

## ТЕХНОЛОГИИ

# Проводящие покрытия для электронной литографии на диэлектрических подложках



Текст: Александр Скупов



Для проведения электронной литографии на диэлектрических подложках требуется создание проводящего слоя поверх электронного резиста. Это связано с тем, что диэлектрик при экспонировании электронным лучом накапливает электрический заряд и тем самым препятствует дальнейшему экспонированию. Статья посвящена обзору современных решений, позволяющих создавать проводящие слои для электронной литографии на диэлектрических подложках. Основной акцент сделан на полимерные проводящие покрытия.

В ряде случаев перед технологами встаёт задача проведения электронной литографии на диэлектрических подложках. Это может быть экспонирование железокисных фотосаблонов, создание нано- и микроструктур на пластинах кварца, сапфира или стекла (например, штампов для наноимпринтной литографии)<sup>1</sup>. При экспонировании таких подложек электронным лучом диэлектрик накапливает заряд, который отклоняет летящие к подложке электроны и делает невозможным дальнейшее экспонирование резиста (пример негативного воздействия показан на рис. 1<sup>2</sup>).

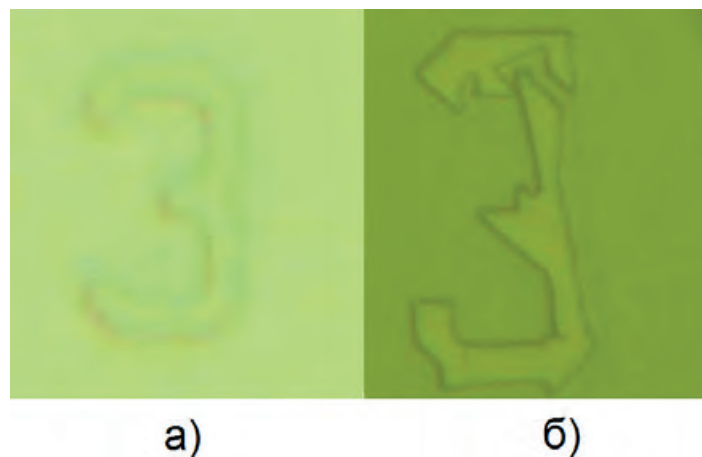
Для решения проблемы существуют два подхода. Первый состоит в напылении поверх электронного резиста тонкого слоя металла, второй – в нанесении проводящего полимерного покрытия методом центрифугирования<sup>3</sup>.

### Напыление слоя металла

Формирование слоя металла поверх электронного резиста является очевидным решением. Способы физического (physical vapor deposition – PVD) и химического (chemical vapor deposition – CVD, atomic layer deposition – ALD) осаждения тонких слоёв металлов существуют давно и активно применяются в современной микроэлектронике. Однако не все они могут быть использованы для создания проводящего покрытия поверх фоторезиста. Во-первых, резист не должен ухудшать свои литографические характеристики после процесса, во-вторых, необходимо обеспечить приемлемую адгезию металла к резисту.

Первое ограничение сокращает список возможных методов формирования металлической плёнки. Для этих целей подходит только термическое напыление<sup>4</sup>. При магнетронном и электронно-лучевом напылении происходит экспонирование плёнки электронного резиста. ALD и CVD требуют высоких температур, при которых происходит деградация резиста.

Второе ограничение усложняет выбор металлов. При термическом напылении для хорошей адгезии требуется подогрев подложки. Для электронных резистов на основе PMMA и хлорметакрилатов допускается использовать температуру не выше 150 °С. Для химически усиленных электронных резистов эта температура ещё ниже. Очень немногие металлы осаждаются термически на подложки с такой низкой температурой. Наиболее часто используются алюминий, хром, золото, они могут



1

Влияние накопленного резистом заряда на воспроизводимость топологии: резист с проводящим покрытием (а), резист без проводящего покрытия (б)

применяться в комбинации. Рекомендуемая толщина плёнок благородных металлов должна быть не менее 20 нм, поскольку в последнем случае может наблюдаться существенное увеличение сопротивления вследствие окисления и зернистой структуры металла<sup>5, 6</sup>.

После проведения экспонирования металл стравливается в специальном растворе. Иногда возможно удаление металла в проявителе – к примеру алюминий растворяется в щелочных растворах, подходящих для проявления HSQ-резистов (hydrogen silsesquioxane), например XR-1541. Травители некоторых металлов могут повреждать плёнки электронных резистов, поэтому к выбору металла нужно подходить с учётом этого аспекта.

Таким образом, использование металла добавляет очевидную технологическую сложность в процесс электронной литографии. Необходимо использование дорогостоящего оборудования и дополнительного процесса травления перед проявлением.

### Использование проводящих полимерных покрытий

Альтернативным подходом является нанесение специального полимерного покрытия поверх фоторезиста с помощью центрифугирования. Существуют полимеры, обладающие электропроводностью при комнатной температуре. Строго говоря, это органические полупроводники.

<sup>1</sup> Nanofabrication Techniques and Principles: edited by M. Stepanova and S. Dew, 2012, VIII, 344P

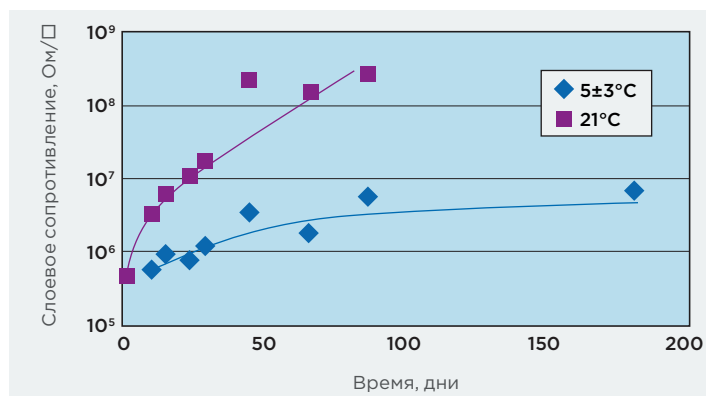
<sup>2</sup> Anti Charging methods: [http://nanolithography.gatech.edu/anti\\_charging.html](http://nanolithography.gatech.edu/anti_charging.html)

<sup>3</sup> Handbook of conducting polymers: edited by T.R. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, Marcel Dekker Inc., New York, 1998, 1105P

<sup>4</sup> Conducting polymers as charge dissipator layers for electron beam lithography: R.A. Lopez, University of Erlangen-Nurnberg, 2006, 213P

<sup>5</sup> R. Peters et al, Study of multilayer systems in electron beam lithography, J. Vac. Sci. Technol. B 31(6), Nov/Dec 2013

<sup>6</sup> Y. Mingyan et al, A method to restrain the charging effect on an insulating substrate in high energy electron beam lithography, Journal of Semiconductors, Vol. 35, No. 12



2

Сопротивление проводящего покрытия ESpacer (Showa Denko K.K.) в зависимости от времени хранения

Требования, предъявляемые к проводящему покрытию:

- высокая проводимость;
- совместимость с резистом;
- высокая адгезия к резисту;
- простота удаления перед проявлением резиста.

Для надлежащего снятия заряда удельное сопротивление должно быть не более 10<sup>4</sup> Ом\*см. Как и у всех полупроводников, сопротивление покрытия изменяется с температурой. У некоторых проводящих материалов сопротивление может меняться с течением времени – это ограничение срока годности такого материала<sup>7</sup> (рис. 2).

Причина несовместимости с резистом – несоответствие систем растворителей: проводящее покрытие растворяет верхний слой резиста или вовсе смывает его при нанесении.

Адгезия любого коммерчески доступного покрытия, как правило, высока при условии совместимости систем растворителей, поэтому дополнительно данный вопрос не будет рассматриваться в этой статье.

T 1

Коммерчески доступные зарубежные полимерные проводящие покрытия для электронной литографии

НАЗВАНИЕ	ESPACER	AQUASAVE	ELECTRA 92
Производитель	Showa Denko K.K.	Mitsubishi Rayon Co.	Allresist GmbH
Основа	Политиофен <sup>11</sup>	Полианилин <sup>12</sup>	Полианилин
Растворитель	Вода	Вода / изопропиловый спирт	Вода
Толщина плёнки, нм	15-30	30-80	40-100
Удельное сопротивление, Ом*см	1,4	<1,4	1
Сниматель	Вода	Вода	Вода
Температура хранения, °C	5÷8	5÷8	8÷12
Срок годности, мес.	3	3	6

<sup>7</sup> ESpacer, Technical Report rev. 3.07, Mitsubishi Rayon Co, 2008

<sup>8</sup> K. Mohamed et al, «Surface charging suppression using PEDOT/PSS in the fabrication of three dimensional structures on a quartz substrate», Microelectronic Engineering, Volume 86, Issues 4-6, 2009, PP 535-538

<sup>9</sup> AR News, 30th issue, Allresist GmbH, April 2015

<sup>10</sup> Protective coating PMMA Electra 92 (AR-PC 5090), Product data, Allresist GmbH, 2016

<sup>11</sup> ESpacer 300Z, Material Safety Data Sheet, Showa Denko K.K., 2009

<sup>12</sup> aquaSAVE-53za, Material Safety Data Sheet, Mitsubishi Rayon Co., 2000

Желательно, чтобы проводящее покрытие растворялось либо в воде, либо в проявителе резиста. Очевидно, что водорастворимый полимер будет исключительно удобен при использовании электронных резистов, проявляемых в щелочных растворах (например, на основе нафтохинондиазида – НХД). В этом случае преимущество использования полимера будет очевидно перед использованием металла.

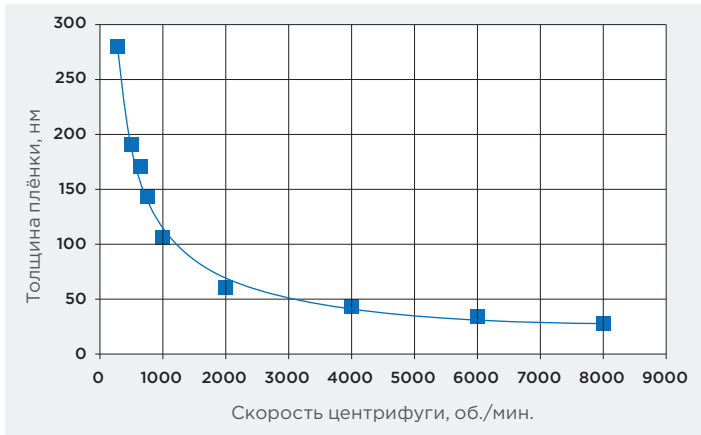
Многие исследователи применяли в своих работах самостоятельно изготовленные проводящие покрытия на основе PEDOT/PSS (poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) / polystyrenesulfonate)<sup>8</sup>. Коммерчески доступные проводящие покрытия изготавливаются на основе полианилинов или политиофенов. Они обладают приемлемой проводимостью и растворимы в воде. В T 1 приведены основные характеристики коммерчески доступных материалов. В качестве примера далее рассмотрим применение проводящего полимерного покрытия производства компании Allresist.

### Примеры использования полимерного покрытия при электронной литографии

Проводящее полимерное покрытие компании Allresist Electra 92 изготавливается на основе полианилинов<sup>9</sup>. Ранее данный материал поставлялся производителем в качестве экспериментальной разработки под названием SX AR-PC 5000/90.2.

Полимер наносится методом центрифугирования. Кривая зависимости толщины плёнки от скорости вращения центрифуги представлена на рис. 3.

Производитель заявляет, что Electra 92 совместим с большинством доступных на рынке электронных резистов<sup>10</sup>. Данный материал совместим с резистами, требу-



3 Кривая зависимости толщины плёнки Electra 92 от скорости вращения центрифуги по данным Allresist GmbH

ющими высокими дозами экспонирования, поскольку используемые в составе полианилины не сшиваются вплоть до 5000 мкКл/см<sup>2</sup>. На рис. 4 и 5 приведены примеры использования Electra 92 с разными резистами.

Как и другие проводящие полимерные покрытия, Electra 92 может применяться в электронной микроскопии в качестве слоя стока заряда. На рис. 6 представлен пример использования Electra 92 в этой области.

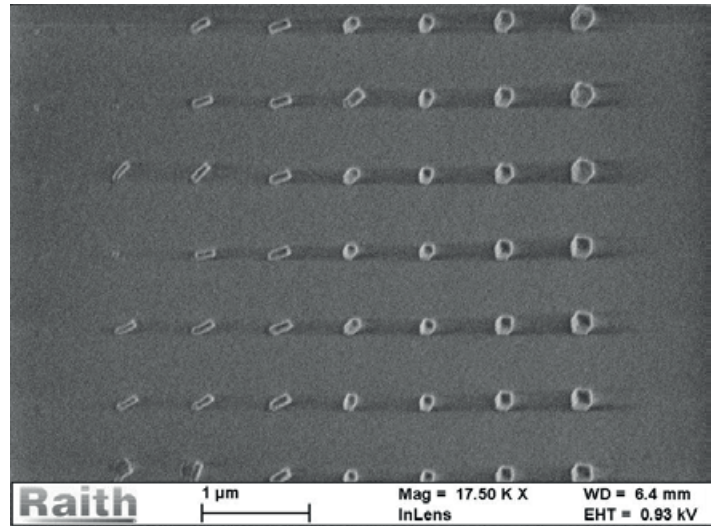
### Заключение

Для выполнения электронной литографии на диэлектрической подложке необходимо использовать специальное проводящее покрытие. Для создания таких покрытий есть два подхода: первый состоит в напылении металла, второй – в нанесении специального полимерного покрытия методом центрифугирования.

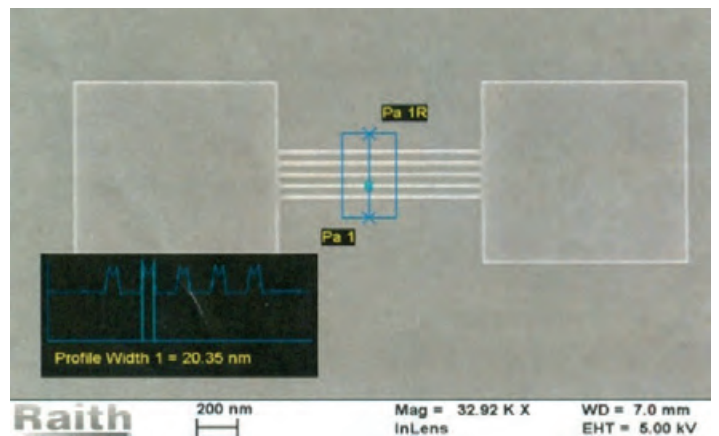
При напылении металла технологический маршрут удлиняется, приходится включать в него новые стадии травления перед проявлением резиста. Кроме того, перед технологами возникает проблема выбора самого металла и достижения его высокой адгезии к поверхности резиста.

Второй подход гораздо проще, так как для нанесения проводящего покрытия используется то же оборудование, что и для нанесения электронного резиста. Поскольку большинство проводящих полимеров, используемых для указанных целей, являются водорастворимыми, их очень легко удалить перед проявлением резиста. Можно выбрать максимально универсальный полимер, совместимый с большинством электронных резистов. Примером такого материала является Electra 92 производства компании Allresist.

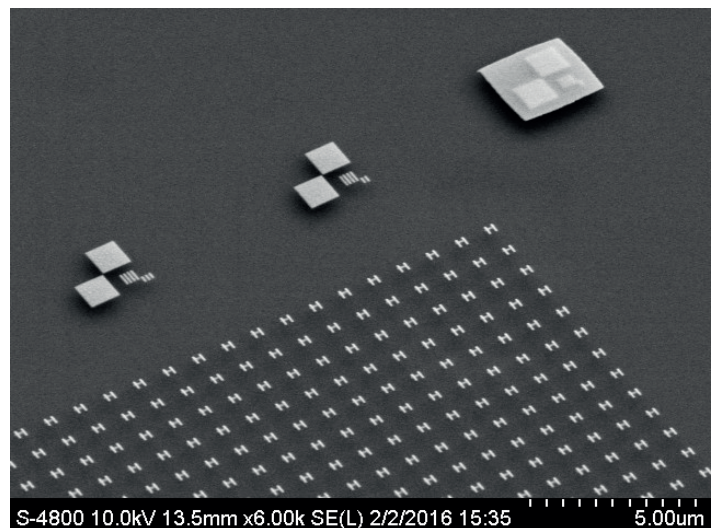
Группа компаний Остек сотрудничает с производителями описанных в статье проводящих покрытий для электронной литографии на диэлектрических подложках. При необходимости специалисты Остека могут оказать технологическую поддержку в области применения материалов для электронной литографии, совместно с производителями провести исследования и тесты.



4 Столбики размером 60-150 нм, сформированные в резисте AR-N 7700.08 (Allresist) на кварцевой подложке с использованием Electra 92 (Allresist)



5 Линии шириной 20 нм, полученные в резисте XR 1541 (Dow Corning) на кварцевой подложке с использованием Electra 92 (Allresist)



6 Изображение полимерных структур, полученное на РЭМ при помощи Electra 92 (Allresist)