

# ТЕХНОЛОГИИ

# ФОТОРЕЗИСТЫ ДЛЯ ПЛАЗМО- ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ



Текст: Александр Скупов

В современном производстве изделий микроэлектроники активно используются процессы плазмохимического травления (ПХТ). Многие наши клиенты при освоении производства новых изделий сталкиваются с проблемой выбора фоторезистов для данной задачи, потому что в процессе травления фоторезист подвергается существенному воздействию плазмы. Универсальные фоторезисты, широко используемые в микроэлектронике на протяжении последних десятилетий, не всегда могут обеспечить приемлемое качество процесса для новых задач.

Особенно ощутимо влияние плазмы, когда необходимо провести травление на большую глубину. Такая

задача стоит, прежде всего, перед изготовителями МЭМС, устройств микрофлюидики, интерпойзеров для 2,5D-интеграции, а также перед производителями микросхем со сквозными электрическими выводами через подложку – как кремниевых, так и арсенид галлиевых.

При разработке технологических операций для глубокого ПХТ вышечисленных изделий необходимо особенно тщательно подойти к вопросу выбора маски. Часто невозможно или нетехнологично использовать неорганическую маску (англ.: hard mask), и в этом случае возникает вопрос: каким обра-

зом подобрать соответствующую резистивную маску (англ.: soft mask). Этот выбор зависит от топологии, глубины травления, условий технологического процесса, особенностей оборудования и свойств самого материала.

### Воздействия плазмы на подложку

Во время травления фоторезист (ФР) подвергается воздействию ряда факторов, основные из которых приведены ниже и проиллюстрированы на рис 1:

- химические реакции;
- физическое распыление;
- УФ-излучение;
- температура.

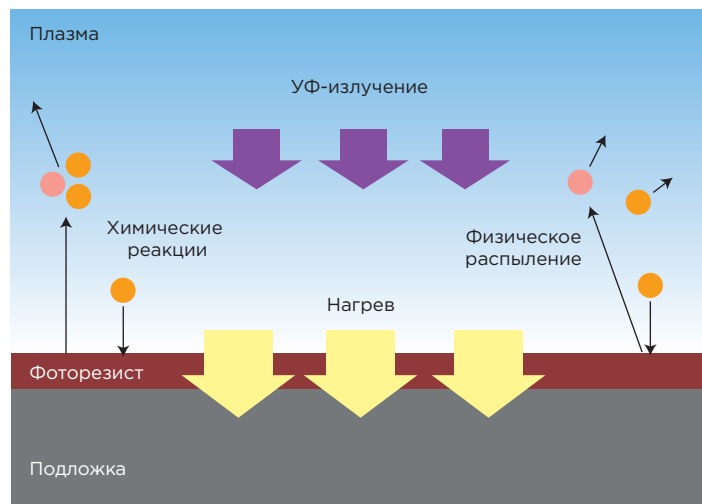
Все эти факторы действуют одновременно. Чтобы понять, какие воздействия они осуществляют и как их минимизировать, рассмотрим каждый фактор отдельно.

#### Химические реакции и физическое распыление

Фоторезист состоит из органических соединений, подверженных химическим реакциям с газами, в плазме которых происходит ПХТ. Кроме того, происходит физическое распыление фоторезиста высокоэнергетичными ионами и атомами плазмы<sup>1</sup>. Именно эти два фактора влияют на скорость травления.

Скорость травления в каждом процессе зависит от его параметров. Поэтому часто невозможно сравнивать результаты, полученные у разных исследователей при определении скорости травления тех или иных фоторезистов. Можно лишь с высокой степенью достоверности утверждать, что при прочих равных условиях скорости травления всех без исключения фоторезистов сравнимы для плазмы какого-то одного конкретного газа. В разное время предпринимались попытки увеличить устойчивость резистивной плёнки к плазме. Эмпирически было установлено, что скорость травления зависит от удельной массы атомов углерода в материале<sup>2</sup>. Чем больше углерода в составе полимера, тем ниже скорость его травления. Количество углерода слабо меняется при внесении каких-либо добавок к новолачной, акриловой или феноловой смолам, на основе которых производятся фоторезисты, поэтому для обычных фоторезистов не следует ожидать очень существенного различия в скорости травления при прочих разных условиях. Существенно увеличивает селективность добавление фуллеренов в состав фоторезиста, но такие материалы в настоящий момент всё ещё являются экзотическими и недоступны для регулярных поставок.

В качестве примера в т 1 приведены скорости травления во фтор- и кислородсодержащих плазмах для позитивного фоторезиста Microposit S1822 и ряда других материалов, применяемых в микроэлектронике. Microposit



1

Воздействия на фоторезист во время ПХТ

S1822 является классическим позитивным фоторезистом, он изготовлен на основе нафтохинондиазида (НХД) и новолачных смол, прочие позитивные фоторезисты с той же химией в основе будут демонстрировать подобное поведение при травлении. Из таблицы видно, что скорость травления ФР значительно ниже скорости травления Si, значительно выше скорости травления Al и SiO<sub>2</sub>, а также сравнима со скоростью травления Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Это означает, что фоторезист наряду с SiO<sub>2</sub> или Al может быть успешно применён в качестве маски для травления кремния. В т 2 приведены скорости травления для фоторезистов компании Allresist, которые указаны в описаниях на их продукты. Таблица показывает, что скорости травления всех резистов, как позитивных, так и негативных, примерно одинаковы в плазме O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> и их смеси. Скорость травления фоторезистов в плазмах хлор- и бромсодержащих газов приблизительно сравнима с таковой для фторсодержащих газов<sup>3</sup>.

Таким образом, на данный момент не существует коммерчески доступного фоторезиста, который не травился бы в плазме. Поэтому при разработке технологических процессов нужно обязательно учитывать уменьшение толщины плёнки фоторезиста во время процесса.

#### Ультрафиолет

Ультрафиолетовое излучение возникает в процессе перехода электронов в атомах и ионах плазмы между энергетическими уровнями. В плазме разных газов интенсивность и спектр УФ-излучения будут различны. Интенсивность также зависит от таких параметров, как давление внутри камеры установки и мощность электромагнитного излучения, возбуждающего плазму. В спектре УФ-излучения могут быть пики, соответ-

<sup>1</sup> Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology  
<sup>2</sup> M. Goosey, Plastics for electronics

<sup>3</sup> K. Booker et al., Deep, vertical etching for GaAs using inductively coupled plasma/reactive ion etching, Journal of Vacuum Science & Technology B 38, 012206 (2020)

## Т 1

Сравнительные скорости травления (нм/мин) для фоторезиста Microposit S1822 и других распространённых технологических слоёв<sup>4</sup>

Процесс	СКОРОСТЬ ТРАВЛЕНИЯ, НМ/МИН				
	S1813	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al	Si
Глубокое травление кремния ВЧ (высокая частота)	30				1500
Глубокое травление кремния НЧ (низкая частота)	35				2400
SF <sub>6</sub> , 100 Вт, 13,56 МГц, 20 мТорр	120				
SF <sub>6</sub> +O <sub>2</sub> , 100 Вт, 13,56 МГц, 20 мТорр	180	30	150	<2,8	1500
CF <sub>4</sub> , 100 Вт, 13,56 МГц, 60 мТорр	42		34		
CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> , 100 Вт, 13,56 МГц, 60 мТорр	130	21	120	0,87	95
O <sub>2</sub> , 400 Вт, 30 кГц, 300 мТорр	300				

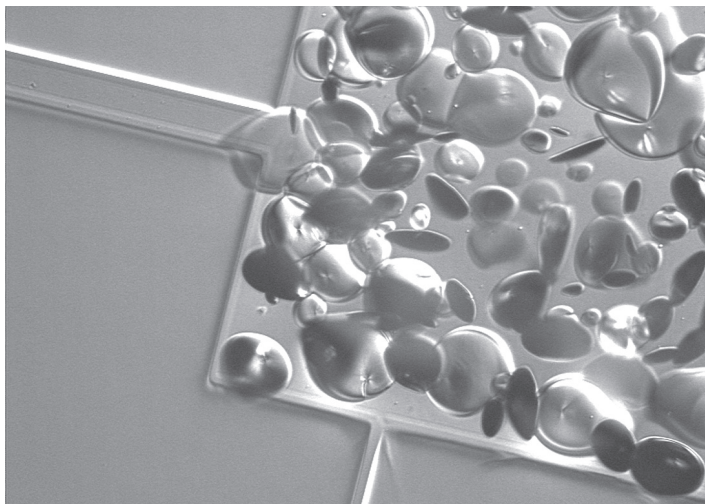
## Т 2

Сравнительные скорости травления фоторезистов компании Allresist. Параметры процесса: индуктивно связанная плазма 13,56 МГц, смещение 240-250 В, давление 5 Па<sup>5</sup>

СЕРИЯ ФОТОРЕЗИСТОВ	O <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub>	80 CF <sub>4</sub> + 16 O <sub>2</sub>	КОММЕНТАРИЙ
AR-P 1200	169	38	90	Универсальный позитивный резист для нанесения спреем
AR-P 3100	165	38	89	Позитивный резист для производства фотошаблонов
AR-P 3200	170	39	90	Универсальный позитивный резист с большой толщиной плёнки
AR-P 3500	165	37	88	Универсальный позитивный резист
AR-P 5300	161	39	90	Позитивный резист для взрывной фотолитографии
AR-P 5910	161	38	89	Позитивный резист для жидкостного травления с HF
AR-N 1200	173	33	93	Универсальный негативный резист для нанесения спреем
AR-N 4200	170	39	91	Универсальный негативный резист с высоким разрешением
AR-N 4300	173	33	93	Универсальный негативный резист
AR-N 4240	170	39	91	Универсальный негативный резист
AR-N 4400	122	31	81	Толстоплёночный негативный резист, аналог SU-8

<sup>4</sup> WILLIAMS et al., ETCH RATES FOR MICROMACHINING PROCESSING—PART II, JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS, VOL. 12, NO. 6, 2003

<sup>5</sup> <https://www.allresist.com/product-overview/products-photoresists/>



2 Пузыри азота, выделившиеся при экспонировании фоторезиста большой толщины

ствующие длинам волн, на которых происходят фотохимические реакции в резисте, а также пики в области глубокого ультрафиолета (<250 нм).

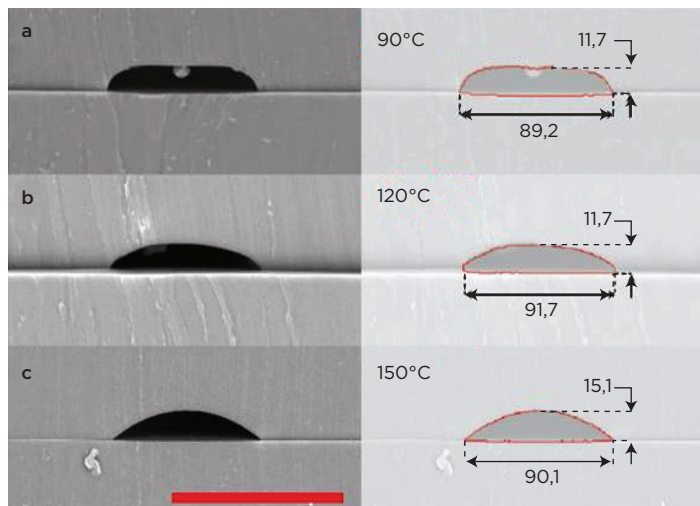
При воздействии излучения определённых длин волн фоторезист будет подвергаться неконтролируемому экспонированию. В фоторезистах на основе НХД при фотохимических реакциях происходит выделение молекулярного азота. При высокой интенсивности такого излучения и при большой толщине плёнки ФР (>3 мкм) выделение азота может быть настолько интенсивным, что будут образовываться пузыри. Характерный пример вызываемого этим явлением дефекта приведён на рис 2. Пластины с таким дефектом являются непригодными для дальнейшего использования ввиду невозможности точного повторного совмещения при литографии и повреждения поверхности на тех участках, где пузыри вскрылись.

При воздействии коротковолнового УФ-излучения также происходит сшивка органических молекул внутри ФР. Это явление может усложнить процесс снятия ФР в жидкостных процессах.

С генерацией азота под воздействием УФ можно бороться различными способами, о которых будет сказано ниже. Но сшивку под действием ультрафиолета предотвратить нельзя, это фундаментальное свойство всех доступных к настоящему времени фоторезистов.

### Температура

Температурное воздействие возникает вследствие нагрева от высокоэнергетических ионов и атомов плазмы. Температура фоторезиста в процессе травления может достигать 120-150 °С, что выше характерной температуры оплавления большинства коммерчески доступных фоторезистов (100-110 °С). С одной стороны, нагрев ведет к оплавлению маски (рис 3), что приводит к изменению размеров. С другой стороны,



3 Оплавление позитивного фоторезиста Megaposit SPR 220-7.0 при различных температурах. Начальная толщина плёнки при нанесении 10 мкм<sup>6</sup>

температура является дополнительным фактором, способствующим задубливанию ФР при травлении (сшивке), что усложнит его снятие в смеси органических растворителей.

Абсолютно все фоторезисты оплавляются при увеличении температуры. Ниже будут рассмотрены способы уменьшения влияния этого эффекта. Сшивка при повышенной температуре также неизбежна со всеми вытекающими проблемами при снятии фоторезиста в жидкостных процессах.

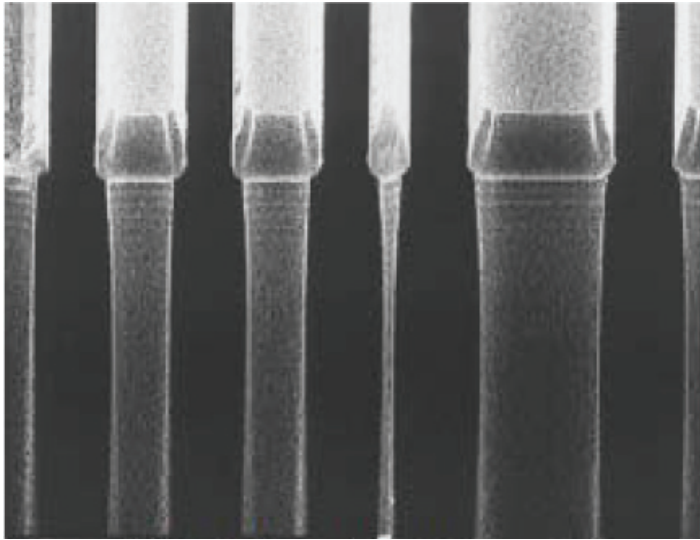
### Выбор фоторезиста для плазмохимического травления

Все приведённые факторы оказывают влияние на маску из любого фоторезиста в процессе травления. Их влияние тем сильнее, чем длительней процесс ПХТ. Если глубина травления невелика, т.е. сравнима или меньше, чем толщина фоторезистивной маски, то время процесса в большинстве случаев будет небольшим, т.е. воздействие плазмы на ФР будет минимальным. В таких случаях для процесса подойдут практически любые коммерчески доступные фоторезисты на основе нафтохинондиазида. Для этих процессов стоит выбирать особый тип резиста только в том случае, если требуется высокая стабильность маски при нагреве (отсутствие оплавления). Такая необходимость возникает, если отвод тепла от подложки в реакторе ПХТ недостаточен.

Выбор резиста сложнее, когда необходимо обеспечить травление на глубину, намного превосходящую толщину фоторезистивной маски. Учитывая ранее упомянутый тезис о том, что химическая устойчивость

<sup>6</sup> N.W. Bartlett, R.J. Wood, Comparative analysis of fabrication methods for achieving rounded microchannels in PDMS, Journal of Micromechanics and Microengineering, 26 (2016) 115013 (10pp)





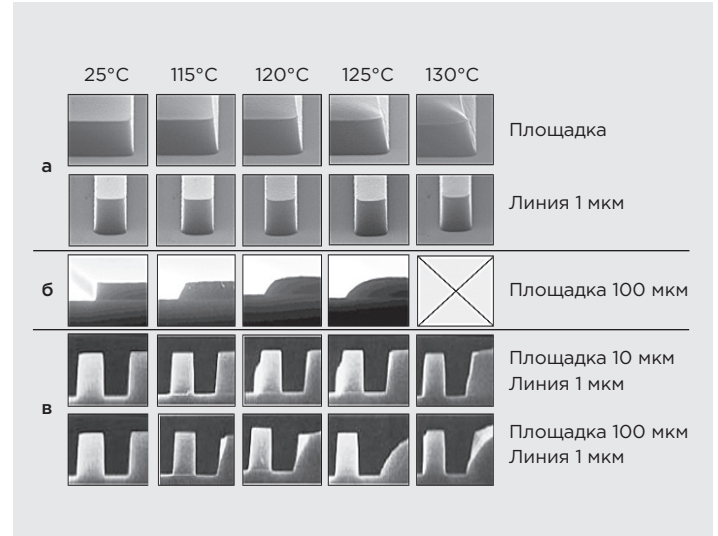
4

Линии шириной от 2,5 до 10 мкм, полученные при травлении кремния на глубину до 200 мкм. Маска – один из резистов серии Microposit SPR 220

всех распространённых фоторезистов примерно одинакова, только выбор достаточно толстой маски способен обеспечить травление на значительную глубину. Например, маска толщиной 10 мкм обеспечивает травление кремния в Bosh-процессе на глубину до 150 мкм (рис 4). Выбирая толстые фоторезисты, необходимо знать особенности работы с ними, а также методы минимизации негативных воздействий плазмы на резисты с такой толщиной плёнки.

Для борьбы с выделением азота в толстых плёнках фоторезистов на основе НХД перед обработкой пластин в установке ПХТ можно проводить засветку фоторезиста без маски на установке контактной литографии, чтобы уменьшить концентрацию выделяющего азот фоточувствительного соединения. Можно и вовсе отказаться от использования резистов на основе НХД. Альтернативой им являются новые химически усиленные позитивные резисты. Примеры таких материалов – AZ 12xT (толщина плёнки 3-22 мкм) и AZ 40xT (толщина плёнки 18-65 мкм) либо фотополимерные негативные резисты семейства AZ nXT. У химически усиленных резистов для i-линии механизм распада фотоингибитора травления отличен от такового в случае НХД и не связан с выделением азота. Принцип действия негативных фотополимерных резистов также не связан с выделением никаких побочных газообразных продуктов, в этих материалах под действием ультрафиолета происходит сшивка молекул, образуется нерастворимый в проявителе полимер.

Если требуется обеспечить вертикальный профиль и минимальное изменение латеральных размеров при травлении, необходимо выбирать резист с максимальной устойчивостью к оплавлению. На рис 5 показаны примеры профиля термостабильных фоторезистов



5

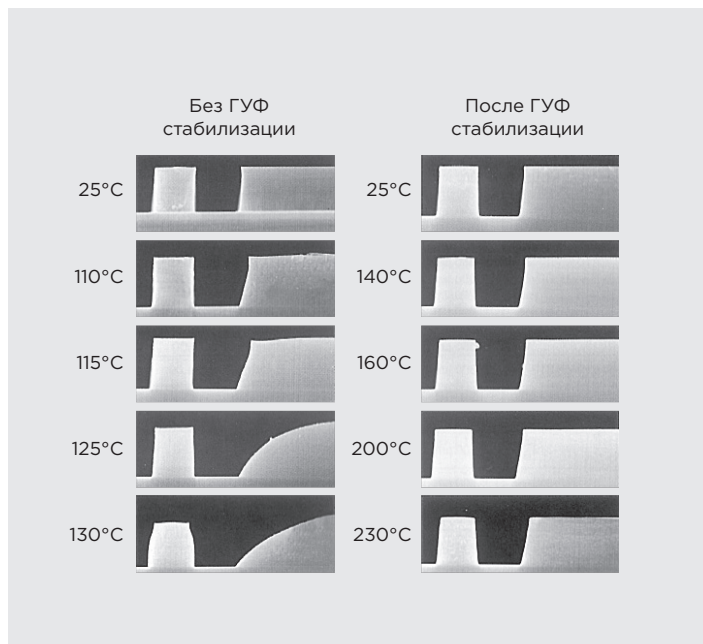
Поведение профиля различных фоторезистов при оплавлении: А – AZ MIR 701, Б – AZ ECI3012, В – Megaposit SPR 955 CM

при оплавлении. По сравнению с обычным фоторезистом без специальных добавок для улучшения термостабильности (рис 3) оплавление происходит при более высоких температурах.

Увеличению устойчивости профиля ФР также способствует стабилизация в глубоком ультрафиолете (ГУФ). Пример поведения ФР после ГУФ-стабилизации приведён на рис 6. При облучении жёстким ультрафиолетом (длины волн <250 нм) происходит дополнительная сшивка полимеров поверхностного слоя, который препятствует сильной деформации плёнки при повышенной температуре. Такой слой делает сложным или невозможным снятие резиста в обычных растворителях (ацетон, NMP). Это, а также дополнительная сшивка полимеров фоторезиста из-за воздействия паразитного УФ и температуры, заставляют искать альтернативы стандартным снимателям. Один из вариантов – снятие в плазме кислорода с дополнительной отмывкой после процесса. Также существуют сниматели на основе более эффективных растворителей, например TechStrip P1316.

Термическое воздействие при плазмохимическом травлении может вызвать такой нежелательный эффект как вскипание остаточного растворителя. В этом случае нужно увеличить время сушки фоторезиста для гарантированного удаления растворителя, но температура такой сушки не должна превышать температуру оплавления фоторезиста. Удлиненная сушка после проявления также способствует снижению риска интенсивного выделения остатков растворителя и воды.

Термические воздействия при глубоком травлении часто учтены производителями оборудования для этого процесса. Столик, на который помещается пластина внутри реактора, часто делают массивным,



6

Оплавления фоторезиста Megarosit SPR 3000 без ГУФ-стабилизации и с ГУФ-стабилизацией. Топология: линия шириной 1 мкм и площадка шириной 100 мкм

чтобы обеспечить возможности для отвода большого количества тепла. Существуют решения, при которых столик дополнительно охлаждается жидкостью или газом, либо сама подложка охлаждается потоком инертного газа с обратной стороны.

Таким образом, для глубокого плазмохимического травления необходимо выбирать резист, обладающий следующими свойствами:

- большая толщина плёнки;
- малое выделение газов при экспонировании или отсутствие такого явления;
- высокая температурная стойкость.

### Закключение

В тех случаях, когда плазмохимическое травление по неорганической маске становится невозможным или нетехнологичным, единственным вариантом проведения этого процесса является использование фоторезистивной маски.

Фоторезист в процессе плазмохимического травления подвергается довольно агрессивным физико-химическим воздействиям. Поэтому нужно выбирать резист, который способен образовывать толстую плёнку при нанесении (желательно за один цикл), который (в идеале) не выделяет никаких газов при воздействии УФ-излучения плазмы и который сохраняет свой профиль при росте температуры максимально долго. При разработке технологического маршрута нужно также учитывать, что в ряде случаев могут возникнуть сложности с его снятием в жидкостных процессах, что потребует добавления новых реагентов в дополнение к стандартно используемой химии. При выборе оборудования для глубокого плазмохимического травления желательно выбирать модели, обеспечивающие максимальные возможности по снижению термического воздействия плазмы на ФР.

ООО «Остек-Интегра» сотрудничает с производителями фоторезистов для самых передовых технологических процессов. При необходимости специалисты компании могут оказать технологическую поддержку при выборе наилучшего фоторезиста для глубокого плазмохимического травления, помочь с применением нового материала, привлекая его производителей.