

УДК 541(64+14)

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ГЕНЕРАТОРА КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ХИМИЧЕСКОГО УСИЛЕНИЯ В РЕЗИСТЕ

© 2006 г. С. А. Булгакова*, М. М. Джонс **, Л. М. Мазанова*, А. Я. Лопатин***

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

** Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

***Институт физики микроструктур Российской академии наук

603950 Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

Поступила в редакцию 13.04.2005 г.

Принята в печать 11.10.2005 г.

Исследовано влияние строения фоточувствительного генератора кислоты (триарилсульфониевые и диарилиодониевые соли) на закономерности формирования изображения в резисте с химическим усилением на основе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой и этоксиэтилметакрилатом. Показано, что тип и качество изображения в резисте зависят от строения образующейся при УФ-облучении кислоты Бренстеда, температуры постэкспозиционной сушки и энергии экспонирующего излучения.

ВВЕДЕНИЕ

Используемые в микроэлектронике резистивные материалы представляют собой полимерные пленки, нанесенные на полупроводниковые пластины, в которых с помощью излучения формируется рисунок будущей интегральной микросхемы. Механизм формирования изображения в резистах основан на различии скоростей растворения полимера в экспонированных и неэкспонированных участках резиста. Это достигается за счет изменения ММ полимера в результате реакций сшивки или деструкции цепей при экспонировании (резисты деструктивного типа), или вследствие изменения полярности полимера в процессе кислотного гидролиза (резисты с химическим усилением). Резисты первого типа могут давать либо негативное изображение, когда в экспонированной области происходит сшивка макромолекул, и в результате при проявлении удаляются неэкспонированные участки резиста, либо – позитивное, когда проявляются подвергшиеся деструкции экспонированные области полимера.

Особенностью резистов с химическим усилением является возможность формирования в одном и том же резисте обоих типов изображения лишь за счет изменения полярности проявителя.

E-mail: sbulg@mail.ru (Булгакова Светлана Александровна).

Для реализации механизма химического усиления необходимо наличие фоточувствительного генератора кислоты (**ФГК**) в составе резистивной композиции, который на стадии экспонирования подвергается фотолизу с образованием кислоты Бренстеда. Полимерный компонент при этом не претерпевает никаких изменений. Лишь на следующем этапе (постэкспозиционном прогревании) образовавшаяся в экспонированной области кислота вызывает каскад химических реакций гидролиза функциональных лабильных групп полимера. Благодаря автокаталитическому характеру процесса обеспечивается высокая чувствительность химически усиленных резистов. Сформулированный четверть века назад [1] принцип химического усиления интенсивно развивается в настоящее время в направлении создания резистов для области дальнего ультрафиолета. Поиск ведется как по полимерной составляющей, так и по типу ФГК. Следует заметить, что на сегодняшний день не создано общих закономерностей процесса химического усиления в резисте, с помощью которых можно было бы прогнозировать состав и характеристики резиста, поэтому каждая работа в данном направлении представляется актуальной. Наше первое исследование [2] химически усиленных резистов продемонстрировало значимость влияния адгезионно-когезионных взаимодействий в системе резист–подложка–проявитель

и ингибирующего эффекта ФГК на формирование типа и качества изображения в резисте. Цель настоящей работы – изучение влияния химического строения ФГК на поведение химически усиленного резиста на основе тройного сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (МАК) и с этоксиэтилметакрилатом (ЭЭМА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и анализ сополимеров

MMA очищали вакуумной переконденсацией, MAK освобождали от воды перемораживанием и затем перегоняли под вакуумом. ЭЭМА, приобретенный по каталогу "Aldrich", использовали без дополнительной очистки, инициатор ДАК очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта (ИПС), ТГФ сушили над CaH₂ и перегоняли. ИПС, диглим, метилэтилкетон (МЭК) и толуол очищали по известным методикам [3]. Сополимеры получали методом радикальной полимеризации при 67°C в растворе ТГФ с концентрацией 30 об. % в присутствии 0.005 моль/л ДАК до конверсии 90–96%. Сополимеры очищали трехкратным переосаждением из ацетона в гексан и сушили до постоянной массы в вакууме. Содержание кислоты в сополимерах определяли методом потенциометрического титрования на приборе ТВ-6Л1. ММ предварительно метилированных по методике [4] сополимеров оценивали вискозиметрически в МЭК при 30°C на вискозиметре Уббелоде и рассчитывали по уравнению $[\eta] = 5.907 \times 10^{-4} M^{0.5716}$ для ПММА [5].

Составление резистивных композиций и методы их анализа

В качестве ФГК использовали триарилсульфоневые соли торговой марки Cugacure ® UVI 6974 – SbF₆⁻[Ar₂–S⁺–C₆H₄–S–C₆H₄–S⁺–Ar₂]SbF₆⁻ + [Ar–S–C₆H₄–S⁺–Ar₂]SbF₆⁻ = 90 : 10 (ФГК-1) и Cugacure ® UVI 6990 PF₆⁻[Ar₂–S⁺–C₆H₄–S–C₆H₄–S⁺–Ar₂]PF₆⁻ + [Ar–S–C₆H₄–S⁺–Ar₂]PF₆⁻ = 90% : 10%

(ФГК-2), а также синтезированную нами по методике [6] диарилиодониевую соль – 4,4'-ди(*трет*-бутилфенил)йодоний *n*-толуолсульфонат [C(CH₃)₃C₆H₄I⁺–C₆H₄C(CH₃)₃][C₆H₄CH₃SO₃]⁻ (ФГК-3).

Для получения резистивных композиций готовили растворы сополимеров в диглиме с концентрацией 15–20 г/100 мл и ФГК в количестве 2–8 мас. % по отношению к полимеру. Пленки резистов наносили на кремниевые пластины методом центрифугирования. Толщину пленок контролировали с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Резисты экспонировали на воздухе УФ-светом лампы БУФ-15 ($\lambda \approx 254$ нм) с интенсивностью 1 мВт/см² и излучением KrF-лазера ($\lambda = 248$ нм). До- и постэкспозиционное прогревание резистов осуществляли на горячей плитке. В качестве проявителя использовали водный раствор гидроксида тетраэтиламмония. Чувствительность D_{min} и контрастность γ резиста определяли из кривых зависимости относительной остаточной толщины резиста от логарифма дозы излучения. За чувствительность принимали минимальную величину дозы излучения, необходимую для изменения свойств резиста (растворимости) на всю исходную толщину, а контрастность определяли как тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой чувствительности.

Изменение состава сополимера в процессе его гидролиза контролировали методом потенциометрического титрования растворов резистов. Экспонирование и прогревание отобранный пробы раствора резистивной композиции в диглиме осуществляли в кварцевых кюветах, затем проводили ее титрование в смеси ацетон – ИПС = 50 : 50 об. % метанольным раствором щелочи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимер MMA–МАК–ЭЭМА известен как резист с химическим усилением для УФ-области, равной 248 и 193 нм [6]. Формирование изображения в этом резисте происходит благодаря тому, что ЭЭМА способен подвергаться кислотному гидролизу по следующему механизму:

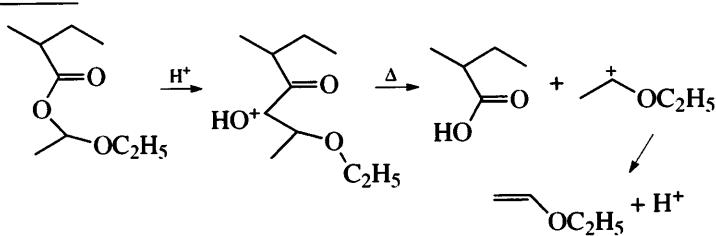


Таблица 1. Исходные характеристики сополимеров ММА–МАК–ЭЭМА

Сополимер	Состав сополимера, мас. %	$M \times 10^{-3}$
I	50 : 20 : 30	71
II	48 : 11 : 41	53
III	33 : 14 : 53	58
IV	27 : 20 : 53	63
V	27 : 20 : 53	220

Нам представлялось интересным оценить влияние состава сополимера, а также типа ФГК, условий термообработки и процесса проявления на литографические характеристики химически усиленного резиста. Для этого были синтезированы и исследованы в качестве резистов в композициях с сульфониевыми и иодониевой солями сополимеры I–IV различного состава, характеристики которых представлены в табл. 1.

При исследовании растворимости пленок сополимеров в водном растворе щелочи была выявлена активирующая способность сульфониевых солей и ингибирующий эффект от присутствия в составе резистивной композиции иодониевой соли. В качестве примера на рис. 1 представлены кривые скорости растворения пленок сополимера V с различными ФГК от концентрации водного раствора гидроксида тетраэтиламмония. Видно, что введение в композицию сульфониевой соли либо ускоряет процесс растворения сополимера

(ФГК-1), либо практически не влияет на него (ФГК-2), а иодониевая соль ФГК-3 ингибирует растворимость пленок сополимера во всем интервале концентраций проявителя.

Обнаруженные эффекты в свою очередь зависят от концентрации ФГК. Как следует из рис. 2, чем больше содержание иодониевой соли, тем выше ингибирование процесса растворения пленки резиста. Аналогично, с увеличением концентрации сульфониевой соли усиливается и ее активирующее влияние на растворимость резиста (рис. 3). Столь различное влияние катализаторов может быть связано с полярностью анионов ониевых солей. Согласно работе [7], по активности анионов и соответствующих им кислот изученные нами ониевые соли можно расположить в следующий ряд: $\text{SbF}_6^- > \text{PF}_6^- > [\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$. Полагаем, что высокополярный SbF_6^- -анион вступает в донорно-акцепторное взаимодействие с группами COOH метакриловой кислоты, ослабляя тем самым внутри- и межцепное взаимодействие макромолекул полимера, подобно действию пластификатора, а иодониевая соль ингибирует растворение полимера за счет большого гидрофобного аниона *n*-толуолсульфокислоты, аналогично ПАВ.

Помимо типа и концентрации катализатора на растворимость пленок резистов влияют состав сополимера и, главным образом, содержание звеньев МАК. Как следует из рис. 4, чем меньше кислоты в сополимере, тем ниже скорость растворения пленок в водно-щелочном растворе.

При экспонировании резиста происходит фотолиз ФГК с образованием кислоты Бренстеда,

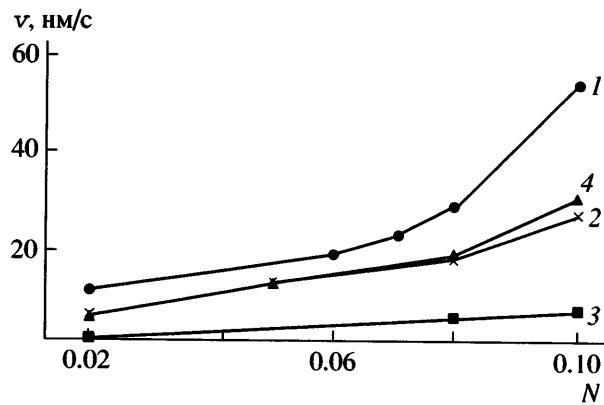


Рис. 1. Зависимость скорости растворения пленок сополимера V с 2 мас. % ФГК-1 (1), ФГК-2 (2) и ФГК-3 (3), пленки сополимера, не содержащего ФГК (4) от концентрации проявителя N водного раствора гидроксида тетраэтиламмония.

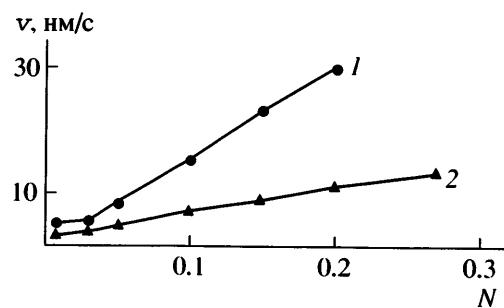


Рис. 2. Зависимость скорости растворения пленок сополимера I от концентрации водного раствора гидроксида тетраэтиламмония при содержании ФГК-3 2 (1) и 5% (2).

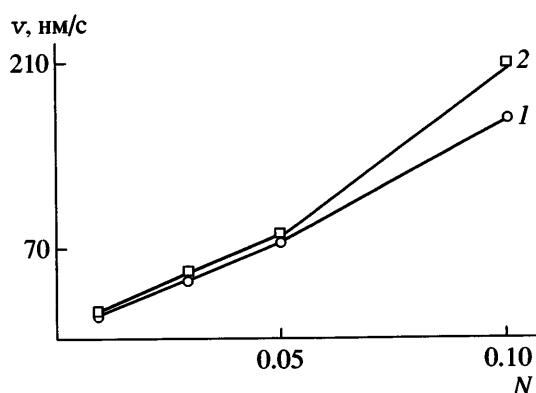


Рис. 3. Зависимость скорости растворения пленок сополимера IV от концентрации водного раствора гидроксида тетраэтиламмония при содержании ФГК-1 2% (1) и 8% (2).

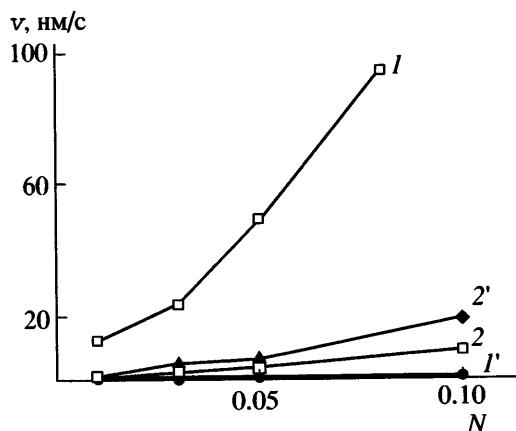


Рис. 5. Зависимость скорости растворения неэкспонированных (1, 2) и экспонированных дозой УФ (254 нм) 120 мДж/см² (1', 2') пленок сополимера IV в присутствии 2% ФГК-1 (1, 1') и 8% ФГК-3 (2, 2') от концентрации водного раствора гидроксида тетраэтиламмония. Постэкспозиционное прогревание 150°C/60 с.

которая при последующем прогревании вызывает гидролиз этоксиэтильных звеньев сополимера. Это в свою очередь должно приводить к увеличению концентрации МАК в сополимере и способствовать возрастанию скорости растворения экспонированных участков резиста в водно-щелочном проявителе. Как показали исследования, данный эффект зависит от типа ФГК и температуры постэкспозиционного прогревания. На рис. 5 и 6 видно, что в присутствии ФГК-3 экспонированные области растворяются с большей скоростью по сравнению с неэкспонированными областями (рис. 5, кривые 2, 2') во всем изученном интервале температур прогревания, что позволяет

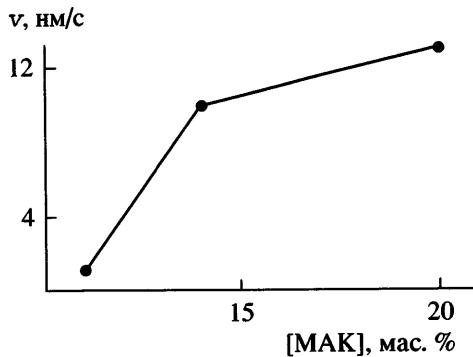


Рис. 4. Зависимость скорости растворения пленок сополимеров MMA–МАК–ЭЭМА от концентрации звеньев МАК в сополимере в 0.25 N растворе гидроксида тетраэтиламмония.

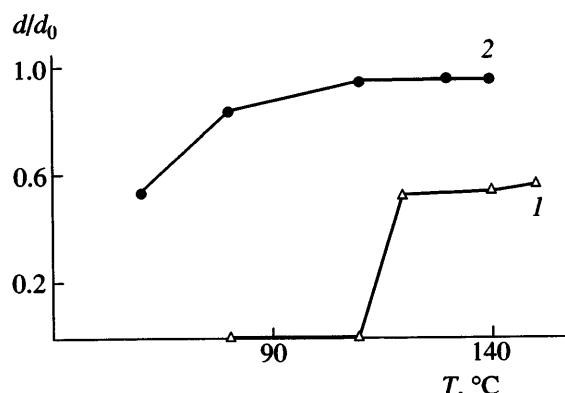


Рис. 6. Зависимость относительной остаточной толщины d/d_0 экспонированных дозой УФ (254 нм) 120 мДж/см² (1) и неэкспонированных (2) пленок сополимера IV с 8% ФГК-3 от температуры постэкспозиционного прогревания при проявлении в 0.1 N растворе гидроксида тетраэтиламмония.

получить только позитивное изображение (рис. 6). В случае сульфониевой соли (ФГК-1) растворимость резиста зависит от температуры постэкспозиционного прогревания (рис. 7): в интервале 60–80°C скорость растворения экспонированных участков превышает скорость растворения неэкспонированных областей, а при температурах выше 80°C наблюдается обратная картина вплоть до полной потери растворимости сополимера в экспонированной области (рис. 5, кривые 1, 1'). Поэтому в данном случае в резисте может быть сформировано как позитивное, так и негативное изображение в зависимости от температуры прогревания. Следует заметить, что величина темпе-

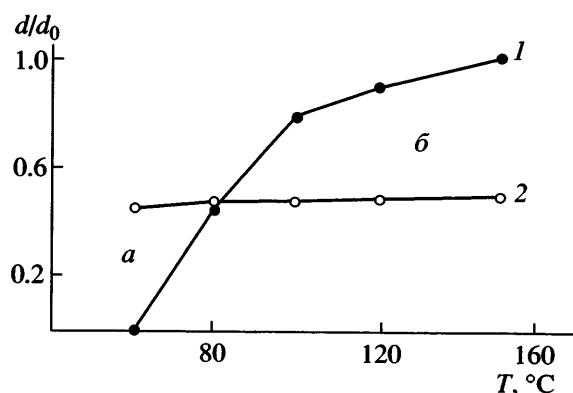


Рис. 7. Зависимость относительной остаточной толщины d/d_0 экспонированных дозой УФ (254 нм) 120 мДж/см² (1) и неэкспонированных (2) пленок сополимера IV с 8% ФГК-1 от температуры постэкспозиционного прогревания при проявлении в 0.01 N растворе гидроксида тетраэтиламмония. a – область позитивного изображения, b – область негативного изображения.

ратуры, при которой происходит инверсия в растворимости экспонированных и неэкспонированных участков резиста, зависит от концентрации проявителя: в более концентрированных проявителях требуется и более высокая температура прогревания.

По нашему мнению, такое поведение резистов объясняется различным строением образующихся из ФГК кислот: HSbF_6 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$. Высокоактивная кислота HSbF_6 , вероятно, вызывает сшив-

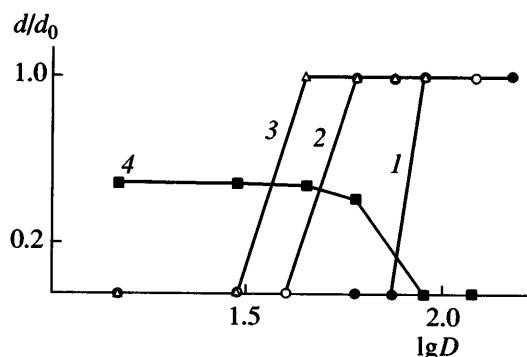


Рис. 8. Кривые чувствительности сополимера IV с ФГК-1 в зависимости от концентрации ФГК и температуры постэкспозиционного прогревания: 1 – 2, 2 – 5, 3 – 8% при прогревании 150°C/60 с (негативный резист); 4 – 8% при прогревании 60°C/120 с (позитивный резист). Экспонирование УФ (254 нм). Условия проявления: 0.05 N раствор гидроксида тетраэтиламмония – 10 с.

ку макромолекул по карбоксильным группам в экспонированной области при достижении температуры прогревания порядка 120–150°C. Это предположение подтверждается данными потенциометрического титрования растворов резиста с ФГК-1, испытанных аналогично пленкам.

Зависимость концентрации карбоксильных групп в сополимере IV с 2% ФГК-1 от температуры прогревания в течение 4 мин после экспонирования дозой УФ (254 нм) 240 мДж/см² следующая:

$T, ^\circ\text{C}$	–	60	80	100	120	150
[COOH], мас. %	20	21.7	22.4	23.5	22.9	20

Поскольку сополимер в сочетании с ФГК-1 может быть как негативным, так и позитивным резистом, нами были оценены его литографические

характеристики (чувствительность и контрастность) в обоих вариантах, приведенные в табл. 2 и на рис. 8.

Таблица 2. Литографические характеристики резиста на основе сополимера IV с ФГК-1 при УФ-экспонировании (254 нм)

Концентрация ФГК, мас. %	Чувствительность $D_{min}, \text{мДж/см}^2$	Контраст γ
Негативный тип резиста при прогревании 150°C/60 с		
2	75	13
5	45	8
8	30	6
Позитивный тип резиста при прогревании 60°C/60 с		
2	30	0.6
8	90	2.3

Из представленных данных следует, что чувствительность резиста D_{min} в обоих случаях зависит от концентрации ФГК, причем неоднозначно. Если в варианте негативного резиста чувствительность возрастает с увеличением содержания ФГК в композиции, то при получении позитивного изображения чувствительность, напротив, падает. Кроме того, как видно на рис. 8 (кривая 4), позитивный вариант этого резиста неперспективен ввиду высокой потери исходной толщины резиста при проявлении.

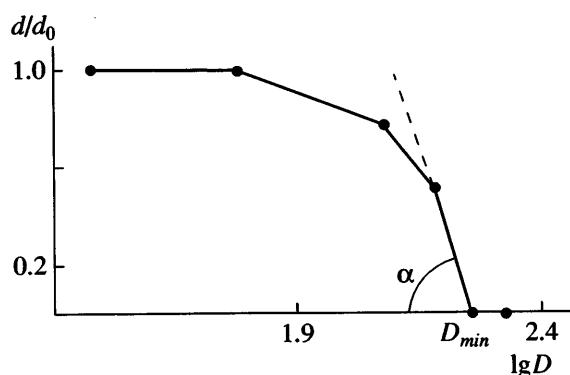


Рис. 9. Кривая чувствительности сополимера IV с 8% ФГК-3 при экспонировании УФ (254 нм), постэкспозиционном прогревании 110°C/60 с и проявлении в 0.1 N растворе гидроксида тетраэтиламмония в течение 15 с.

Как показали проведенные исследования, качественное позитивное изображение в резисте на основе сополимера MMA-МАК-ЭЭМА может быть получено лишь в сочетании с иодониевой солью (ФГК-3). Из кривой чувствительности этой композиции, приведенной на рис. 9, следует, что резист проявляется без потери исходной толщины пленки и характеризуется более высоким контрастом ($\gamma = 5.8$) по сравнению с аналогичной композицией с ФГК-1 (рис. 8, кривая 4; табл. 2). В случае с иодониевой солью чувствительность и контрастность резистивной композиции зависят от концентрации катализатора, как и при формировании позитивного изображения с ФГК-1, а именно: с увеличением содержания ФГК ухудшается чувствительность, но возрастает контрастность резиста (рис. 10). При экспонировании этого резиста лазерным излучением была подтверждена установленная нами ранее [2] зависимость чувствительности от интенсивности излучения, представленная на рис. 11, согласно которой уменьшение энергии импульса в 4 раза приводит к увеличению чувствительности резиста в 8 раз.

В заключение следует остановиться на влиянии состава сополимера на чувствительность резиста. Из кривых чувствительности, представленных на рис. 12, видно, что в поведении изученных сополимеров наблюдаются некоторые различия, которые могут быть связаны с содержанием в сополимере МАК и ЭЭМА. Содержание кислоты оказывает влияние прежде всего на растворимость сополимера, его адгезию к поверхности пластины и пленкообразование. Оказалось, что

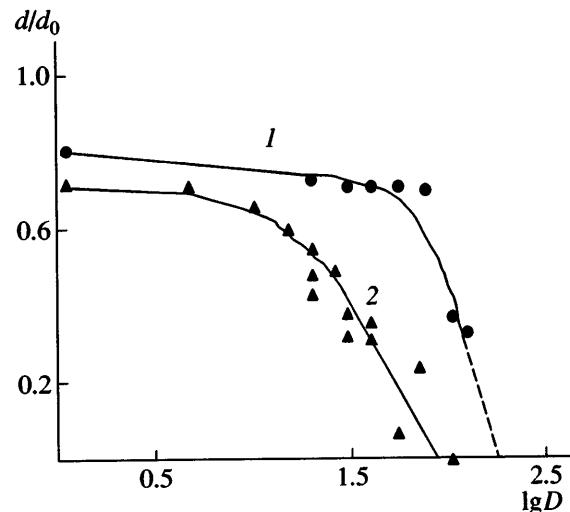


Рис. 10. Кривые чувствительности к излучению KrF-лазера (248 нм) резиста на основе сополимера I с концентрацией ФГК-3 5 (1) и 2% (2). Прогревание до экспонирования 110°C/60 с, после экспонирования – 100°C/60 с. Проявление: 0.05 N раствор гидроксида тетраэтиламмония – 35 с.

сополимер II с наиболее низким содержанием звеньев МАК уже не проявляется в одном водно-щелочном растворе без растрескивания пленки. Поэтому для проявления этого резиста был подобран смешанный растворитель – 0.05 N раствор гидроксида тетраэтиламмония с ИПС. Наиболее критичный параметр для чувствительности резиста, как и следовало ожидать, – содержание звеньев

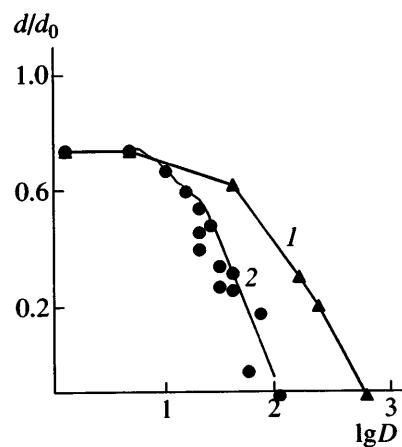


Рис. 11. Кривые чувствительности резиста I с 2% ФГК-3 при различной интенсивности импульса лазерного излучения (248 нм) I_1 (1) и $I_2 = 0.25I_1$ (2). Прогревание до экспонирования 110°C/60 с, после экспонирования – 100°C/60 с. Проявление: 0.05 N раствор гидроксида тетраэтиламмония – 35 с.

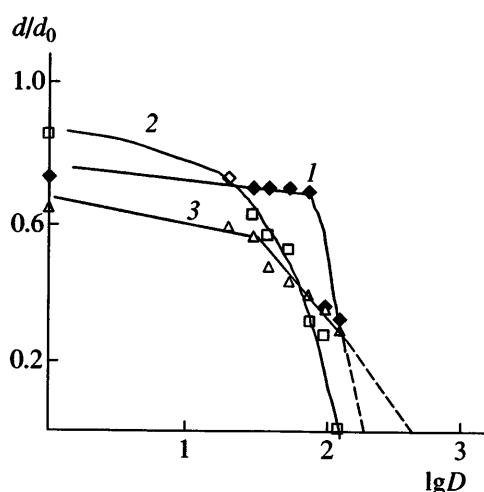


Рис. 12. Кривые чувствительности к излучению KrF-лазера (248 нм) пленок резистов на основе сополимеров I (1), III (2) и II (3) с 5% ФГК-3 исходной толщины 540 нм. Прогревание до экспонирования 110°C/60 с, после экспонирования – 100°C/60 с. Проявление: 1 – 0.05 N раствор гидроксида тетраэтиламмония – 45 с, 2 – 0.2 N раствор гидроксида тетраэтиламмония – 15 с, 3 – 0.05 N раствор гидроксида тетраэтиламмония + ИПС = 3.5 : 1.0 – 35 с.

ньев ЭЭМА, которые претерпевают гидролиз под действием образовавшейся из ФГК кислоты. Именно сополимер III с наибольшим содержанием звеньев ЭЭМА (рис. 12, кривая 2), демонстрирует лучшие литографические свойства.

Таким образом, проведенные исследования показали, что формирование изображения в ре-

зисте с химическим усилением зависит от строения используемого фоточувствительного генератора кислоты, химического состава полимерного компонента, температуры постэкспозиционной сушки и энергии экспонирующего излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ito H., Willson C.G. // Technical Papers of SPE Regional Technical Conference on Photopolymers. New York, 1982. P. 331.
2. Булгакова С.А., Мазанова Л.М., Лопатин А.Я., Корсаков В.С., Новожилов А.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1052.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / Под ред. Варшавского А.М. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
4. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
5. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию полимеров / Под ред. Зубова В.П. М.: Химия, 1976.
6. Johnson D.W., Egbe M.I., Chen C., Lin L., Liao Y., Bokasa N.C., Suzuki Y. // Proc. SPIE. 1997. V. 3049. P. 997.
7. Беднарж Б., Ельцов А.В., Заховал Я., Краличек Я., Юрре Т.А. Светочувствительные полимерные материалы / Под ред. Ельцова А.В. Совм. изд-е. СССР и ЧССР. Л.: Химия, 1985.

The Influence of the Photoacid-Generator Structure on Chemical Amplification in a Resist

S. A. Bulgakova*, M. M. Dzhons**, L. M. Mazanova*, and A. Ya. Lopatin***

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23 (bldg. 5), Nizhni Novgorod, 603950 Russia

**Nizhnii Novgorod State University,

pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

***Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences,
ul. Ul'yanova 46, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

Abstract—The effect of structure of a photoacid generator (triarylulfonium and triaryliodonium salts) on the trends of image formation in a chemically amplified resist based on a methyl methacrylate copolymer with methacrylic acid and ethoxyethyl methacrylate was studied. It was shown that the type and quality of image in the resist depend on the structure of the Brønsted acid produced upon UV irradiation, on postexposure bake temperature, and on exposure radiation energy.