

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М., 1999. 2. Ермилова Т.А., Могилевич М.М., Буданов Н.А. Малеинизация нефтеполимерных смол и их композиций с растительными маслами // ЛКМ. 1991. № 2. С.3-6. 3. Буданова Н.А., Ермилова Т.А., Жечев С.С. и др. Изучение состава нефтеполимерных смол и продуктов их модификации ненасыщенными соединениями ЯМР спектроскопией // ЛКМ. 1987. № 2. С.14-15. 4. Плиев Т. Н. Исследование строения низкомолекулярных алкенидьянтарных ангидридов методами инфракрасной спектроскопии и ЯМР // Химия и химическая технология. 1998. Т.41. Вып.1. С.12-17.

УДК 621.382.8

Новосядлий С.І., Курило І.В.  
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра НПЕ

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СУБМІКРОННОЇ ОПТИЧНОЇ ЛІТОГРАФІЇ ВЕЛИКИХ ІНТЕГРОВАНИХ СХЕМ

© Новосядлий С.І., Курило І.В., 2000

**Визначені шляхи удосконалення оптичної літографії при переході на топологію субмікронних розмірів, а саме: удосконалення характеристик оптичних сканерів (степерів); розробка висококонтрастного резиста і проявника; підвищення роздільної здатності проексикованого зображення топології модифікованим поверхні резиста в HMDS.**

**The patterns of improvement of optical lithography under the transition to topology of submicronic sites have been defined. These are an improvement of characteristics of optical scanners, an elaboration of high contrast resist and developer, an increasing of distinct capability of overexposed imaging topology with a modification of surface of HMDS.**

Розвиток промислового виробництва ВІС із субмікронними топологічними нормами вимагає комплексного удосконалення літографічного обладнання, резистів і технології маскування функціональних шарів. Аналіз літературних джерел [1-4] свідчить про низку недоліків, які властиві традиційним фоторезистам: низька чутливість і контрастність, висока концентрація домішок, незадовільна форма профілю рельєфу, низька термостійкість, необхідність плазмового оксидування та багато інших.

Для розробки нового фоторезиста ми задавали основні характеристики, необхідні для формування топології ВІС субмікронних розмірів: відсутність адгезиву; безпроменевість плівки, у якій не проявляється скін-ефект; роздільна здатність для регулярної структури ВІС  $\leq 0,5$  мкм в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 365...436$  нм та  $0,35$  мкм для  $\lambda = 254$  мкм; коефіцієнт

контрастності проявлення не менший за 500 при  $\gamma$ -контрасті плівки резиста  $\geq 4$ ; висока світлочутливість ( $\geq 50$  мДж/см<sup>2</sup>); термостійкість до температури дублення вища ніж 150 °С; застосування проявника з низькою концентрацією проявляючого реагента та стійкого до перепроявлення; висока пластичність плівки висушеного резиста та стійкість до переэкспонування; висока плазмотійкість; мінімальна величина валика фоторезиста за периметром Si-пластин (<1 мм); мікроефектність плівки на будь-яких функціональних шарах < 0,01 см<sup>-2</sup>; вміст мікродомішок <1...2 ppm.

Для одержання висококонтрастних профілів необхідно правильно вибрати склад резиста, технологію формування резистивної плівки і проявлення, що дають індукційний ефект, який полягає в зменшенні швидкості розчинення поверхневого шару резиста. Підвищення роздільної здатності літографії можна досягти збільшенням світлочутливості та контрастності плівки резиста. Для забезпечення високого коефіцієнта контрастності проявлення необхідне повне видалення розчинника з плівки резиста при його осушуванні з використанням висококонтрастного проявника з низьким вмістом проявляючого компонента (вміст *KOH* зменшений у 10-15 разів). Це забезпечує мінімально можливу швидкість руйнування в проявнику неопроміненого резиста за високої швидкості проявлення (0,05...1 мкм/с). Такий проявник забезпечує самозупинення процесу проявлення на межі опроміненого і неопроміненого фоторезиста та незмінність розмірів елементів при перепроявленні. Відомі концентровані проявники (0,05...0,25N) підвищують чутливість, але знижують контрастність та роздільну здатність. Проявник з низькою концентрацією лугу слабо дифундує по межі розділу фоторезист-функціональний шар і забезпечує високу відтворюваність розміру завдяки збільшенню чутливості в *KCl*. Ізопропанол у висококонтрастному проявнику виступає як змочувач поверхні плівки резиста і прискорювач розчинення проексованих областей.

Аналіз залежностей швидкості проявлення та відхилення розміру темного елемента фотокопії від дози експонування для неконтрастного (0,25 % *KOH*) і висококонтрастного (0,03 % *KOH*) проявників свідчить про те, що відхід розмірів у неконтрастному проявнику дуже залежить від дози експонування. Мінімальне відхилення розміру елемента забезпечується за дози експонування, меншої порогової. Відтворення субмікронних розмірів вікон вимагає повного експонування. Установлено, що відтворення з висококонтрастним профілем, можливе при вичерпному експонуванні, може бути забезпечене тільки висококонтрастним проявленням, основною ознакою якого є стійкість елемента фотокопії до переэкспонування і перепроявлення та високий коефіцієнт контрастності. Коефіцієнт контрастного проявлення визначається як відношення швидкостей проявлення фоторезиста з дозою опромінення вище порогової до швидкості руйнування неопроміненого резиста в проявнику ( $K_{\text{контр}} = V_{\text{пр}}/V_{\text{р}}$ ).

У цій роботі високий контраст проявлення ( $K_{\text{контр}} > 100$ ) забезпечується як складом проявника, так і складом самого фоторезиста: типом смоли та вмістом нафтохінон-діазиду (НХД), типом розчинника, а також технологічними параметрами режиму осушування, експонування та проявлення плівки резиста. Фізико-технологічна модель контрастного проявлення при цьому визначається виразом:

$$K_{\text{контр}} = (1 + kQ\phi)^2, \quad (1)$$

де  $Q$  – доза експонування;  $\phi$  – квантовий вихід;  $k$  – константа швидкості розкладу світлочутливого інгібітора;  $Z$  – концентрація проявника.

Важливим параметром для проекційного друку є світлочутливість фоторезиста, яка визначається коефіцієнтом поглинання ( $\alpha = \varepsilon C$ ) УФ-опромінення повністю проекспонованого фоторезиста. Форма профілю резиста для заданих доз експонування  $Q$  (50...100 мДж/см<sup>2</sup>) визначається поглинанням УФ-випромінювання, відбиванням фотонів і квантовим виходом  $\phi$  фотохімічних перетворень у плівці:

$$\frac{dR}{dz} = \frac{dR}{dQ} \frac{dQ}{dz}, \quad (2)$$

де  $dR/dQ$  – множник, що визначає розчинення фоторезиста при проявленні (контраст проявлення);  $dQ/dz$  – множник, що визначає поглинання резиста (світлочутливість та його роздільну здатність).

Враховуючи те, що контраст проявлення і світлочутливість визначаються співвідношеннями

$$\frac{dR}{dQ} = \gamma / Q_0, \quad (3)$$

$$\frac{dQ}{dz} = \frac{2NA}{\lambda} \left[ 1 - \Delta x \frac{(NA)^2}{\lambda} \right]^2, \quad (4)$$

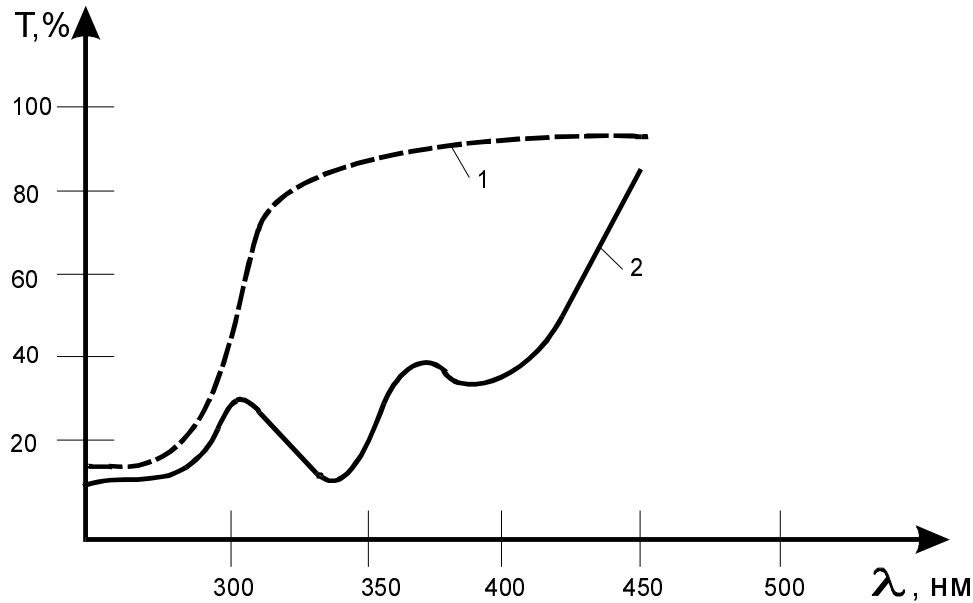
одержимо вираз фізико-технологічної моделі для профілю проявленого фоторезиста:

$$\frac{dR}{dz} = \frac{2NA}{\lambda (\beta + \alpha t) Q_0} \left[ 1 - \Delta x \frac{(NA)^2}{\lambda} \right]^2, \quad (5)$$

де  $\gamma = (\beta + \alpha t)^{-1}$  – гамма-контраст, що визначається через коефіцієнт поглинання резиста  $\alpha$ ;  $Q_0$  – доза, за якої після проявлення на Si-пластинах не залишається резиста;  $\lambda$  – довжина хвилі УФ-опромінення;  $t$  – товщина плівки фоторезиста.

Всі крезолформальдегідні смоли, які є сировиною для однокомпонентного резиста, сам резист досліджували на спектрофотометрі СФ-26 для визначення коефіцієнта пропускання УФ-випромінювання в інтервалі довжин хвиль 250...450 нм. Для виготовлення однокомпонентних резистів брали тільки полідисперсні смоли ( $M_w/M_n$ ), які повністю поглинали випромінювання з  $\lambda \leq 300$  нм. Цим вимогам задовольняли метакрезолформальдегідні смоли з полідисперсністю 1...2.

На рисунку зображені типові криві спектра пропускання неекспонованого і повністю експонованого однокомпонентного фоторезиста ФП-Н1. Для виготовлення такого фоторезиста використовували полідисперсні метакрезол-формальдегідні смоли СФ-051, СФ-141, СФ-010, які етерифікували 1,2-нафтохінондіазидом (1,2 НХД) так, щоби одержати вміст НХД-групи в смолі 15...25 %. На основі такої світлочутливої композиції виготовляли однокомпонентний фоторезист шляхом розчинення ефіру в діоксані і його фільтрації до необхідної в'язкості. Як розчинники резиста використовували також толуол, бутилацетат, ксилол, целозольвацетат.



Спектр пропускання плівки однокомпонентного фоторезиста ФП-НІ  
(1 - неекспонованого, 2 - експонованого дозою 50 мДж/см<sup>2</sup>)

Товщину плівки фоторезиста, сформованої центрифугуванням, визначали на основі в'язкості  $\eta$  та часу розтікання резиста  $t^*$  і частоти обертання диска центрифуги  $\omega$ :

$$t = \eta^b \omega^{-1/2} / t^* \quad (6)$$

Установлено, що високої контрастності резиста досягали використанням полідисперсної метакрезолформальдегідної смоли з вузьким молекулярно-масовим розподілом у межах 2000...4500, що збільшує квантовий вихід  $\phi$  до 0,5. Якість резистів оцінювали за швидкістю його розчинення в контрастному проявнику (3,5 мл 47 %-розчину КОН + 70 мл 20 %-розчину КСІ + 30 мл ізопропанолу + 896,5 мл деіонізованої води). Швидкість проявлення резиста з використанням висококонтрастного проявника становить 0,35...0,85 мкм/с для вмісту НХД 15...25 %. Найкращі результати дали ті групи фоторезистів, в яких швидкість розчинення смоли, тобто контраст проявлення, був більший за 500, а коефіцієнт заломлення  $n = 1,4836...1,4844$  при густині  $\rho = 1,099$  г/м<sup>3</sup> та в'язкості  $\eta = 17,2...23,6$  сС, світлочутливості в межах 38-50 мДж/см<sup>2</sup> ( $\gamma$ -контрасті  $>4,5$ ) та плазмостійкості за алюмінієм  $>3,2$ .

Підвищення роздільної здатності плівки резиста досягають також підвищенням контрастності під час його проявлення, удосконаленням технології процесу проявлення, а саме заміною занурення Si-пластин їх орошуванням або використанням кисневого проявлення обробленої в HMDS поверхні проекспонованого резиста. Це дозволило підвищити  $\gamma$ -контраст до 8...9, а роздільну здатність до 0,35 мкм в області довжин хвиль 365 нм. Фізико-технологічна модель кисневого плазмового проявлення має вигляд:

$$K_{\text{контр}}^{\text{нх}} = (1 + kQ M_{\omega} / M_n)^6 \quad (7)$$

де  $k$  – константа модифікування фоторезиста в HMDS,  $M_{\omega}/M_n$  – полідисперсність смоли.

Тобто розроблений спосіб одержання розчину метакрезолформальдегідної смоли без виділення і осушування смоли та синтезовано висококонтрастний однокомпонентний

резист ФП-Н1. На розчині смоли в нафтохінондіазиді синтезовані низькозаміщені світлочутливі ефіри зі вмістом НХД-груп у межах 15...25 %, які є основою такого резиста. Оптична літографія з використанням такого фоторезиста забезпечує відтворення субмікронних розмірів топології ВІС у межах 0,5...0,8 мкм. Після проявлення і дублення відхід розмірів елементів не перевищував  $\pm 0,1$  мкм, а дефектність після тонкої фільтрації становила  $< 0,005 \text{ см}^{-2}$  зі вмістом мікродомішок 1...2 ppm.

Отже, правильний вибір степера і довжини хвилі при експонуванні, висококонтрастних фоторезиста та проявника і технологій модифікування плівки резиста обробленням в HMDS та кисневе проявлення дозволяють забезпечити роздільну здатність оптичної літографії до 0,35 мкм, що практично дозволить формувати субмікронну топологію структур ВІС на рівні 1-64М.

1. *Литографическое оборудование в микроэлектронике: перспективы применения в 90-х годах // Экспресс-информация по зарубежной электронной технике. 1990. Вып.58/59 (4967/4968).* 2. *Боков Ю.С., Невский А.Б., Фролов В.М. Технология субмикронной фотолитографии: современное состояние, перспективы развития и применения // Обзоры по электронной технике. Сер.3. Микроэлектроника. 1988. Вып.6.* 3. *Моро У. Микро-литография: В 2-х ч. М., 1990.* 4. *Новосядлий С.П. Плазмохімічні процеси в системній технології ВІС // Вісн. Харків. ун-ту. Сер. Фізична. Ядра, частинки, поля. Харків, 1999. № 453. Вып.3(7). С.61-68.*

УДК 541.183

Ройтер Ю.В., Носова Н.Г., Воронов С.А.,  
Самарик В.Я., Варваренко С.М.  
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ОХ

## РЕАКЦІЙНЕ ЗМІШУВАННЯ ПОЛІЕТИЛЕНУ З ПОЛІПРОПІЛЕНОМ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЕРОКСИДОВМІСНОГО КОМПАТИБІЛІЗАТОРУ

© Ройтер Ю.В., Носова Н.Г., Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., 2000

**Досліджено реакційне змішування поліетилену з поліпропіленом при використанні як компатибілізатора поліпропілен-прищепленого співполімеру 2-трет.бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну з октилметакрилатом.**

**Study of polyethylene and polypropylene reaction blending using copolymer of (2-tret.butylperoxy-2-methyl-5-hexene-3-yne)-co-(octyl methacrylate)-graft-(polypropylene) as compatibilizer is presented.**

Останніми роками проявляється велика зацікавленість в багатокомпонентних полімерних сумішах та сплавах. Ця зацікавленість зумовлена широкими можливостями комбінування корисних властивостей кожного з компонентів в одному матеріалі. Відомо, що тільки незначна кількість полімерів утворює дійсно сумісні суміші, які є однофазними, тобто