

Работы в области создания материалов для микроэлектроники. Синтез ПАВ - компонента безметалльного проявителя для фотолитографии

**Бадамшина Э. Р.¹, Курбатов В. Г.¹, Тарасов А. Е.¹, Малков Г. В.¹, Пугачева Т. А.¹,
Бадикова А. Г.¹, Варламов Д. А.²**

¹ Институт проблем химической физики РАН

² АО «НИИМЭ»

Аннотация

С целью импортозамещения материалов, необходимых для производства микроэлектроники, разработана методика синтеза триблоксополимера, обладающего свойствами, позволяющими использовать его в качестве ПАВ в композиции безметалльного проявителя, что подтверждается результатами комплексного тестирования. Пилотная партия ПАВ в настоящее время используется в тех.процессе фотолитографии АО МИКРОН.

Индустрия микроэлектроники постоянно сокращает размер элементов интегральных схем, которые состоят из ряда функциональных слоев с рисунком (изоляторы, металлические провода). Структура каждого слоя переносится с маски с помощью фотолитографического процесса с последующим травлением и ионной имплантацией с получением элементов требуемых размеров.

В процессе фотолитографии функциональный слой подложки покрывается фоторезистивной пленкой из химически усиленного фоторезиста, состоящего из полимера с кислотно-лабильной подвешенной защитной группой, молекул - фотогенераторов кислот (ФГК) и дополнительных добавок. При воздействии ультрафиолетового излучения через маску с рисунком ФГК разлагается, выделяя сильную кислоту в небольшой концентрации. При прогреве кислота диффундирует и катализирует реакцию снятия защиты, во время которой отщепляется подвешенная группа, делая нерастворимый полимер растворимым в щелочном проявителе.

При мокром проявлении с использованием 2,38 мас.% ТМАН (раствор гидроксида тетраметиламмония) экспонированные участки резиста удаляются, и остается рисунок из неэкспонированных линий фоторезиста. Чтобы выполнить требования по минимизации размера элемента, ширина фоторезистивных структур должна, соответственно, уменьшаться. При этом их высоту уменьшать нельзя, поскольку необходимо сохранить стойкость к плазмохимическому травлению. Это приводит к резкому увеличению отношения высоты линии к ее ширине (аспектного отношения), с ростом которого механическая прочность линий фоторезиста снижается, что приводит к «схлапыванию» (коллапсу) структур. Было показано, что этот, так называемый, коллапс рисунка вызван несбалансированными капиллярными силами, действующими между линиями во время стадии сушки после проявления [1].

Среди различных подходов, позволяющих предотвратить коллапс линий фоторезиста, наиболее простым оказалось уменьшение капиллярных сил добавкой в проявитель поверхностно-активных веществ (ПАВ). Известно, что в качестве такого рода ПАВ могут быть эффективно использованы катионные ПАВ (однако возникают сложности с их очисткой от микропримесей ионов металлов), а также неионогенные ПАВ, например, блоксополимеры окиси этилена и окиси пропилена. В силу объективных обстоятельств, в Российской Федерации до последнего времени использовались зарубежные материалы, которые внутри страны не производятся, а в настоящее время находятся в санкционных

списках. Современное производство микроэлектроники остро нуждается в создании отечественных аналогов подобных материалов, в связи с этим, целью работы являлась разработка методики получения, наработка образцов блоксполимеров окисей этилена и пропилена, а также тестирование полученных образцов при проявлении экспонированных участков фоторезиста.

В результате проведенного исследования были изучены различные подходы к синтезу триблоксополимеров окиси пропилена с окисью этилена. Наиболее доступным оказался синтез катионной полимеризацией по механизму активированного мономера. Исследовано влияние концентраций гликоля, катализатора и общей концентрации инициирующей системы на свойства триблоксополимера, полученного катионной полимеризацией окиси этилена и окиси пропилена под действием эфирата трехфтористого бора в присутствии этиленгликоля. В результате был получен материал, который обладает свойствами, позволяющими использовать его в качестве поверхностно-активного вещества в композиции безметального проявителя на основе тетраметиламмоний гидроксида для снижения поверхностного натяжения и уменьшения пенообразования. Отработана методика очистки полученного полимера от микропримесей металлов до допустимого уровня (менее 10 ppb), проведено масштабирование условий синтеза до уровня, позволяющего получать ПАВ в необходимых объемах.

Результаты комплексного тестирования на аналитическом оборудовании АО «НИИМЭ» и на технологическом оборудовании АО МИКРОН показали, что полученная композиция ПАВ в безметальном проявителе обладает необходимыми характеристиками, и она может быть использована в существующем технологическом процессе без существенных изменений его условий. Проведена наработка пилотной партии ПАВ, которая в настоящее время без нареканий используется в тех.процессе фотолитографии в АО МИКРОН.

Литература

- 1 Cao H.B., Nealey P., Domke W.D. Comparison of resist collapse properties for deep ultraviolet and 193 nm resist platforms // J. Vac. Sci. Technol. B. 2000. №18. P. 3303.