**ФОТО-, ЕЛЕКТРОНО- І РЕНТГЕНОРЕЗИСТИ**

**Реферат**

Ужгород-2005

ВСТУП

Розділ 1.ФОТОРЕЗИСТИ

1.1Вступні зауваження

1.2.Позитивні фоторезисти

1.3.Негативні фоторезисти

Розділ 2.ЕЛЕКТРОНОРЕЗИСТИ

3.1.Негативні електронорезисти

3.2.Позитивні електронорезисти

Розділ 3.РЕНТГЕНОРЕЗИСТИ

4.1. Позитивні рентгенорезисти

4.2. Негативні рентгенорезисти

ВИСНОВОК

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

ВСТУП

Розробка і виробництво виробів електронної техніки ґрунтується на застосуванні різноманітного асортименту технологічних прийомів, найважливішим з яких є відтворення зображення інтегральних мікросхем. Постійне підвищення вимог до точності виготовлення елементів мікросхем викликає необхідність різних модифікацій методу фотолітографії; розробки нових технологічних процесів електроно- і рентгенолітографії.

Успіхи сучасної технології, перспективи її розвитку багато в чому визначаються властивостями використовуваних чуттєвих до одержання захисних матеріалів (фото-, електроно- і ренгенорезистів), технологією їхньої обробки і застосування. Так, розвиток фотолітографії викликав появу фоторезистів широкого діапазону дії. Два-три десятиліття назад застосовувалися склади, відомі ще в поліграфії (полівініловий спирт, шелак, альбумін) . Однак розвиток технології мікроелектроніки, підвищення ступеня інтеграції виробів визначили розробку нових матеріалів. Для їхнього створення були успішно використані теоретичні представлення органічної фотохімії.

У теперішній час відбувається подальше удосконалювання техніки одержання і застосування фоторезистів в області підвищення їх світлочутливості, поліпшення захисних властивостей і реалізації потенційно високої роздільної здатності.

Паралельно з розвитком процесів електроно- і рентгенографії відбувається й удосконалювання відповідних захисних матеріалів. Для цієї мети були використані природні властивості полімерів реагувати на вплив випромінювань з високою енергією. У результаті в даний час у практиці електроно- і рентгенолітографії використовується ряд захисних матеріалів з високою електроно- і рентгеночутливістю.

Метою даної курсової є огляд основної наукової літератури по фото-, електроно- і рентгенорезистам.

1.ФОТОРЕЗИСТИ

1.1Вступні зауваження

У загальному виді фото-, електроно- і рентгенорезисти являють собою органічні композиції, що складаються з чутливої до використовуваного випромінювання органічної сполуки - полімеру, розчинників і добавок, що модифікують властивості складів. Терміни фоторезист, електронорезист і рентгенорезист по своєму змісті визначають властивості не композицій, а захисних плівок, сформованих на підкладках з цих композицій, тобто їхня чутливість до випромінювання і стійкість до впливу агресивних середовищ. Однак у сформованій практиці ця термінологія використовується стосовно до композицій. Таким чином, можна уточнити застосовувану термінологію:

Фото-, електроно- і рентгенорезисти - органічні композиції, з яких можуть бути сформовані плівки, що володіють чутливістю до світла, електронного потоку і рентгенівського випромінюванню відповідно, що змінюють свої властивості і, насамперед, розчинність під дією актинічного випромінювання і при цьому захищають від впливу використовуваних у технології інтегральних мікросхем агресивних середовищ [2].

Актинічним називається випромінювання , яке викликає незворотні зміни властивостей фоторезистивного шару.

По формальних ознаках застосування, обумовлених різними реакціями, що протікають у плівках під впливом випромінювань, і характером зміни їхніх властивостей, фото-, електроно- і рентгенорезисти поділяються на негативні і позитивні.

Негативними фото-, електроно- і рентгенорезистами називаються органічні композиції, плівки яких у місцях впливу актинічного випромінювання втрачають розчинність, у результаті чого при наступній обробці покриття відповідним розчинником з поверхні підкладки видаляються тільки неопромінені ділянки.

Позитивними фото-, електроно- і рентгенорезистами називаються органічні композиції, плівки яких у місцях впливу актинічного випромінювання змінюють свою розчинність таким чином, що при наступній обробці покриття відповідним розчинником відбувається видалення з поверхні підкладки тільки опромінених ділянок.

Для всіх типів фото-, електроно- і рентгенорезистів існує ряд основних вимог, яким вони повинні задовольняти. До цих вимог можна віднести:

- високу інтегральну чутливість до енергетичного спектра використовуваного випромінювання;

- високу селективність впливу проявників при обробці експонованих плівок з метою видалення опромінених або неопромінених ділянок;

- здатність композицій формувати тонкі покриття, що володіють однорідністю, мінімальною дефектністю, стабільністю в часі, визначеною адгезією до застосовуваної підкладки, стійкістю до впливу агресивних середовищ;

- здатність реалізувати потенційні можливості використовуваних систем відтворення зображень за роздільною здатності.

Ці основні вимоги реалізуються як при виборі і синтезі складових частин композицій, так і при розробці оптимальних режимів застосування фото- , електроно- і рентгенорезистів.

1.2.Позитивні фоторезисти

*Фоторезисти* - складні полімерно-мономерні системи, у яких під дією випромінювання визначеного спектрального складу протікають фотохімічні процеси [1].

Фоторезисти, розчинність яких після опромінювання зростає називаються позитивними.

Позитивні фоторезисти під дією випромінювання розкладаються і легко усуваються з підкладки , а захисні властивості має неопромінений фоторезист.

Відрізняючись своєю високою роздільною здатністю і точністю виготовлення елементів інтегральних мікросхем в достатньо широкому технологічному діапазоні, позитивні фоторезисти займають у даний час домінуюче положення в мікроелектронній технології.

До складу усіх фоторезистів входять світлочутливі компоненти хінондіазидного типу, полімерні складові, система розчинників і різні добавки, що регулюють властивості матеріалу.

Після експонування випромінюванням з довжиною хвилі 150- 800 нм засвічені області позитивних фоторезистів проявляються зі швидкістю R,приблизно на порядок більшою, ніж швидкість проявлення незасвічених ділянок (R0).Профілі резиста, кращі для різних видів літографічного процесу, формуються при різних дозах і співвідношеннях швидкостей проявлення R/R0*.*

Історично позитивні фоторезисти на основі діазохінонів (ДХ) і новолачних (фенол-формальдегідних) смол (Н) використовувалися ще до 1940 р. у якості центрифугуючих діазоніевих компаундів для копіювання і розмноження документів.

Завдяки гарному поглинанню випромінювання ртутних ламп на довжинах хвиль 365, 405 і 435 нм і нечутливості до кисню (на відміну від азидкаучукових резистів) ДХН-резисти після 1975 року зайняли чільне місце у фотолітографії [3].

В даний час дуже багато фірм виготовляють ДХН-резисти, що складаються з фотоактивного діазохінонового ефіру і фенольної новолачної смоли. На рис.1.1 зображені хімічні формули діазохінонового ефіру і фенольної новолачної смоли.

Основою отримання зображень в позитивних резистах являються фотохімічні перетворення невеликих фото активних добавок або полімерних матеріалів:

Неполярний → Полярний,

Полярний → Неполярний,

Полімер → Мономер.

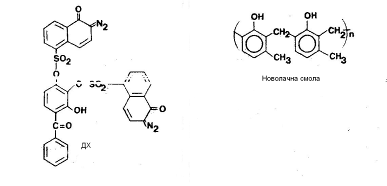


Рис.1.1.Хімічні формули діазохінонового ефіру і фенольної новолачної смоли.

Система ДХН являється хорошим прикладом двохкомпонентного резиста, що шляхом фотохімічного перетворення переводиться в полярний, розчинний стан (рис.1.2).

Гідрофільна смола робиться нерозчинною в лужному проявнику додаванням 15% ДХ. У складі ДХН фоточутливість забезпечується фотоактивною ДХ-компонентою, а резистивні властивості плівки - комерційною новолачною смолою.

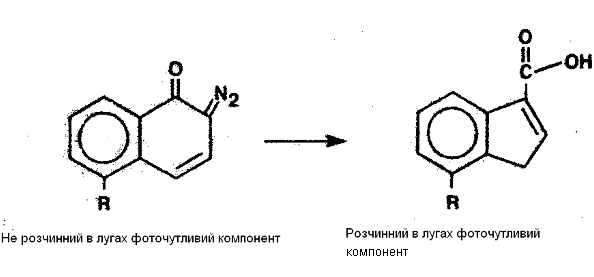


Рис.1.2. Види фоточутливих компонентів.

Для експонування в ультрафіолетовому (УФ) діапазоні (200-300 нм) застосовуються інші типи позитивних фоторезистів, тому що в цьому діапазоні новолачная смола має низьку прозорість (рис.1.3) [4].

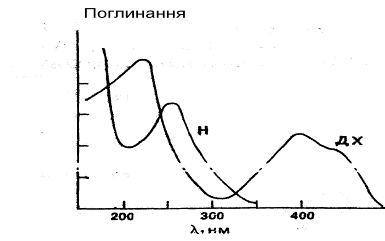


Рис1.3.УФ - спектри поглинання новолака і діазохінонового чутливих елементів.

Однією з особливостей позитивних фоторезистів порівняно з негативними є те, що їх складові являються жорстколанцюговими смолами з невеликою молекулярною масою і низькомолекулярними світлочутливими компонентами. Їх плівкоутворення у великій степені залежить від системи розчинників, їх енергетичних властивостей, співвідношення швидкостей випаровування і часу центрифугування.

Діазохінонові (ДХН) фоторезисти. ДХН-резисти складаються із новолачної смоли, змішаної з невеликою кількістю діазонафтохіноновою фотоактивною добавкою. Фото активний інгібітор розчинення добре поглинає випромінювання ліній спектру ртуті на 365, 405 і 435 нм, але в основному прозорий в області середнього УФ, якщо його спектр поглинання не зсунутий спеціально в короткохвильову область добавкою алкилсульфонильніх ефірів.

Позитивні резисти на основі новолачних смол мають ряд важливих переваг у порівнянні негативними резистами, які зшиваються:

При проявленні водним розчином лугу (без набухання ) у першу чергу анізотропно розчиняються найбільш сильно засвічені внутрішні області зображень, а зовнішні області, за експоновані розсіяним випромінюванням, розчиняються незначно. Негативні ж резисти виявляються з боку цих зовнішніх областей, що у випадку резистор, які зшиваються, не розчиняються через набухання. Максимально досяжне аспектне співвідношення для негативних фоторезистів складає 1. Крім того, їхні проявники:

1. Екологічно шкідливі.

2. Не чутливі до кисневого інгібірування фотохімічних реакцій.

1. Мають найкращу серед звичайних резистів плазмостійкість завдяки наявності фенольних компонентів у смолі.
2. Можуть бути термічно стабілізовані до 200 °С .
3. Допускають допроявлення, легко видаляються, придатні для  
    вибухової літографії.
4. Можуть використовуватися для двошарових резистних систем в  
    якості маски, стійкої в плазмі О2 .
5. Можливе звертання зображень для одержання негативного зображення.

Головними недоліками позитивних ДХН-резистів є:

1.Малий допускна параметри проявлення при малих дозах експонування.

2.Уміренний контраст (γ<2) у багатьох промислових ДХ-резистів.

3.Середня чутливість, 75 мДж/см2, зв’язана з низьким квантовим виходом ~ 0,2.

4.Погана адгезія до поверхні кремнію. Потрібна обробка пластини перед нанесенням.

1.3.Негативні фоторезисти

*Фоторезисти*, у яких розчинність експонованої ділянки зменшується, називають негативними [3].

Тобто, *негативними резистами* є полімери або композиції, що залишаються в експонованій області після проявлення. Після експонування резист стає в більшому ступені нерозчинним (повільніше розчиняється), ніж неекспонований. Нерозчинність може бути викликана:

1) збільшенням молекулярної ваги внаслідок полімеризації або поперечної зшивки;

2) зміною полярності в результаті утворення більш полярних або напроти менш полярних функціональних груп;

3) зміною ступеня окислювання іона або стабільною іонізацією комплексу з переносом заряду.

Дія найбільш розповсюджених резистів заснована на неупорядкованому поперечному зшиванні (рис.1.4) основних або бічних ланцюгів.

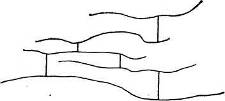


Рис.1.4. Звичайне поперечне зшивання хаотично орієнтованих полімерних ланцюгів. На утворення кожної поперечної зшивки потрібно не менш одного окремого акта впливу випромінювання. Для показаних тут п'яти полімерних ланцюгів потрібно від п'яти до десяти таких актів.

На кожну зшивку потрібно не менш одного фотохімічного акта, що активує цей процес. У рідкій фазі полімеризацію мономера при низькій дозі опромінення (чутливість висока) можна забезпечити за рахунок ланцюгових реакцій. У результаті первинної фотохімічної реакції утвориться ініціатор (І), що починає полімеризацію шляхом приєднання до мономера. У свою чергу до цього мономера приєднується наступна ланка і т.д. Цей процес, послідовно поширюючись на 104 мономерних одиниць, закінчується утворенням лінійної полімерної молекули (рис.1.5).

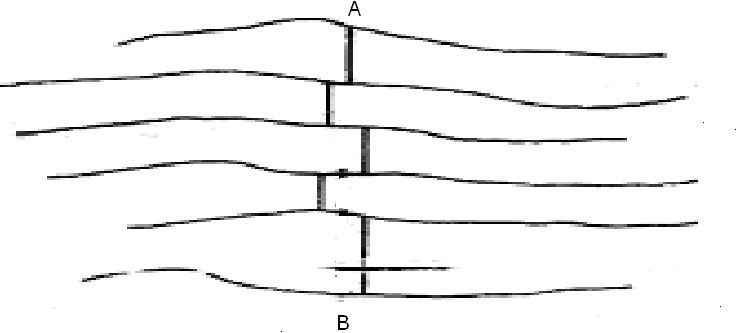


Рис.1.5. При упорядкованій орієнтації полімерних молекул одиничний радіаційний вплив у точці А приводить до поперечної зшивки п'яти полімерних ланцюгів, що перериваються в точке В. У результаті зшивання утвориться сітчаста структура; квантове посилення (вихід) дорівнює 5. Один фотон ініціює п'ять хімічних реакцій.

Для неупорядкованої полімеризації рідкофазної мономерної системи, що ініціюється одиничним фотохімічним актом, була обчислена теоретична максимальна чутливість фоторезисту - 1 мДж/см2. Нажаль, при кімнатній температурі рідкі мономери не утворять не лип­ких плівок, тому як резисти вони не представляють практи­чного інтересу.

Якщо мономери розподілені в твердій плівці, то із-за високої в’язкості середовища радикали не рухаються, поширення реакції обмежено і досягається лише 10 - кратна конверсія по ступеню полімеризації.

У сучасній модифікації класичної вільнорадикальної полімеризації для негативних резистів використовується поверхнева постполімеризація. На поверхні полімеру створюються вільні радикали або катіони (у результаті розкладання онієвих солей опроміненням). Плівка приводиться в контакт із мономером, що полімеризується поверх зображення. При дуже малих дозах опромінення (< 5 мДж/см2) можна одержати гарний двошаровий резист, якщо використовувати кремнієвмісні мономери. Замість лінійних ванільних мономерів, що полімеризуються в розчинний полімер, можна використовувати розгалужені мономери, в частковому випадку поліфункціональні акрилати.

З усіх видів полімеризації (рис.1.6) упорядкована полімеризація є найбільш ефективним способом швидкого перетворення мономерів або мономерних придатків у зшиті або високомолекулярні полімери. Однак для досягнення нерозчинності реальних резистів використовується головним чином неупорядковане міжмолекулярне зшивання [3].

Зниження розчинності при експонуванні проходить по стадіях через агломерацію до гелеутворення (рис.1.7). У гель - фракції може бути присутнім золь-фракція (розчинна), що обумовлено полідисперсністью полімеру, тобто наявністю низькомолекулярних компонентів.

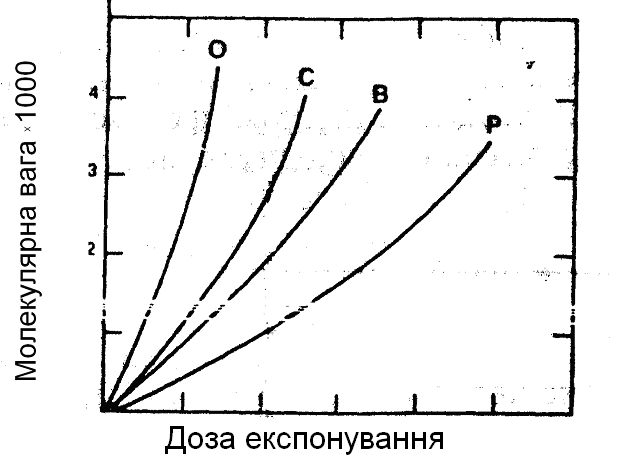


Рис.1.6 Зміна молекулярної ваги в залежності від дози у випадках: О - упорядковане зшивання; С - неупорядкованого зшивання; В - розгалуження;

Р - лінійної полімеризації.

Полідисперсність представляється у виді відношення середньої вагової молекулярної маси (Мw) до середньо чисельної (Мn) і змінюється від 1 (монодисперсний розподіл) до приблизно 15. Полідисперсність і дисперсність більшості вільнорадикальних полімерів лежить у діапазоні від 1,5 до 3. По ідеї максимуми чутливості, роздільної здатності і виходу полімеризації в системах, що зшиваються, забезпечуються у випадку монодисперсних полімерів з найбільшою молекулярною вагою. Однак полімери з меншою молекулярною вагою менш схильні до набухання, у силу чого мають велику роздільну здатність, ніж високомолекулярні. На практиці в більшості випадків використовуються полідисперсні полімери, що зв'язане з високою вартістю одержання монодисперсних полімерів.

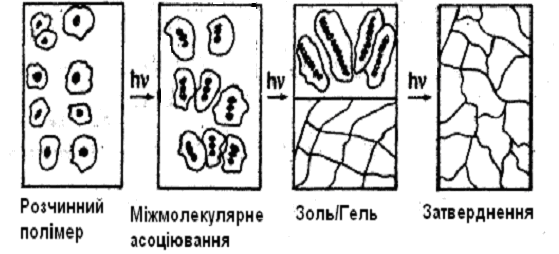


Рис.1.7.Стадії фото індукованого пониження розчинності резиста, який зшивається.

*Фоторезисти на основі поливинилциннамата і його похідних* . Основою цього типу фоторезистів є полімери типу полівінілциннамата, що містять групи СО-СН=СН-R, де R може бути - C6H5; -СН = СН- C6H5. Максимум поглинання полівінілциннамата в області 280 нм обумовлює необхідність його сенсибілізації, для чого застосовують з’єднання типу 2-кето-3-метил-1,3-діазобензантрона,1-метил-2-бензоіл-метилен-нафтотіазолина.

Запропоновано наступний типовий процес застосування фоторезистів на основі полівінілциннамата [2] :

1) підкладки піддаються фізико-хімічному очищенню з метою знежирення і видалення механічних забруднень. Для SiО2 рекомендується термообробка при 473 К протягом 1 години безпосередньо перед нанесенням покриття. Рекомендується також збереження пластин у середовищі азоту при контрольованій вологості близько 20%. Можлива також обробка SiO2 і збереження пластин у герметичних посудинах у парах фреону;

2) фоторезисти очищаються і при необхідності розбавляються. Рекомендується наносити плівки фоторезистів на центрифузі в атмосфері очищеного азоту при температурі приблизно 293 К і відносній вологості 20%. Оцінюють задану товщину покриття і перевіряють експериментально.

1. сушіння сформованих плівок проводиться в установці з інфрачервоним нагріванням при температурі 353 К протягом 180 секунд в атмосфері азоту. Слід зазначити, що рекомендуєма температура сушіння підтверджується термомеханічними дослідженнями полівінілциннамату і співставляється з температурною областю переходу полімеру (рис.1.8);

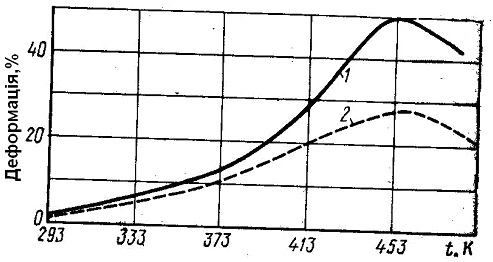


Рис.1.8.Термомеханічні властивості полівінілциннамата: 1 - до опромінення; 2 – після опромінення.

4) дослідження світлочутливості фоторезисту показало, що вона знаходиться в зворотній залежності від кількості залишеного в плівці розчину. Фоторезисти на основі полівінілциннамату мають більшу стабільність світлочутливості при зміні зовнішніх умов експонування, ніж склади на основі циклокаучуку;

5) можливі різні варіанти проявлення плівок фоторезисту. По одному з них плівки видержуються по черзі в посудинах із проявником (толуол або трихлоретилен) протягом 30 с в кожному. По іншому варіанті - проявлення проводять протягом 30 с у трихлоретилені з послідовним промиванням у суміші трихлоретилену і ізопропілового спирту (1:1). Можливо також проявлення у парах трихлоретилену протягом 60-90 с. Після проявлення і промивання плівки сушаться або на повітрі, або в атмосфері азоту, а потім з метою видалення розчинників при температурі 373 К протягом 600 с;

1. друга термообробка рекомендується протягом 1 години при температурі близько 423 К. Можлива також обробка при температурі 443-453 К протягом 600 - 900 с;
2. для видалення плівок фоторезисту після операції травлення застосовуються або плазмохімічні, або фізико-хімічні ме­тоди з застосуванням розчинників типу хлористого метилену, а також обробка в кислотах типу кислоти Каро і H2SO4.

Плівки фоторезистів товщиною 0,6-0,9 мкм в умовах контактної фотолітографії відтворюють елементи зображення розміром 1,5-2,5 мкм.

*Фоторезисти на основі циклокаучуків і їхніх похідних* [2]. Фоторезисти, як правило, містять фотонеактивний циклокаучук (або його похідні), світлочутливу добавку типу бісазидів і систему розчинників.

Циклокаучуки в порівнянні з вихідними каучуками відрізняються значно меншою схильністю до набрякання при проявленні і поліпшеною адгезією до підкладок.

Фоторезисти на основі циклокаучуків різних фірм відрізняються між собою відносною молекулярною масою, ступенем циклізації полімеру.

Як розчинники для фоторезистів використовують звичайно суміш ксилолу (82%) і толуолу (12%). Ці композиції володіють поверхневим натягом (28—29)·10-7 Дж/см2 і забезпечують одержання задовільних плівок з рівномірною структурою. Для поліпшення адгезії рекомендується вводити до складу фоторезистів ряд сполук типу N - заміщених імидів.

Нанесення і наступне сушіння рекомендують проводити в інертній атмосфері. Товщина покриття залежить від призначення операції і для тонкоплівкової технології складає 0,3-3,5 мкм, а для травлення SiО2 і Si - 1 - 1,3 мкм, і крім того, вибирається з урахуванням мінімальної дії кисневого ефекту. У ряді випадків практикується двох- або триразове нанесення фоторезисту з метою зменшення кількості дефектів.

2.ЕЛЕКТРОНОРЕЗИСТИ

*Електронорезисти* представляють собою композиції електронно-чутливих полімерів в органічних розчинниках [5]. Вимоги до електронорезистів: висока чутливість до експонуючи електронів, висока роздільна здатність (можливість відтворення елементів розміром до 0,21...0,3 мкм), низька мікро дефектність плівки резисту (до 0,1 см-1), добра адгезія до напівпровідникових матеріалів, висока термічна, плазмохімічна та хімічна стійкість під час процесів, пов’язаних з мікро гравіруванням напівпровідникових шарів.

2.1.Негативні електронорезисти

Одними з перших полімерних матеріалів, досліджених у якості електронорезистов, були негативні фоторезисти на основі полівінілциннамата і циклокаучуку. Були докладно досліджені фоторезисти KPR, KMER, KTFR, KOR і енергетичні характеристики взаємодії електронів із плівками полімерів [4].

Добре досліджені порівняльні характеристики чутливості плівок полівінілбензол-n-азида і полівінілбензол-n-сульфоназида до світла і потоку електронів у залежності від їхньої молекулярної маси.

На ранніх стадіях вивчення більшість полімерів, широкий набір яких вироблявся промисловістю, розглядалися як негативні, а не позитивні резисти. Коли було виявлено, що негативні резисти, що зшиваються, піддані дії усіх видів ефекту близькості, можливість прямого малювання в плівці товщиною 1 мкм на поверхні кремнію виявилася не настільки вже й надійними. Так як середня величина кута зворотного розсіювання електронів дорівнює 45°, то основа елемента зображення виходить ширше його вершини (рис.2.1). Розмір області поширення розсіяних від підкладки електронів порівняємо з розміром самого елемента.

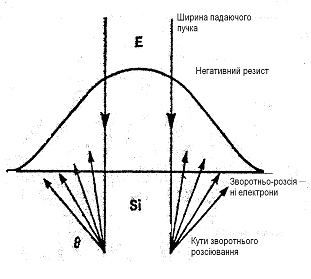


Рис.2.1.Зворотньо розсіянні електрони розширюють зображення в негативному резисті.

Самим головним сімейством негативних електроно-променевих резистів є в першу чергу системи на основі вінілкарбонів з реакційно здатними бічними ланцюгами (рис.2.2):

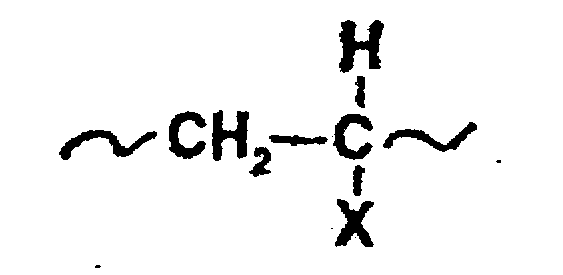


Рис.2.2.Система на основі вініл карбону,

де Х – хлорстирол, епоксид або алліл.

Під час відсутності кисню при експонуванні бічні ланцюги епоксида й алліла утворять довгоіснуючі радикали, схильні до постполімеризації. Для резистів на основі вініла чим довший бічний ланцюг, тим більше схильність до набухання. Більшість негативних резистів на алкільній основі нестійкі, але придатні для рідинного травлення 10Х-шаблона з хрому, що складається з окремих сегментів розміром від 20 до 30 мкм. Сучасний напрямок розробок - використання сухого плазмового травлення - стимулює пошук більш стійких матеріалів. Для прямого травлення кремнію необхідна така ж стійкість до травлення, як у позитивних резистів на фенольній основі. Полістирол і його хлоровані похідні складають основу електронного резиста з гарною стійкістю.

*Полістирол* [7] - відноситься до негативних фоторезистів з невисокою електроночутливістю (менше 10-5 Кл/см2), але задовільною контрастністю (1,4-2,7), яка досягається за рахунок зменшення дисперсності полімера. Плівки на його основі володіють добрими захисними властивостями при хімічному і особливо й особливо іонно-плазмовому травленні і можуть бути рекомендовані для застосування в проекційній електронолітографії, де чутливість матеріалу не грає такої ролі, як у скануючих установках. Слід зазначити, що чутливість плівок може бути підвищена при введенні в полістірол замінників типу хлору, брому і т.п. Так, хлорметилированний полістірол (22 % Сl) має чутливість приблизно 1,4·10-7 Кл/ см2, а йодований полістірол приблизно 6·10-5 Кл/см2.

*Полібутадієн і епоксидований полібутадієн.* Електроночутливість полібутадієну при його епоксидуванні узбільшується з (З-5)·10-6 до (1-2)·10-7 Кл/см2. У той же час підвищується його роздільна здатність за рахунок того, що епоксидований полібутадієн має меншу схильність до набухання при проявленні. Поряд з цим епоксидований полібутадієн має малу контрастність. Плівки полімерів володіють високою адгезією практично до всіх типів підкладок і задовільними захисними властивостями в процесах травлення.

*Полідіаллілфталат* - термічно стійкий матеріал для електронорезистів з чутливістю на рівні (1-2)·10-6 Кл/см2 (Е=1,6·10-15 Дж). Плівки полімеру володіють хорошими захисними властивостями.

*Сополімери малеїнового ангідриду і дивінілового ефіру* представляють собою полімери загальної будови, зображені на рис.2.3:

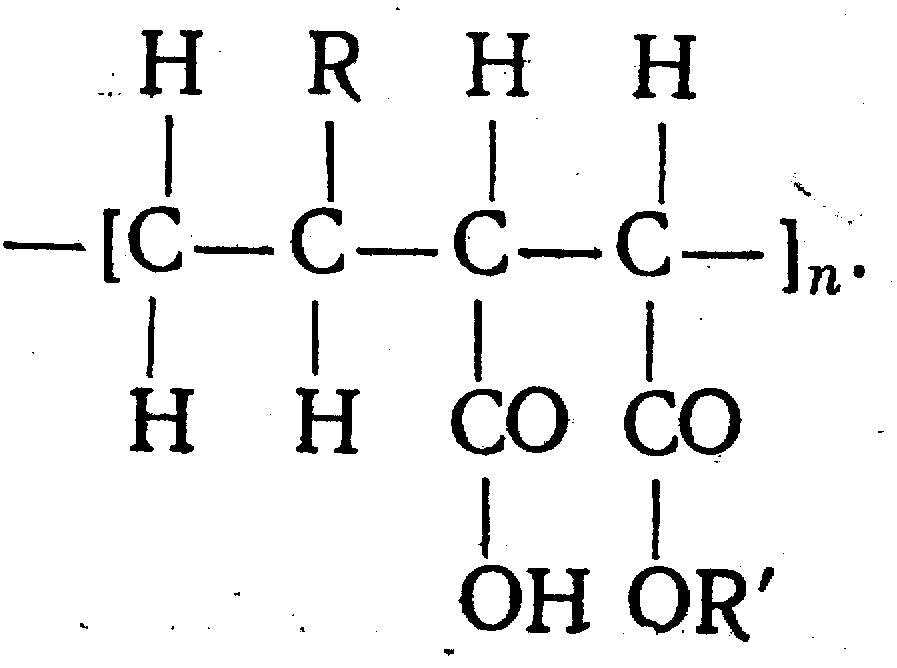
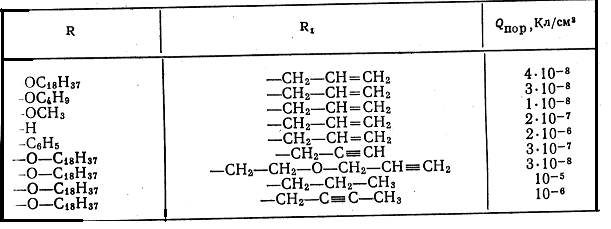


Рис.2.3. Сополімери малеїнового ангідриду і дивінілового ефіра.

У таблиці 2.1 приведені типи отриманих сополімерів і їх електроночутливість.



Таблиця 2.1.Електроночутливість сополімерів мелаїнового ангідриду.

*Полівінілферроцен* - відрізняється своєю низькою электроночутливістю і високою контрастністю. Наявність у структурі макромолекул заліза забезпечує поглинаючу здатність матеріалу.

*Поліциклогексадієн-1,3* - один з нових полімерів, запропонований як основа електронорезистів. Володіючи задовільною електроночутливістю і контрастністю, полімер у той же час забезпечує задовільний захист поверхні підкладок від агресивних середовищ як при хімічному, так і при іонно-плазмовому травленні.

Проведені дослідження негативних електронорезистів показали [2], що:

а) нижче граничної густини зарядів (Qпор) у плівках негативних­ електронорезистів також протікають радіаційно-хімічні процеси, що приводять до появи розгалужених макромолекул з більшою молекулярною масою, однак нерозчинної фракції не утвориться;

б) при подальшому збільшенні густини зарядів товщина  
 зшитого шару збільшується до насичення і при максимальній  
 густині зарядів досягає свого граничного значення;

в) збільшення енергії електр онів (Ео)приводить до зниження  
 абсолютних значень Qпор і Qмакс і контрастності плівок, тобто  
 знижується не тільки електроночутливість, але і роздільна здатність електронорезистів;

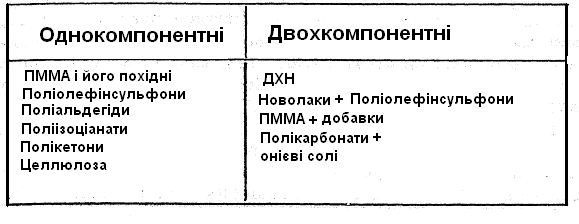
г) зниження товщини плівок електронорезистів також приво­дить до зменшення їх електроночутливості;

д) при прояві плівок електронорезистів, супроводжуюча початковим набряканням, вимиванням зольфракції, товщина зшитих плівок стає меншою за початкову.

2.2.Позитивні електронорезисти

З *поліметилметакрилату* (ПММА), про який вперше повідомлялося як про електронний резист в 1968 році Халлером і ін., почався розвиток усіх резистів, що експонуються високоенергетичним випромінюванням. ПММА має дуже високу роздільну здатність. За останні роки до великих досягнень у розробці резистів на основі поліметилметакрилату можна віднести 100-разове збільшення чутливості, підвищення термо- і плазмостійкості і реальну технологію літографії з цілком сухим нанесенням і проявленням резиста. ПММА - не єдиний позитивний електронний резист (таблиця 2.2).

Через широку поширеність акрилатних мономерів безліч замісників ПММА ретельно вивчалися як потенційні електронні резисти. В усіх вінільних полімерах із двома замісниками в мономері зв’яки в ланцюгові здатні розриватися.



Таблиця 2.2.Сімейство позитивних електронних резистів.

Низькотемпературні полімери (ТС<25°С) можуть поділятися на більш дрібні фрагменти в результаті неупорядкованого розриву основного ланцюга. Теоретично будь-який полімер може перейти знову у мономер:

Полімер → Мономер

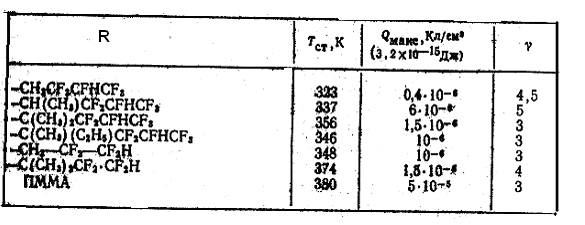
шляхом катіонного, аніонного або радикального розкладання з виходом 10-104 в залежності від того, який із процесів домінує - дифузія радикалів чи рекомбінація [4]:

Експонування полімера → Полімерні фрагменти → Полімер.

Поліметилметакрилату властиві стійкість до різних видів хімічної дії, стабільність і відтворюваність своїх параметрів [6]. При утворенні електронорезистів використовується широкий асортимент розчинників, із яких найбільш поширеними є метилізобутилкетон, толуол, бутиловий спирт, ізопропанол. В якості проявників рекомендуються суміші на основі метилетилкетона і ізопропанола (3:1) або суміші на основі метилізобутилкетона і бутилового спирту або ізопропанола.

*Поліфторалкілметакрилати*. Заміна метильного радикала в ПММА фторалкільними радикалами (таблиця 2.3) приводить до значного збільшення чутливості плівок електроно резистів і в ряді випадків до збільшення контрастності. Наприклад, полігексафторбутилметакрилат володіє чутливістю Qмакс=0,4·10-5 Кл/см2.

*Полі-α-метилстірол* відноситься до полімерів, на основі яких створені електронорезисти, що володіють недостатньою чутливістю. Він може бути застосований у проекційних установках експонування.



Таблиця.2.3.Властивості поліфторалкилметакрилатів.

*Полі-α-ціанетилакрилат і його сополімери*. Хімічна формула сополімерів ά-ціанетилакрилата , амідоетилакрилата , ά-ціанетилакрилата і мета крилата зображена на рис.2.4.

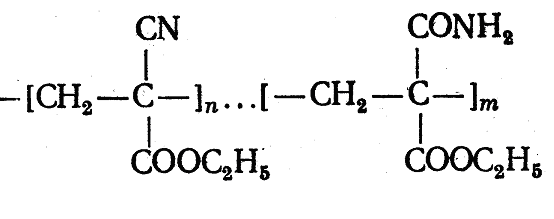


Рис.2.4

*Полімери на основі α, β - ненасичених кетонів*. Полімери, які володіють більш великою електроночутливістю, ніж полі метилметакрилат, отримують полімеризацією або сополімеризацією метилизопропенилкетона. Для таких полімерів Qмакс складає (2-6)·10-6 Кл/см2 і може варіювати як за рахунок молекулярної маси і полі дисперсності молекул, так і за рахунок хімічної структури сополімеризуючого другого мономера, в якості якого можуть використовуватися метилметакрилат, етилкрилат, стірол.

Розгляд властивостей окремих представників позитивних електронорезистів показує, що основні вимоги, віднесені до негативних складів, прийнятні і для них. Варто тільки особливо відзначити більш важливе значення для позитивних матеріалів молекулярно-масовий розподіл полімерів і необхідність максимального значення відношення швидкостей розчинених опромінених і неопромінених ділянок плівок.

3.РЕНТГЕНОРЕЗИСТИ

Основним механізмом поглинання рентгенівського випромінювання у твердих тілах є фотоефект, у результаті якого фотоелектрони здобувають енергію поглинаючих квантів. У зв'язку з цим резисти, чуттєві до електронного випромінювання, повинні бути чуттєві і до рентгенівських променів. Однак у рентгенолітографії питання підвищення чутливості резистів має свої специфічні особливості. Як уже відзначалося, поглинання рентгенівських променів речовиною росте з ростом довжини хвилі випромінювання. Тому можна було б рекомендувати для підвищення чутливості рентгенорезистів проводити процес рентгенолітографії в ультра’яких рентгенівських променях (з довжиною хвилі в кілька нанометрів). Але при переході до цього діапазону довжин хвиль різко падає пропускання підкладки рентгеношаблонів.

До дійсного часу знайдено одне з рішень проблеми підвищення чутливості рентгеношаблонів, що полягає в переході до діапазону досить коротких довжин хвиль випромінювання, де прозорість підкладок рентгеношаблонів задовільна, і у введенні до складу молекули резиста атомів елемента, що поглинають істотно більше випромінювання на цих довжинах хвиль, ніж атоми молекули полімерної основи раніше розроблених електронорезистів. Розглянемо, наприклад, властивості негативних рентгенорезистів, що мають підвищену чутливість на довжині хвилі характеристичного випромінювання палладієвого анода (0,437 нм). Збільшення чутливості резистів у цьому випадку досягнуто введенням до складу молекули полімеру атомів хлору, К-край поглинання якого по положенню близький до зазначеної довжини хвилі.

Визначення основних характеристик рентгенорезистів (чутливості, контрастності, роздільної здатності) цілком збігаються з визначенням таких же характеристик у електронорезистів. Єдиною відмінністю є вираження дози опромінення в енергетичних одиницях: Дж/см2 або Дж/см3.

Як і для електронорезистів, чутливість хлоровмісних полімерів до рентгенівського характеристичного випромінювання з палладієвого анода залежить від середньої молекулярної маси і полідисперсності полімеру. Найбільш прийнятним рентгенорезистом для рентгенолітографії з палладієвим джерелом можна назвати 2,3-дихлор-пропілакрилат що володіє найвищою чутливістю, контрастністю 1,12 і відносно високою плазмостійкістю (у плазмі CF4). Є й інші хлоровмісні полімери, а також сополімери з гліцідилакрилатом, але практично всі ці негативні резисти, хоча і мають високу чутливість, але мають малий контраст від 0,5 до 0,9.

Збільшення чутливості рентгенорезистів у результаті введення до складу молекули полімеру атомів елементів з великим поглинанням має місце і для позитивних резистів. Так, у діапазоні довжин хвиль 0,437-0,46 нм полібутенсульфон чутливіший поліметилметакрилату в 10 разів. Підвищення чутливості викликають існуючі в молекулі полібутенсульфона атоми сірки, К-край поглинання якої лежить на довжині хвилі 0,5 нм.

Відзначимо, що збільшення чутливості полімеру до рентгенівського випромінювання при введенні до складу молекули атомів сильно поглинаючих елементів можливо при літографії на більш довгохвильовому випромінюванні. Для цього можна вводити в молекулу полімеру атоми елементів, К-край поглинання яких близький до заданої довжини хвилі. Так, при літографії з мідним джерелом (характеристичне випромінювання при 1,1336 нм) можна застосувати фторовмісні полімери, або, наприклад, ввести в молекулу дуже важкі атоми, такі як залізо, бром, олово і т.п.

Пошук і створення чутливих рентгенорезистів до більш довгохвильового випромінювання в порівнянні з випромінюванням палладієвого джерела, наприклад до випромінювання алюмінієвого і мідного джерел (0,834 і 1,1336 нм), є дуже важливою задачею, тому що довжина вільного пробігу вторинних електронів у речовині, викликаних поглинанням рентгенівського кванта, що відповідає λ=0,44 нм, складає 0,25 мкм, а для λ = 0,834 нм - 0,1 мкм, що позначається на роздільній здатності резиста. В даний час ведуться досить інтенсивні дослідження в області розробки нових рентгенорезистів .

3.1. Позитивні рентгенорезисти

*Позитивні рентгенорезисти* – це такі рентгенорезисти, які руйнуються під дією рентгенівських променів [3,2].

Чутливість рентгенівського позитивного резиста є функцією ефективності поглинання рентгенівського випромінювання резистом і числа розірваних зв'язків(Gs).

Інтенсивність випромінювання (Іа), яке пройшло через резист, залежить від атомної маси резиста А і довжини хвилі рентгенівського випромінювання (рис.3.1):

Іа = І0·ехр(-μм·t),

де μм - сума атомних (А1) коефіцієнтів поглинання резиста, густина якого ρ і товщина t. При цьому :

μ/ρ =∑ ni ·(μ/ρi)·A1/∑ni·Ai.

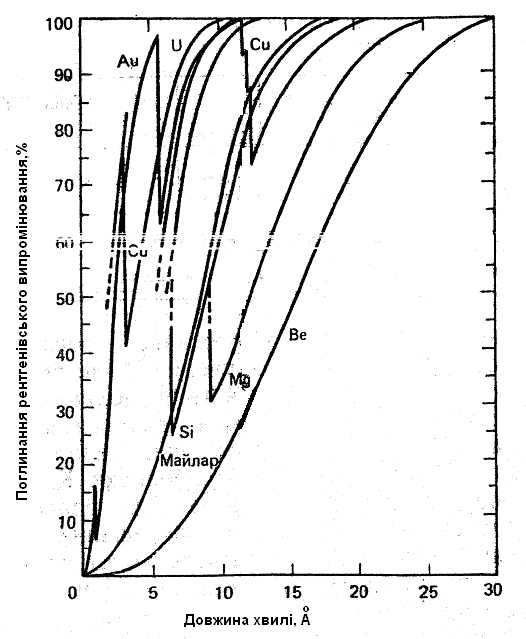


Рис.3.1.Пропускання підкладки і поглинання в маскуючому покритті рентгеношаблона: поглинаючі елементи товщиною 0,5 мкм - U, Au, Ag, Cu; прозорі матеріали підкладки товщиною 5 мкм - Be, Mg, Si, майлар.

Найбільшого розповсюдження набув такий позитивний резист як полі метилметакрилат.

3.2.Негативні рентгенорезисти

*Негативні рентгенорезисти* - це такі рентгенорезисти, які під дією рентгенівського випромінювання полімеризуються [3].

Розглянемо резист KTFR (азидний каучук).Характеристичні криві даного резиста після рентгенівського, електронно-променевого, іонного й оптичного експонування представлені на рис.3.2. Після того як усі промислові резисти при перевірці виявились малочутливими (> 150мДж/см2), Тейлор із своїми працівниками повідомили про створення першого рентгенівського негативного резиста з високою чутливістю (25-75 мДж/см2), дія якого засновано на зшивці бічних ланцюгів хлоропропілакрилата. Пізніше були досліджені промислові електронні епоксидні й аллільні резисти. Спочатку роздільна здатність в увагу не приймалася (ширина лінії була 3-10 мкм), тому використовувалися полімери з низькою температурою склування *Tg.* Резист, наприклад полігліцідилметакрилатетилакрилат, набухав, і роздільна здатність, була обмежена розміром порядку 3 мкм. У багатошарових резистах при будь-якій здатності необхідно було використовувати дуже тонкі плівки (<0,5 мкм). Пізніше було розроблене впровадження мономерів для сухого плазмового проявлення.

Задача, що ставилася на ранніх стадіях розробки рентгенівських резистів і ставиться зараз - це висока чутливість, тому що потужність джерел звичайного типу мала і для одержання дози 100 мДж/см2 потрібно кілька хвилин. Підвищити чутливість можна двома основними способами: збільшити поглинання рентгенівського випромінювання, використовуючи елементи з великим атомним номером, або настроїти рентгенівське джерело на поглинаючі елементи в резисті.

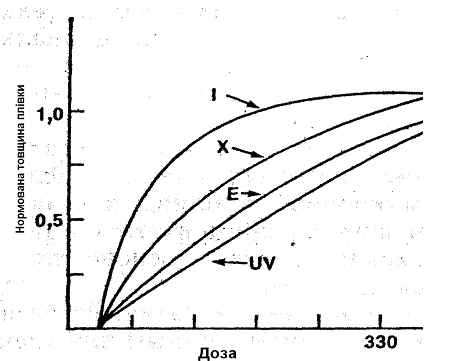


Рис.3.2. Характеристичні криві негативного резиста Kodak KTFR, експонованого іонним пучком протонів (I), рентгенівським випромінюванням (X), електронним пучком (Е) і УФ-випромінюванням з довжиною хвилі 435 нм (UV).

Головне - підвищити поглинання рентгенівського випромінювання, що залежить за законом Бера від густини (ρ), товщини (l) і масового коефіцієнта поглинання (μм):

І = І0·· ехр(-μм·ρ·l),

де І0 і І - інтенсивність випромінювання до і після проходження поглинаючого шару. Для поліпшення абсорбції і мінімізації І можна підвищувати μм і ρ плівки. Значенння μм для полімера (μмі) визначається виразом:

μм = ∑Аі·μмі / ∑Аі,

де Аі і μмі – відповідно атомна маса і масовий коефіцієнт поглинання і-того елемента поли мера.

Найбільш широко використовуються такі резисти, як поліхлорметилстірол і сімейство поліхлорірованих ароматичних полімерів. Якщо отримані в поліхлорстірольних резистах зображення опромінювати ультрафіолетовим випромінюванням, вони зберігають стабільність при 300 °С і мають дуже хорошу стійкість. Однак підвищення чутливості веде до зниження роздільної здатності. Навіть, якщо чутливість до рентгенівського випромінювання вдається підвищити на порядок застосуванням галогенів, контраст залишається низьким і більшість резистів виявляються з 50 %-ним зменшенням товщини[8].

Для інших резистів, при експонуванні яких утворюються радикали, чутливість до О2 при експонуванні не досліджувалася. Реальна швидкість експонування резистів рентгенівським випромінюванням повинна визначатися з урахуванням впливу кисню і наявності вторинної емісії від шаблону. Щоб виключити вплив кисню, у даний час застосовуються поівінілспиртові покриття, що видаляються водою.

Поряд з такими основними методами, як додавання більш важких атомів і настроювання спектрального джерела, уведення високочутливих епоксидних або алільних груп є ще одним класичним засобом збільшення чутливості . Однак контраст цих резистів малий і вони не дуже підходять для роботи на кремнії в якості одношарових резистів. З вище приведеного можна зробити наступні основні висновки:

1. дози рентгенівського випромінювання для матеріалів, які містять елементи тільки першого і другого рядів періодичної си­стем, добре співпадають з дозами електронів;
2. чутливість матеріалів до рентгенівського випромінювання може бути збільшена шляхом введення в полімерні молекули груп з високою атомною масою.

ВИСНОВОК

Фото-, електроно- і рентгенорезисти - органічні композиції, з яких можуть бути сформовані плівки, що володіють чутливістю до світла, електронного потоку і рентгенівського випромінюванню відповідно, що змінюють свої властивості і, насамперед, розчинність під дією актинічного випромінювання і при цьому захищають від впливу використовуваних у технології інтегральних мікросхем агресивних середовищ.

В результаті огляду основної літератури було встановлено:

1.Основою будь-якого фото-, електроно- або рентгенорезиста являються високомолекулярні сполуки, які володіють або власною чутливістю до використовуваного матеріалу, або “вимушеною” чутливістю за рахунок сенсибілізуючих сполук, які вводяться в резист. Під чутливістю полімерів до актинічного випромінювання розуміють їх можливість до змін фізико-хімічних властивостей і насамперед розчинності за рахунок поглинання енергії випромінювання.

2.Вибір матеріалу резиста оцінюється такими критеріями: чутливістю, стійкістю до агресивних середовищ і роздільною здатністю.

3.При виборі резистів треба знати, які травники і проявники будуть використовуватися для виготовлення даної мікросхеми. Резистивна маска, сформована з позитивних чи негативних резистів, повинна бути стійкою до цих агресивних середовищ і мати хороші захисні властивості, щоб не була порушена геометрія елементів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1.Готра З.Ю., Лопатинський І.Є., Лукіянець Б.А. Фізичні основи електронної техніки. - Львів: Бескид Біт, 2004. – 880 с.

2.Боков Ю.С. Фото- , електроно- и рентгенорезисты. – М.: Радио и связь, 1982. -136 с.

3.Закалик Л.І., Ткачук Р.А. Основи мікроелектроніки. - Тернопіль: ТДТУ ім.. І.Пулюя,1998. - 352 с.

4.Моро У.Микролитография.В 2 ч.Ч1. – М.:Мир,1990. - 605 с.

5.Валиев К.А., Роков А.В. Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике . – М.: Радио и связь,1984. - 352 с.

6. [www.compositions.ru](http://www.compositions.ru)./index.phtml?id=15012.

7.Пасынков В.В. Материалы электронной техники.- М.:Высш. школа,1980.- 406 с.

8.Прищепа М.М., Погребняк В.П. Мікроелектроніка. В 3ч. Ч1. Елементи мікроелектроніки. - К.: Вища школа, 2004. - 431 с.

9.Березин Г.Н., Микитин А.В., Сурис Р.А. Оптические основы контактной фотолитографии. – М.: Радио и связь, 1982. - 104 с.