

## 4.3 | Polimer festékek alkalmazása a félvezető 1.6 | ipar antireflexiós bevonataiban

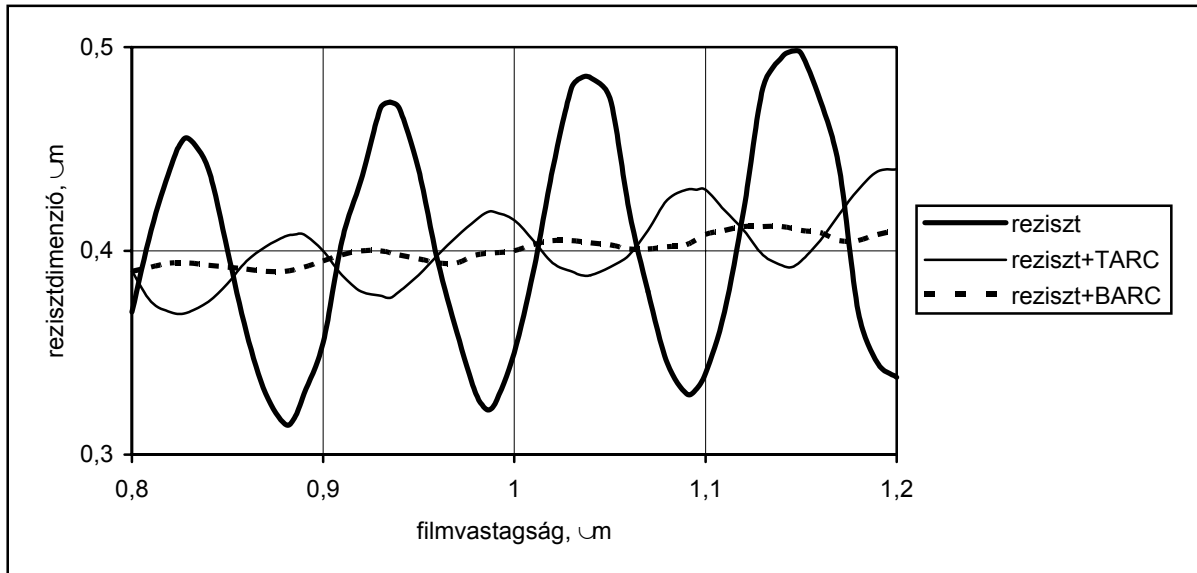
*Tárgyszavak: elektronika; fotoreziszt; antireflexiós réteg; monomer festék; polimer festék; fotolitográfia.*

### Antireflexiós rétegek a fotoreziszt-technológiában

A fotorezisztek olyan fényérzékeny bevonatok, amelyeket a fotolitográfiában alkalmaznak mintázatok átvitelére. Az alapon (szubsztrátumon) vékony (100-1000 nm vastagságú) fotorezisztréteget alakítanak ki, majd azt egy átlátszó és átlátszatlan részekből összeállított maszkon keresztül fénysugár hatásának teszik ki. A fénynek kitett rétegekben fotokémiai átalakulás zajlik le vagy a megvilágítás, vagy az azt követő hőkezelés során. Az előhívás eredményeképpen domborlenyomat alakul ki, vagyis a fotomaszk által meghatározott mintázat átvihető a szubsztrátum felszínére. Az interferenciahatások miatt a rezisztréteg érzékenysége (az az energia, amelyre a mintázat kialakulásához szükség van) a film vastagságával periodikusan változik. A periodikus görbe (amelyet „hintagörbének” is neveznek) helyzetét és jellegét befolyásolja a mintázat kialakításához használt fény hullámhossza. Emiatt gondosan ellenőrizni kell a rezisztréteg vastagságát, különben a mintázat (kép) ún. kritikus dimenziója egyik szeletről a másikra (CD) nem lesz azonos. A probléma még erősebben jelentkezik, ha olyan szubsztrátumon alakítják ki a mintázatot, amelynek topográfiája van, mert akkor egy szeleten belül is változik a CD értéke; az interferenciajelenség miatt a rétegen belül is változik a fényintenzitás és az oldhatóság (állóhullámok alakulnak ki). Ez egyenetlen előhíváshoz, elmosódáshoz vezethet. A filminterferencia mellett a visszaverődés (reflexió) más gondokat is okozhat (helyi intenzitásváltozások, vonalszélesség-változások, reflexiós hornyok kialakulása stb.), amelyek végzetesek lehetnek a létrehozott eszközben.

Mivel a félvezető ipar az egyre kisebb méretek irányában fejlődik, a reflexióból és az interferenciából eredő problémák egyre jelentősebbek, hiszen egyre rövidebb hullámhosszú fényt kell használni. A rövidebb hullámhossz irányában nő a szubsztrátum visszaverő képessége, ezért nő a „hintagörbe” amplitúdója is. Ha a g-vonal (456 nm hullámhossz) visszaverő képességét (reflektivitását) 100%-nak veszik, akkor szilíciumszeleteken az i-vonalnál (365

nm) a reflektivitás 78%, 248 nm-nél viszont 132%, 193 nm-nél pedig már 157%. Antireflexiós bevonatok (ARC) alkalmazásával a „hintagörbe” amplitúdója jelentősen csökkenthető (1. ábra). Az alsó antireflexiós bevonat (BARC) alkalmazásával csökken az állóhullám kialakulásának veszélye is (pl. topográfiával rendelkező szubsztrátumokon).



1. ábra A „hintagörbe” csillapodása felső és alsó antireflexiós bevonat (TARC: AZ Aquatar; BARC: AZ BARLi) alkalmazásának hatására a Clariant AZ 7700 típusú i-vonalra illesztett rezisztréteg esetében

## Az alsó antireflexiós bevonatok (BARC) alkalmazásának elméleti háttere

Az alsó és felső antireflexiós bevonatok hatékonyságát egy viszonylag egyszerű képlet írja le:

$$S = 4\sqrt{R_t R_b} e^{-\alpha_r d}$$

ahol  $R_b$  a reziszt/szubsztrátum határfelület reflektivitása,  $R_t$  a reziszt-levegő határfelületé,  $\alpha_r$  a reziszt abszorpciós együtthatója természetes logaritmus egységben,  $d$  pedig a film vastagsága. Ebből az egyenletből leolvasható, hogy a „hintaamplitúdó” csökkenthető az  $\alpha$  és a  $d$  érték növelésével, valamint az  $R$  értékek csökkentésével.

Eddig is alkalmazták azt a megoldást, hogy a fotorezisztrétegbe mono-mer- vagy polimeralapú festékeket vittek be, amelyek elnyelték a sugárzás egy

részét. Az eljárás azonban csökkenti a reziszt érzékenységet és a feldolgozási ablakot, a festék a térhálósítás során elpárologhat, a rezisztréteg alkalikus előhívó közegekben elvékonyodik, valamint a filmek beégetése során a festék szublimálhat. Másik lehetőség a felső antireflexiós rétegek (TARC) alkalmazása, ami akkor a leghatékonyabb, ha a TARC réteg törésmutatója a rezisztréteg törésmutatójának négyzetgyökével egyenlő. A TARC csökkenti a „hintagörbe” amplitúdóját, de nem szünteti meg az állóhullám okozta problémát, sem a reflexióból származó horonyképződést. Az alsó antireflexiós rétegek (BARC) ezzel szemben csökkentik a reflexiós horonyképződést és elnyomják a reziszt-szubsztrátum határrétegen a reflexiót. Mivel a BARC anyagok erősen elnyelik a sugárzást, az optimális vastagság erősen függ a film elnyelő képességétől. A reziszt színezése, a TARC és a BARC rétegek alkalmazása közül a BARC a legjobb megoldás a visszaverődés és a „hintaeffektus” csökkentésére. Az egymást követő rétegek transzmissziós ( $t$ ) és reflexiós ( $r$ ) tényezőit az egyes rétegek komplex törésmutatójából lehet kiszámolni. A komplex törésmutató akkor lesz valóban komplex szám, ha az anyag elnyelést is mutat, ilyenkor az abszorpciós tényező az imaginárius részben jelenik meg. Ilyen esetben jóval bonyolultabb összefüggések adódnak a reflexióra és a transzmisszióra, de ezek az egyenletek is kezelhetők numerikus módszerekkel. A számítások eredménye azt mutatta, hogy minden tervezett filmvastagság esetében van egy optimum az alsó bevonat törésmutatójának valós és képzetes részére. A gyakorlati körülmények (a rezisztréteg vastagsága és a BARC réteg kimarási sebessége) a BARC réteg vastagságát néhány 100 nm-re korlátozzák.

## **A BARC rétegek típusai és a velük szemben támasztott követelmények**

Az iparban számos szervetlen és szerves BARC réteget használnak. A szervetlen BARC rétegek között vannak TiN-, TiON-, TiW-, SiON-, SiN-alapúan, amelyeket CVD (kémiai gőzlecsapás) módszerrel visznek fel. A szerves rétegekből is van többféle. Vannak polimerrétegben megkötött monomer festékek, térhálósítható vagy differenciálisan oldható típusok; olyanok, amelyeket száraz eljárással lehet maratni és olyanok, amelyek nedves úton hívhatók elő stb. Mind a szervetlen, mind a szerves BARC rétegeknek megvan a maguk előnye és hátránya, de a szerves BARC rétegeknek több előnyük van (1. táblázat).

A vegyi úton erősített gyantákra épülő BARC rétegekben a gyantának inertnek kell lennie a fotokémiai reakcióban keletkező savakkal szemben. Ezért a BARC réteg nem lehet sem bázisos, sem savas jellegű. A BARC anyaggal szemben a következő követelmények támaszthatók:

- nagy abszorpciós együttható, és a reziszthez illesztett optikai állandók ( $n$ ,  $k$ ),

- a fotorezisztnél nagyobb maratási sebesség a sima mintázatátadás érdekében,
- konform vagy kiegyenlítő filmbevonat képzése az alkalmazástól függően,
- nem elegyedhet a fotorezisztrel és nem oldódhat benne,
- nem tartalmazhat részecskeszennyezéseket és egyenletes filmet kell képeznie,
- össze kell férnie a reziszt oldószerével és a standard fotoreziszt-eljárással,
- össze kell férnie számos rezisztanyaggal és szubsztrátummal,
- nem lehetnek illékony melléktermékei,
- a rétegek kölcsönhatása révén nem képződhet pozitív vagy negatív elhajlás a BARC-reziszt határfelületénél,
- elfogadható körülmények között beégethetőnek kell lennie,
- minőségromlás nélkül el kell viselnie legalább hat hónapos tárolást.

1. táblázat

A szerves és szervetlen BARC rétegek előnyeinek és hátrányainak összehasonlítása

Tulajdonság	Szerves BARC	Szervetlen BARC
A visszaverés és a „hinta-görbe” csillapítása az első minimumban	++	+++
A visszaverés és a „hinta-görbe” csillapítása a második és további minimumokban	+++	0
Maratási sebesség	+	+++
Konform bevonatképzés	++	+++
Vastagságtolerancia	+++	+
Törésmutató reprodukálhatósága	+++	+
Termelékenységi	++	+
Tulajdonjog ára	++	+
Rétegezési lehetőségek	+++	–
Polarizációs képesség	++	–
Újrafeldolgozhatóság	+++	–
Plazmakárosodás	+++	–

## A BARC anyagok megtervezése

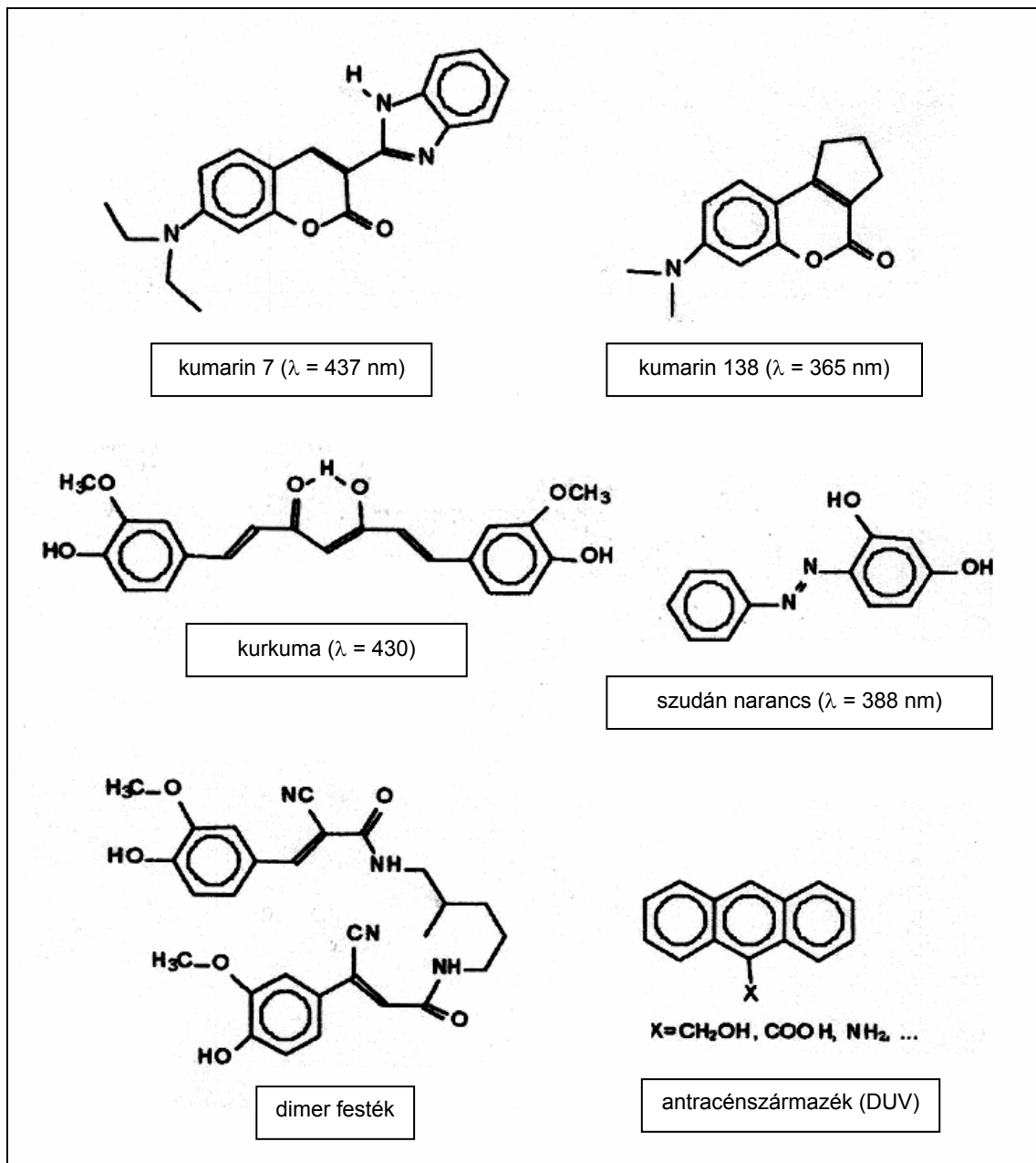
A BARC anyagok tervezésének egyik fontos lépése az adott hullámhosszon erősen elnyelő festékmolekulák kiválasztása. 365 nm-nél amino-aromás vagy azokromoforok alkalmazása tanácsos (pl. fenilazon-anilin és származékai). Ahhoz azonban, hogy a közeli UI tartományban nagy elnyelést érjenek el, ún. push-pull (akceptor- és donorcsoportokat is tartalmazó) festékeket kell tervezni. Ilyen szerves festékekkel azonban szinte lehetetlen elérni azt az erős elnyelést (kb.  $30/\mu\text{m}$ ), amelyre az első minimumban optimális reflexióhoz szükség van. Az i-vonalhoz tartozó szerves antireflexiós bevonatok általában csak a második minimumban érik el a nulla „hintaamplitúdót”. A legtöbb 265 nm-re optimalizált szerves festék nem mutat elég erős elnyelést 248 nm-nél, ahol ismét más kromoforokra van szükség. Itt már nincs szükség a push-pull effektusra, ami a látható és a közeli UI-fényben a maximális elnyelést biztosította. 248 nm-nél az antracénalapú festékeket használják a leggyakrabban. A maleinsavanhidrid és a 2-amino-antracén által alkotott kopolimerben 248 nm-nél  $29/\mu\text{m}$  abszorpciót észleltek. Ha az antracént 20 mol%-ban viszik be egy kopolimerbe, önmagában  $22/\mu\text{m}$  nagyságú abszorpciót lehet elérni. Mivel a 248 nm-es alsó bevonatokban sok kondenzált aromás vegyület fordul elő, a rezisztekhez képest mért maratási sebesség kevésbé kedvező, mint az i-vonalra fejlesztett BARC rétegeké, és általában 1:1 körüli. A 193 nm-es alkalmazásokban könnyebb a helyzet a festékmolekulák kiválasztásában, mert a legtöbb aromás vagy fenolos vegyület elegendő abszorpciót mutat. Magának a poli(vinil-fenol)-nak az abszorpciója is meghaladja a  $30/\mu\text{m}$  értéket. A megfelelő abszorpció eléréséhez (még az első minimumban is) általában hígítani kell a benzoidjellegű kromoforokat nem abszorbeáló egységekkel, pl. metakrilátokkal vagy alifás vegyületekkel. Ez javítja az alsó bevonat maratási sebességét is, ami nagyon fontos tervezési szempont, mert 193 nm-nél a reziszt réteg is vékonyabb, és gyorsabban maródik.

## Polimerréteg monomer festékekkel

A szerves BARC rétegek előállításának egyik lehetősége, hogy megfelelő monomer festékeket (2. ábra) visznek be egy polimer kötőanyagba. Ezeket monomer festék alapú BARC rendszereknek nevezik. Leírtak poliaminsav- és poli(butén-szulfon)-, novolakalapú BARC rétegeket kumarin, szudán narancs és kurkuma hozzáadásával. Az antracénalapú festékek a DUV hullámhosszú alkalmazásoknál használhatók. Az ilyen egyszerű polimer+monomer festék alapú rendszereknek van néhány hátrányuk:

- a polimer és a festékkomponens szétválhatnak,
- a festékmolekulák beoldódhatnak a reziszt oldószerébe,
- a beégetés során hődiffúzió léphet fel a rezisztben.

Ezek a problémák korlátozzák a reziszt minőségét, ezért a legigényesebb alkalmazásoknál nem javasolják használatukat.



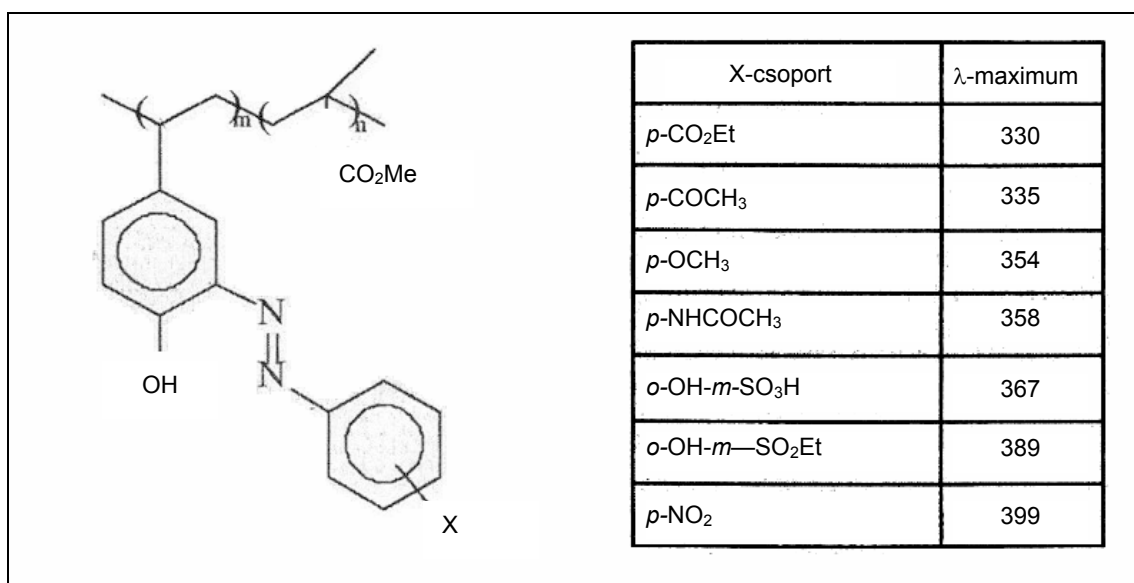
2. ábra Néhány példa a BARC rétegekben használt monomer festékekre

## Polimer festékek

Hatékony stratégiának bizonyult a festékmolekulák beépítése a polimer főláncába, ahol amin-reaktív festékmolekulákat építenek be maleinsavanhíd-

rid/poli(vinil-metil-éter) kopolimer főláncba. Itt gondoskodni kell arról, hogy teljesen végbemenjen a reakció, vagy el kell távolítani az el nem reagált amin-tartalmú molekulákat, különben azok megmérgezik a savra és bázisra érzékeny fotorezisztréteget, különösen akkor, ha ún. kémiailag amplifikált (erősített) rendszereket használnak. Ez okozza az ún. letapadási problémát, amikor az exponált reziszt nem oldódik fel teljesen az előhívás során. A szabad festékmolekulák szublimálhatnak a beégetési folyamat során, és a berendezés más részein kondenzálva problémákat okozhatnak.

Leírták már kromoforok azokapcsolását hidroxipolisztírol kopolimerrel. A diazokromofor megválasztásával az abszorpciós maximum és annak erőssége szabályozható (3. ábra). Mint várható, az elektronvonzó csoportok (pl. nitro-csoport) batokróm (nagyobb hullámhosszú), az elektronküldő csoportok (pl. anizol) pedig hipszokróm (kisebb hullámhosszú) eltolódást okoznak.

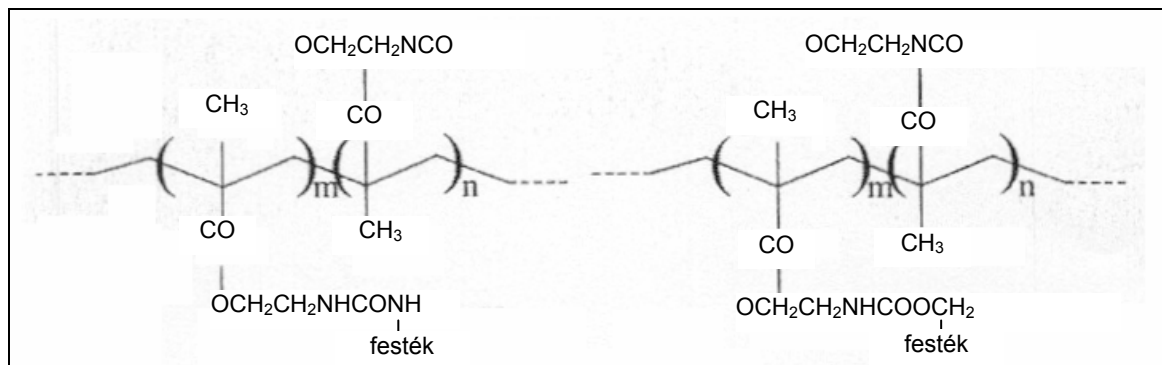


3. ábra Az X funkciós csoport hatása az abszorpciós maximumra

Polimer festékek állíthatók elő poli(vinil-alkohol)- és aldehidcsoportokat tartalmazó festékek (pl. benzaldehid, antracén-aldehid stb. származékok) reakciójával. Itt ugyancsak meg kell tisztítani a polimer festéket az el nem reagált molekuláktól. Bizonyos százalékban alkilcsoportokat is célszerű felvinni a polimerre, hogy szabályozni lehessen a polimer oldhatóságát.

Az amin- vagy alkoholcsoportot tartalmazó festékmolekulák (4. ábra) és izocianát oldalcsoportot tartalmazó polimer reakciójával előálló polimer festékekben az izocianátcsoportok 100%-ban reagálnak, nincs szükség a drága tisztítási lépésekre. Az antracén-metanol pl. poli(2-izocianato-etil-metakriláttal) szobahőmérsékleten, oldatban is egyesül. A festék elnyelése (k tényezője)

szabályozható a festékmolekulák szabályozott hozzáadásával. Ha azonban az izocianátcsoportok csak részben reagálnak, a polimer nedvesség-érzékenyé válik, és korlátozódik tárolhatósága. A maradék izocianátcsoportokat viszont lehet kötni alkoholokkal, sőt az alkohollal reagált csoportok térhálósító helyként is funkcionálhatnak, és ezért nem szükséges további térhálósítót adni a BARC receptekhez. A dolog úgy is megoldható, hogy a monomer festéket reagáltatják az izocianato-etil-metakrilát monomerrel, és az így létrejött telítetlen vegyületet utána kopolimerizálják más monomerekkel, pl. metil-metakriláttal.



4. ábra Poli(2-izocianatoetil-metá-krilát) alapú festékek

Leírták 9-metilantracén-metakrilát és metil-metakrilát kopolimerjeit is DUV BARC alkalmazásokra. Ennél a rendszernél letapadás lépett fel, mert a fotogenerált sav bediffundált a BARC filmbe, valamint keveredés lépett fel a reziszt/ BARC határretegben. Ha azonban térhálósítható komonomert visznek be a polimerbe, felhasználhatóvá válik BARC alkalmazásokban.

Leírták poli(karbamid-szulfon) és poli(éter-szulfon) alkalmazását is BARC rétegekben, ahol a főlánc aromás csoportjai a kromoforok. 193 nm-nél sztirol-metakrilát kopolimerek is alkalmazhatók. 193 nm-s besugárzáshoz alifás poliészterekkel kapcsolható különböző festékmolekulák.

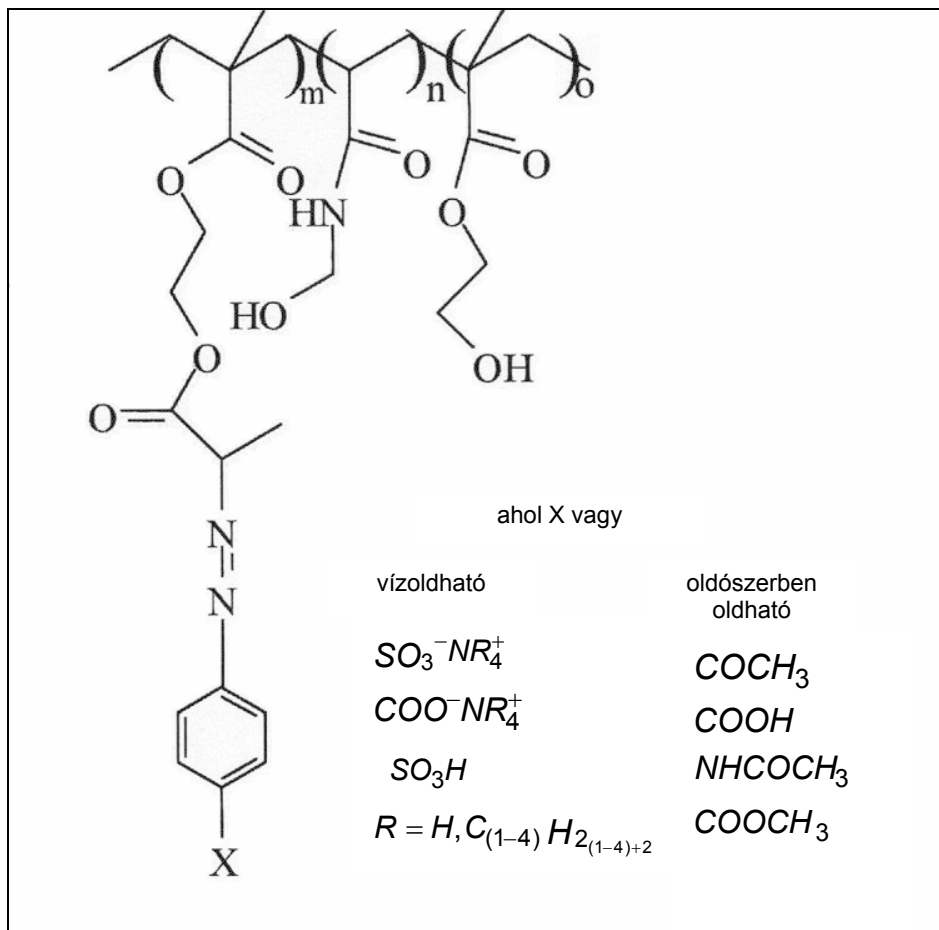
## Oldhatósági problémák a BARC rétegekben

Vannak irodalmi közlemények vízben oldható polimer festékekről is, de ilyenek a gyakorlati alkalmazásban még nem jelentek meg. Példa rájuk egy azocsoportot tartalmazó kromofor, amelyet béta-keto-metakriláttal csatoltak, és olyan vízoldható komonomerekkel kopolimerizáltak, mint az N-metakrilamid vagy a 2-hidroxietil-metakrilát (5. ábra).

A polimer festék szintézise után a terméket oldott formában szokták forgalomba hozni. Ahhoz, hogy a fotoreziszt alkalmazásakor ne lépjen fel keve-



redés, a BARC anyagnak nem szabad oldódnia a fotoreziszt oldószerében. Készíthetők ugyan olyan polimer festékek, amelyek nem oldódnak a reziszt oldószereiben (pl. propilén-glikol-monometil-éter, etil-laktát, 2-heptanon), ez a megoldás is okoz gondokat (csomósodás, külön bevonatkészítő egység a BARC bevonatokhoz stb.), emiatt ezek nem túlságosan kedveltek a felhasználók körében. Ha viszont olyan polimer festéket alkalmaznak, amely oldódik a fotoreziszt oldószerében, akkor vagy külső eszközökkel kell térhálósítani a BARC réteget, vagy magába a festékbe kell bevinni térhálóképző funkciókat. Ilyen a poli(2-etil-cianato-metakrilát)-alapú polimer, amely alkalmas a termikus térhálósításra. Térhálósítóként használhatnak metoxi-metilezett glikourilt (kereskedelmi néven Powderlink 1174, American Cyanamid Co.), hexametoxi-melamint, bisz(hidroxi-metil-krezolt), metoxi-metil-difenilétert. A térhálósítás katalíziséhez a BARC receptnek vagy fény, vagy hő által generált savcsoportokat kell tartalmaznia (pl. benzoin-tozilátok, p- vagy m-nitro-benzil-tolilát, 2,4,4,6-tetrabromo-ciklohexán-dion).



5. ábra Vízoldható polimer festék szerkezete

## A Clariant cég fotolitográfiai fejlesztései

Ahhoz, hogy tartani lehessen a Moore törvényként ismert empirikus szabályszerűséget, hogy t.i. az egy chipre jutó tranzisztorok száma minden 12-18 hónapban megduplázódik, a cégeknek még sűrűbben kell átlépniük korábban elképzelhetetlennek tartott mérethatárokat, mint az előző években. A Clariant csoporthoz tartozó AZ Electronic Materials cég 2002 elején fejlesztette ki az első 157 nm-es fotorezisztet, de gyárt 193 nm-s, i-vonalra optimalizált és mély-UI (DUV) fotoreziszteket is. A kínálatban szerepelnek még kis dielektromos állandójú anyagok, poliimidek. A 157 nm-es fotoreziszt segítségével 240 nm vastag rétegekben 1:1,5 arányú, 100 nm-es csíkok alakíthatók ki. A 193 nm-es fotoreziszt segítségével 1:2 arányú, 100 nm-es, vagy 1:1 arányú, 120 nm-es sávok alakíthatók ki, ha BARC rétegeket használnak. A 193 nm-es fotoreziszthez kaphatók olyan illesztett BARC anyagok, amelyek az első vagy második maximumban csökkentik a „hintagörbét”, jól marathatók, nem hibásodnak meg. Konform leképezést biztosító és kiegyenlítő bevonatok is készíthetők. Kifejlesztettek egy olyan innovatív antireflexiós bevonatot is, amely az előhívóban feloldható.

A fenti, a technológia csúcsát jelentő termékek mellett az Az Electronics természetesen a hagyományosnak mondható 248 nm-s, i-vonalhoz adaptált vagy a DUV alkalmazásokhoz is kínál fotoreziszteket, antireflexiós bevonatokat, előhívókat, oldószereket.

A leírtakból látható, hogy a nagy felbontású fotolitográfiai módszerekben milyen nagy szerepet játszanak az antireflexiós rétegek, és milyen bonyolult anyagtervezési stratégiákra van szükség ahhoz, hogy a kifejlesztett anyagok a komplex követelményrendszernek eleget tegyenek.

**(Bánhegyiné Dr. Tóth Ágnes)**

Padmanaban, M.: Polymeric dyes for bottom antireflective coatings: a review. = Polymer News, 28. k. 1. sz. 2003. p.

AZ features electronic materials for your next lithography step ... and more! = News Lines, [www.azresist.com/e2wportal/az/e2wtools.n...mmer02final.pdf](http://www.azresist.com/e2wportal/az/e2wtools.n...mmer02final.pdf), 2003. aug. 19.

## EGYÉB IRODALOM

Vink, D.: Monolayer films. – Single minded. (A többrétegű fóliák divatja ellenére egy dániai fóliafúvó egyrétegű fóliáit fejlesztette.) = European Plastics News, 30. k. 4. sz. 2003. p. máj. p. 28.

Akmal, N.: Nontoxic, water-based aircraft coatings. (Nem mérgező, vizes közegű repülőgépfestékek.) = Polymer News, 28. k. 5. sz. 2003. p. 143–149.