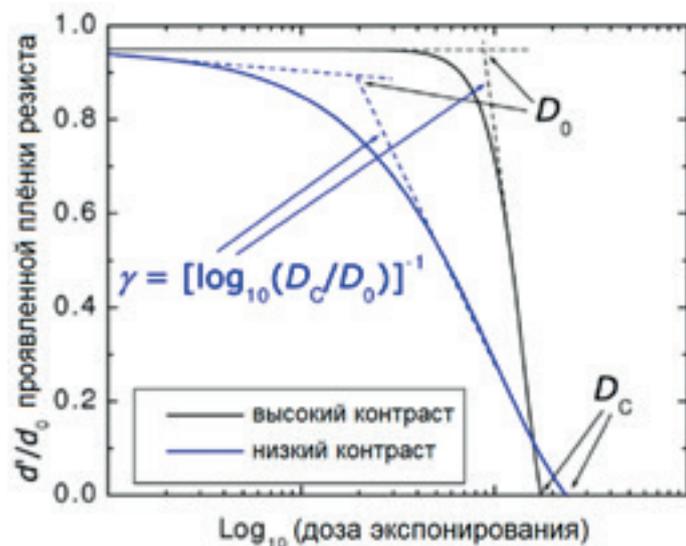
Еще один важный параметр электронных резистов – контрастность. Эта величина характеризует скорость проявления в зависимости от дозы излучения. Для её определения строится специальный график (рис. **1**). Контрастность определяется значением коэффициента  $\gamma$  следующим образом:

$$\gamma = [\log_{10} \frac{D_c}{D_0}]^{-1}$$

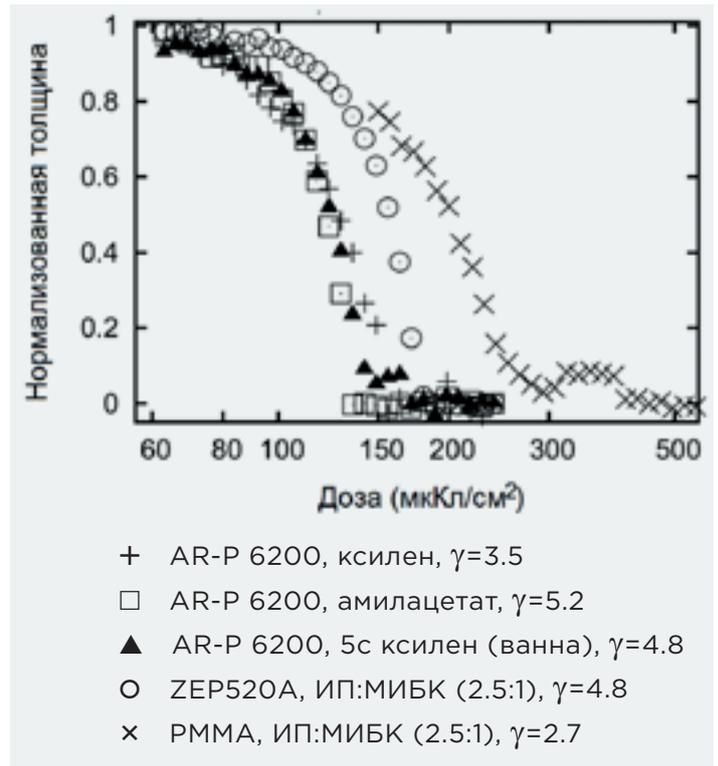
где  $D_c$  – минимальная доза, при которой резист проявляется без остатка,  $D_0$  – максимальная доза, при которой резист не проявляется. Из рис. **1** видно, что при вычислении контрастности  $D_0$  и  $D_c$  определяются из аппроксимации линейных отрезков эмпирически построенной кривой. По сути,  $D_0$  – это чувствительность резиста. Следовательно, чувствительность и контрастность являются связанными понятиями.

В работе [8] построены кривые контрастности для PMMA, ZEP-520A и AR-P 6200 (рис. **2**). Из приведённых данных видно, что контрастность AR-P 6200 наибольшая по сравнению с ZEP-520 и PMMA. Однако контрастности приведённых резистов всё же близки, поэтому они должны вести себя примерно одинаково в процессе проявления.

Контрастность резиста, как и разрешение, существенно зависит от условий проявления. Например, на рис. **2** показано проявление AR-P 6200 в трёх разных режимах. Контрастность максимальна при использовании в качестве проявителя ксилена [8]. Чем выше контрастность, тем менее процесс чувствителен к отклонениям – тем шире «технологическое окно». Это означает высокую воспроизводимость результатов, что особенно важно для серийного производства.

**1**

Типичный вид кривой контрастности резистов.  
 $d'$  - толщина плёнки резиста до проявления,  $d_0$  - после

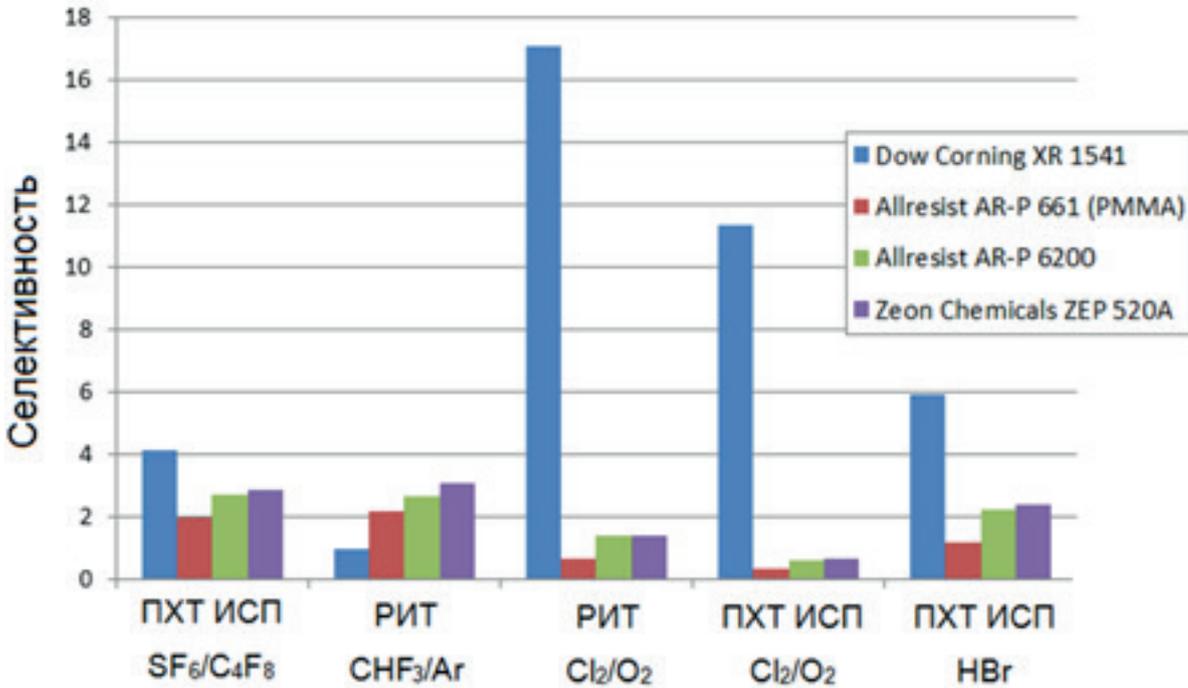
**2**

Кривые контрастности для PMMA, ZEP520A и AR-P 6200 (в различных проявителях) [8];  
 ИП - изопропанол, МИБК - метилизобутилкетон

## Технологичность

Под технологичностью понимается поведение резиста в широком спектре процессов, необходимых для создания функциональных элементов различных нано- и микроструктур (Т-образные затворы транзисторов, металлические проводники, квантовые точки, элементы, сдвигающие фазу проходящего излучения и т. д.). Для создания таких элементов могут использоваться два процесса: прямое и аддитивное структурирование. В первом случае изображение переносится из слоя резиста в нижележащие слои. Во втором – материал наращивается на поверхности, полученной после проявления фоторезиста.

Главным методом прямого структурирования является травление, аддитивного – обратная (взрывная) литография (lift-off). Поскольку элементы, формируемые при электронной литографии, малы, для травления используется плазма, а для обратной литографии – напыление либо разновидности CVD-процессов с последующим удалением резиста и лишнего материала в растворителе.



3 Селективность травления электронных резистов при различных режимах ПХТ: реактивно-ионное травление (РИТ) и ПХТ в индуктивно связанной плазме (ИСП)

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ТРАВЛЕНИИ (ПХТ)**

Исторически для переноса изображения из проявленного фоторезиста на подложку использовались процессы жидкостного травления. Однако с уменьшением топологических норм допуски на ширину элементов стали сравнимы с подтравками, оставляемыми жидкими реагентами. Поэтому основным процессом для переноса изображения стало плазмохимическое травление.

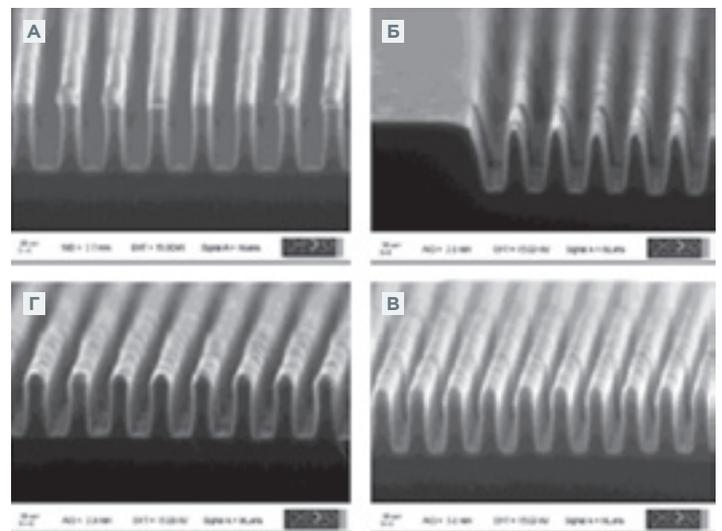
Приведённые в предыдущем разделе данные говорят о том, что практически любой резист позволяет достичь высокого разрешения (около 10 нм) при высокой контрастности. Этот факт ещё не означает, что изображение, полученное в слое резиста, может быть успешно перенесено в нижележащий слой (Cr, MoSi, SiO<sub>2</sub> и прочие). Для переноса изображения из резиста в нижележащий материал с минимальными допусками при ПХТ используются такие газы, как: Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (Cr), SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (Si, MoSi), HBr (MoSi, Si), CHF<sub>3</sub>/Ar (SiO<sub>2</sub>) и другие. Они также могут быть применены для травления недорогих металлов и составных полупроводников. Поэтому очень важно знать селективность резиста к плазменному травлению в указанных газах.

В работе [4] был проведён прямой сравнительный анализ упомянутых резистов при травлении в плазме различных газов на основе галогенов и кислорода. На рис. 3 приведена диаграмма, показывающая селективность резистов в экспериментах по плазмохимическому травлению Cr, SiO<sub>2</sub> и Si. На рис. 4 показан вид одинаковых структур, сформированных с помощью электронных резистов после плазменного травления в HBr.

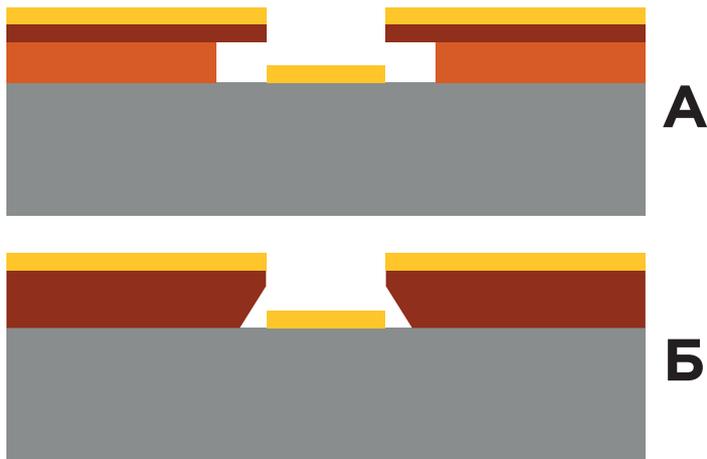
Из приведённых данных видно, что практически во всех случаях наилучшую селективность демонстри-

рует XR 1541. При травлении хлорной плазмой его селективность на порядок выше, чем у других рассматриваемых материалов. Однако XR 1541 обладает худшей селективностью в плазме CHF<sub>3</sub>/Ar, используемой для травления SiO<sub>2</sub>. Такое поведение связано с его структурой: он образует плёнку, по своим свойствам близкую к SiO<sub>2</sub>. Также видно, что практически во всех случаях ZEP 520A и AR-P 6200 имеют сходную селективность, превышающую таковую у ПММА. Кроме того, последний подвергается существенной эрозии при травлении в плазме HBr. Точно также он ведёт себя и при травлении в SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>.

Таким образом, наилучшими резистами для плазменного травления являются XR 1541, ZEP 520 и AR-P 6200.



4 Электронные резисты после процесса травления в плазме HBr: XR-1541 (А), ПММА (Б), ZEP520 (В), AR-P 6200 (Г)



- Напыляемый материал
- Резист
- LOR (или аналог)
- Подложка

5

Принцип проведения взрывной литографии с двумя слоями (А) и одним слоем с отрицательным наклоном стенок (Б)

### ВОЗМОЖНОСТЬ ПРОВЕДЕНИЯ ОБРАТНОЙ (ВЗРЫВНОЙ) ЛИТОГРАФИИ

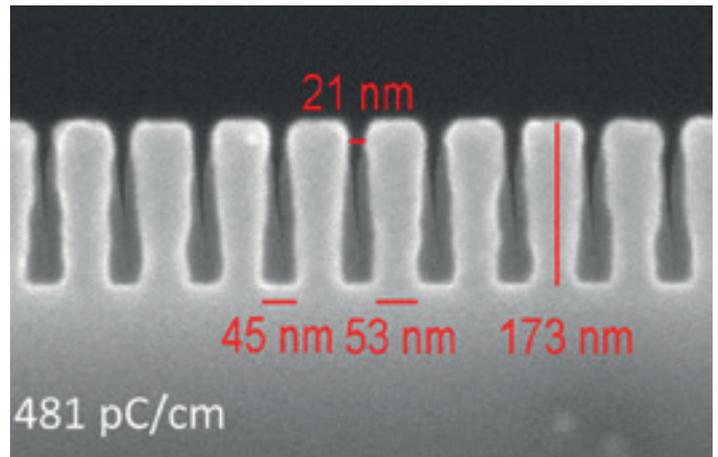
Для проведения обратной литографии существуют два подхода. Первый основан на использовании многослойных композиций материалов, типичный пример – использование композиции LOR+PMMA от Microchem. В этом примере изображение формируется в слое PMMA, а LOR растворяется при проявлении PMMA [6] (рис. 5А). Вторым подходом для проведения обратной литографии является использование только одного слоя с большим наклоном боковых стенок. Этот приём особенно актуален при создании сверхмалых структур (около 10 нм), которые сложно формировать на многослойных резистах (рис. 5Б). Но в рамках данной статьи будет рассмотрена только однослойная литография.

Для успешного проведения процесса однослойной взрывной литографии резист должен удовлетворять трём критериям, а именно:

- возможность формирования структур с отрицательным углом наклона стенок;
- стойкость при повышенных температурах;
- возможность быстрого снятия в органических растворителях.

Все позитивные электронные резисты, рассмотренные в статье, позволяют формировать отрицательные наклонные стенки, что обусловлено эффектом рассеяния электронов при экспонировании (рис. 6). Также все они обладают стойкостью к повышенной температуре (около 150°).

Быстрое снятие в органических растворителях необходимо для успешного удаления материала, осаждённого поверх резиста. PMMA, ZEP 520A и AR-P 6200



6

Отрицательный наклон стенок AR-P 6200 [11]

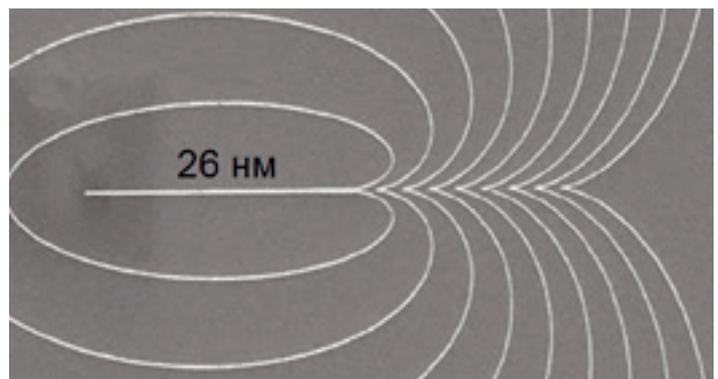
существенно не изменяют свою химическую структуру при литографии и в процессах напыления. Это позволяет им легко растворяться в таких веществах, как N-метилпирролидон и диметилсульфоксид (ДМСО), которые являются наиболее распространёнными реагентами для взрывной литографии. Напротив, XR 1541 после экспонирования образует плёнку, подобную SiO<sub>2</sub>, что не позволяет удалить его в органических растворителях.

Обобщая можно сказать, что при однослойной взрывной литографии наилучшие результаты достигаются при использовании ZEP520, AR-P 6200, PMMA. В качестве примера на рис. 7 приведена структура, полученная с помощью взрывной литографии на AR-P 6200.

### Алгоритм выбора резиста для электронной литографии

При выборе резистов для конкретной задачи необходимо последовательно ответить на ряд вопросов:

- Какова минимальная топологическая норма?
- Какая производительность требуется от участка экспонирования?
- Какие операции будут проводиться после проявления (ПХТ, взрывная литография)?



7

Структура из сплава AuPd, сформированная с помощью взрывной литографии на резисте AR-P 6200 [11]

Если требуется создавать топологические элементы шириной около 10 нм, то подойдёт любой резист из рассматриваемых.

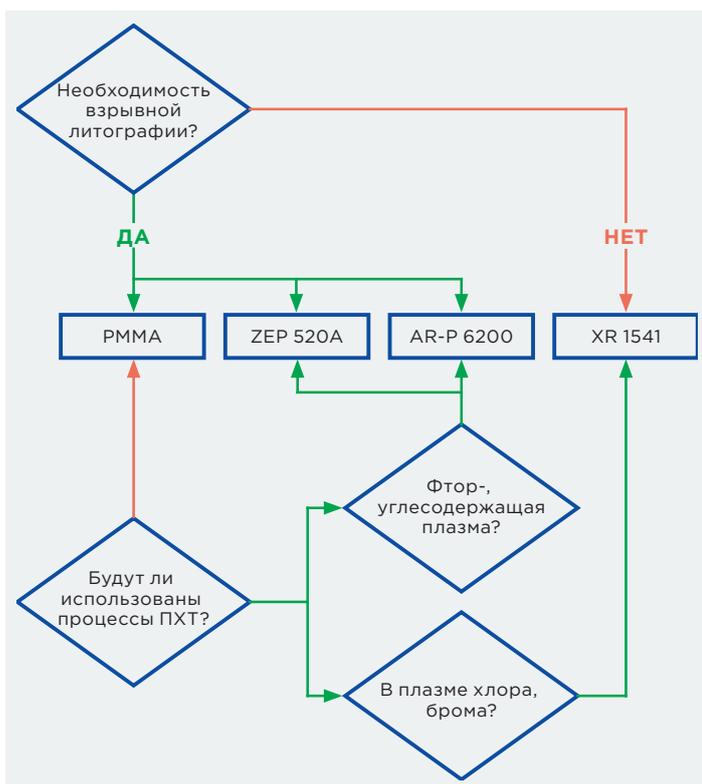
Второй вопрос тесно связан с производительностью. Если требуется высокая производительность, то наиболее подходящими резистами будут PMMA, AR-P 6200, ZEP 520A.

Ответ на третий вопрос можно получить с помощью блок-схемы, приведённой на рис. 8. Как видно из схемы, при некоторых параметрах возможен выбор нескольких резистов. В этом случае выбор полностью зависит от потребителя, поскольку рассмотренные материалы являются эквивалентными.

Таким образом, литографические характеристики резистов не являются исчерпывающими при выборе материала для электронной литографии. Абсолютно все рассматриваемые резисты позволяют достигнуть одинакового разрешения при сравнимых уровнях контрастности. Большинство из них также имеет чувствительность одного порядка. При выборе резиста определяющими являются требования к технологическому процессу, т.е. используемые методы формирования структур.

Электронная литография является главным инструментом при создании фотошаблонов для современных ИМС, а также при исследованиях в области микро- и нанотехнологий.

Основные характеристики при выборе резистов для электронной литографии – разрешение, контрастность, чувствительность и технологичность использования.



8  
Блок-схема выбора резиста в зависимости от предполагаемых технологических процессов

Первые три характеристики позволяют определить режимы проведения литографического процесса. В основном, эти характеристики у всех рассмотренных резистов подобны. Поэтому главным критерием выбора резиста для электронной литографии являются технологические требования. Учитывая их, выбор резиста может быть проведен согласно алгоритму, задающего три вопроса:

- о необходимости взрывной литографии;
- об использовании процессов ПХТ;
- о видах плазмы при ПХТ

Группа компаний Остек сотрудничает с производителями описанных в статье электронных резистов. При необходимости наши специалисты могут оказать технологическую поддержку в вопросах применения резистов для электронной литографии, совместно с производителями провести исследования и тесты.

### Литература:

1. A.E. Grigorescu, C.W. Hagen, Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of the art, *Nanotechnology* 20, 2009, pp. 31
2. W. Hu, Ultrahigh resolution electron beam lithography for molecular electronics, University of Notre Dame, 2009, 184 p.
3. W. Hu et al, Sub-10 nm electron beam lithography using cold development of polymethylmethacrylate, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, №22(4), 2004, pp. 1711-1716
4. A. Goodyear et al, Direct comparison of the performance of commonly used e-beam resists during nano-scale plasma etching of Si, SiO<sub>2</sub> and Cr, *Proceedings of SPIE*, Vol. 9428, 8 P, 2015
5. D. M. Tanenbaum et al, High resolution electron beam lithography using ZEP-520 and KRS resists at low voltage, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, №14(6), 1996, pp. 3829-3833
6. MicroChem Nano PMMA and copolymer product datasheet
7. ZEON Chemicals ZEP 520A Technical Report
8. S. Thoms, D. S. Macintyre, Investigation of CSAR 62, a new resist for electron beam lithography, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 32, №16, 2014, 7 P
9. Dow Corning XR-1541 E-Beam Resist Product Information
10. Allresist Positive E-Beam Resists AR-P 6200 (CSAR 62)
11. M. Schirmer et al, Chemical Semi-Amplified Positive E-Beam Resist CSAR 62 for Highest Resolution, *Proceedings of SPIE*, Vol. 8886, 7 P, 2013.