

18 ноября 2016

Химические и физико-химические аспекты литографии.
Природа процессов проявления и травления резистов,
основные типы полимерных резистов.

Жидкости для иммерсионной литографии на основе
коллоидных частиц.

tsir@elch.chem.msu.ru

8-917-523-3243; 939-1321

Полимеры

Homopolymer – цепь состоит из мономеров одного состава

Co-polymer – в цепи чередуются мономеры разного состава

Block co-polymers – в цепи чередуются блоки из мономеров разного состава

Основные характеристики:

Степень полимеризации n – число звеньев в цепи

Молекулярная масса

Полидисперсность (polydispersity index, PDI) – отношение среднечисленной молекулярной массы к среднемассовой

Типичные загрязнения:

- катализаторы полимеризации (металлы и их соединения)
- растворители

У. МОРО

Микролитография

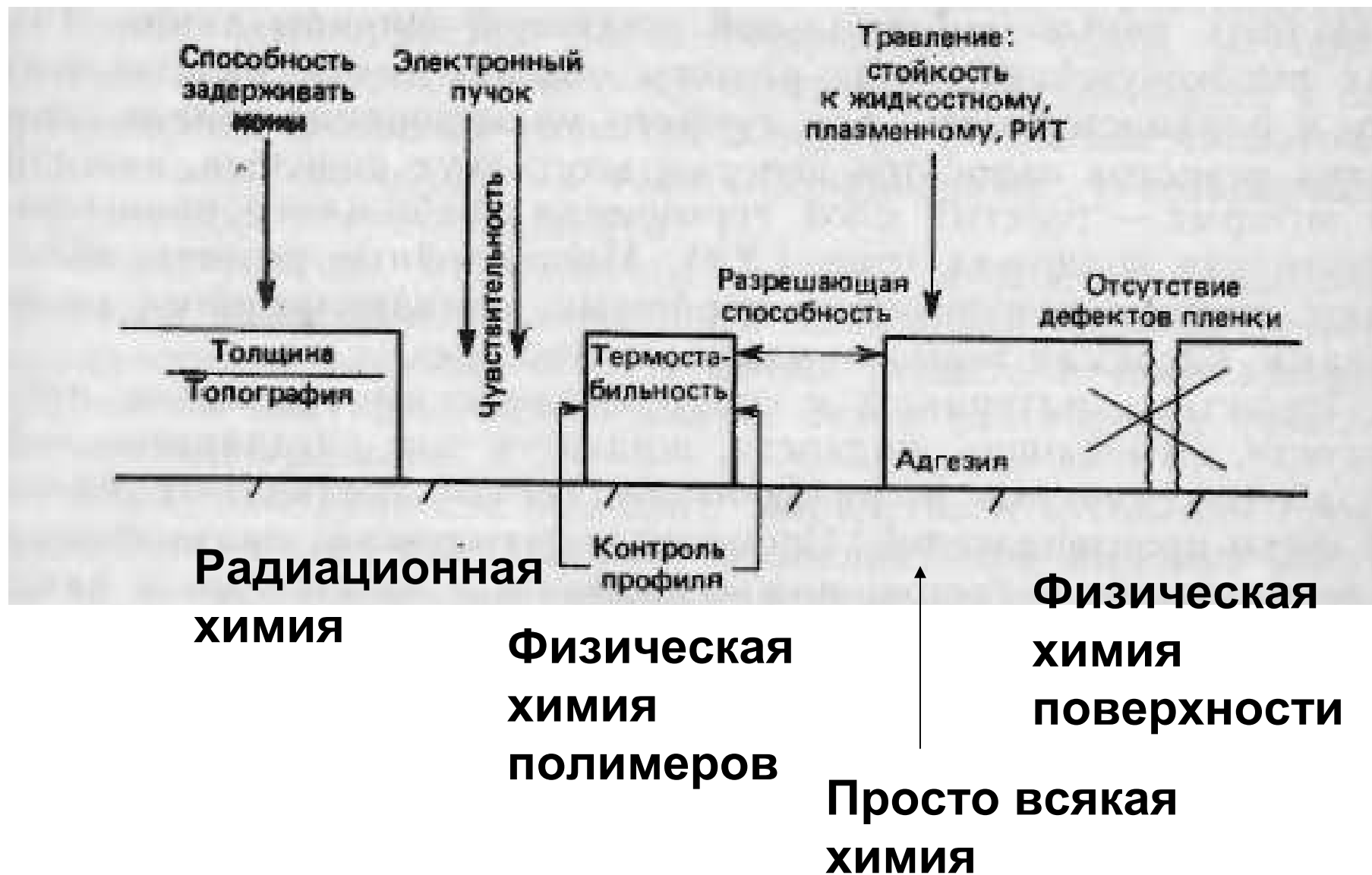
ПРИНЦИПЫ, МЕТОДЫ, МАТЕРИАЛЫ

МОСКВА «МИР»

1990

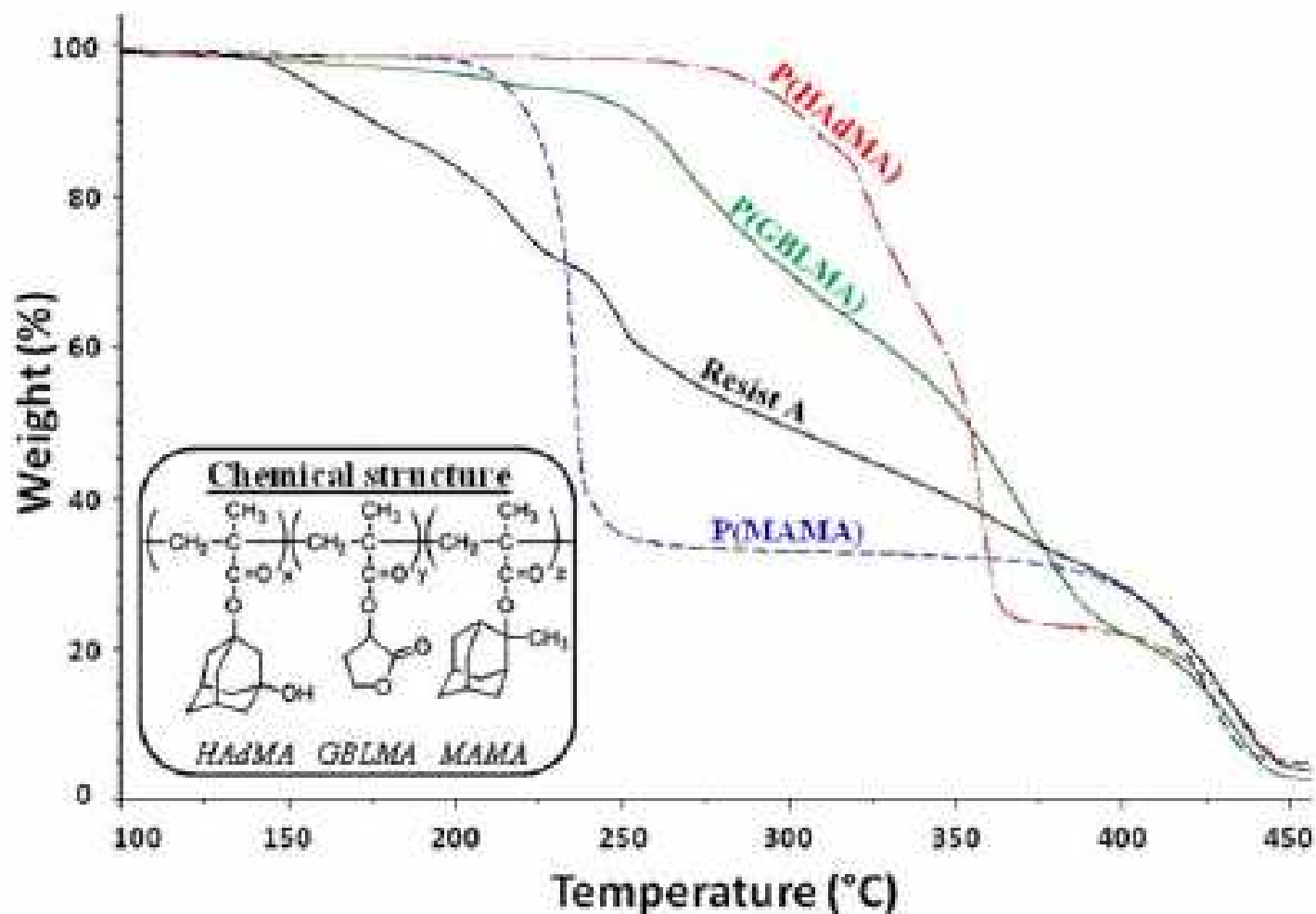
Позитивные (П)		Негативные (Н)	
Органические		Неорганические	
Электронно-лучевые	Ионно-лучевые	Рентгенов-ские	Дальний УФ
Однокомпонентные		Двухкомпонентные	
Полиакрилаты (П)	Полнолефинсульфоны (П)	Фенольные + хинондиазиды (П)	Каучук + азид (Н)
Полнстиролы (Н)	Полнстиролы (Н)	Поливинилциннамат + сенсбилизатор (Н)	Поликарбонаты + соли онния (П, Н)
Полисилоксаны (Н)			

Химия в литографических задачах



Контроль термической стабильности – термогравиметрия (TG)

TG-DSC – в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией (иногда удается определить температуру стеклования)



Chemically amplified resist (CAR)

Photoacid generator (PAG)

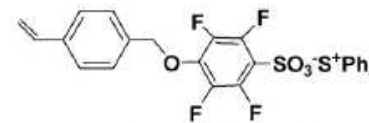
может быть введен в раствор при нанесении полимера или пришит к полимеру



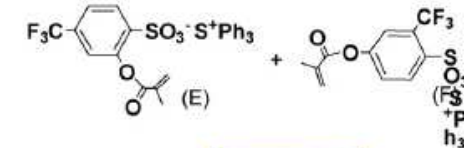
F₄ MBS-TPS



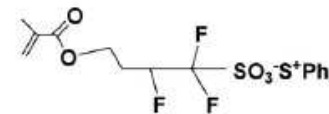
F₄ IBBS-TPS



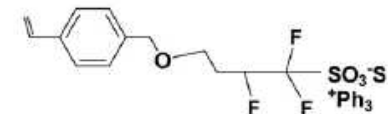
F₄ VBzBS-TPS



CF₃ MBS-TPS

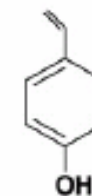


MTFBS-TPS

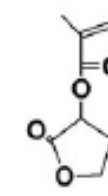


VBzTFBS-TPS

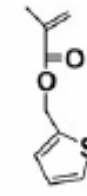
Функциональные группы, улучшающие адгезию



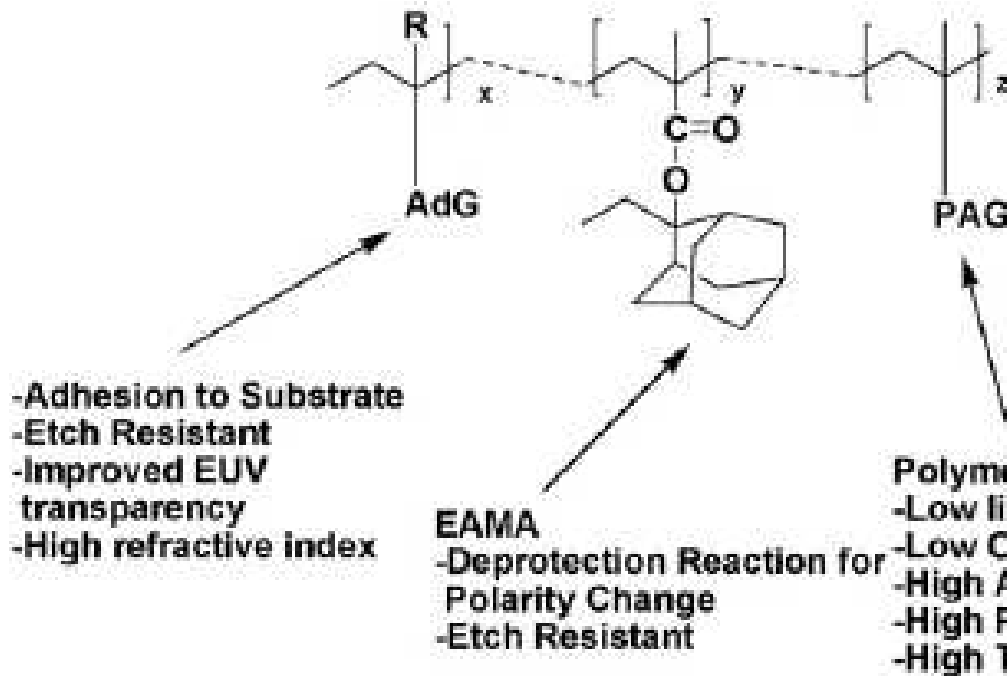
HOST



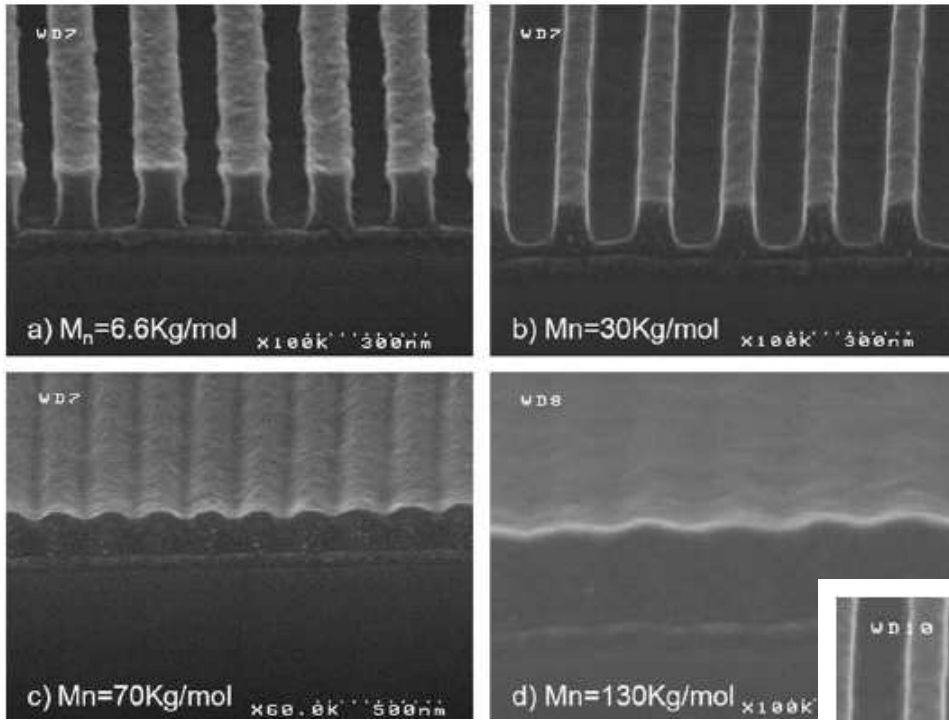
GBLMA



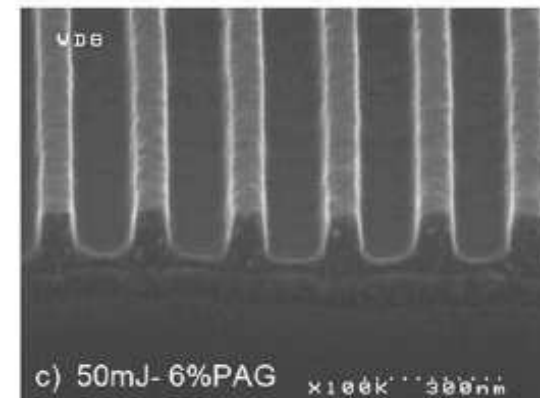
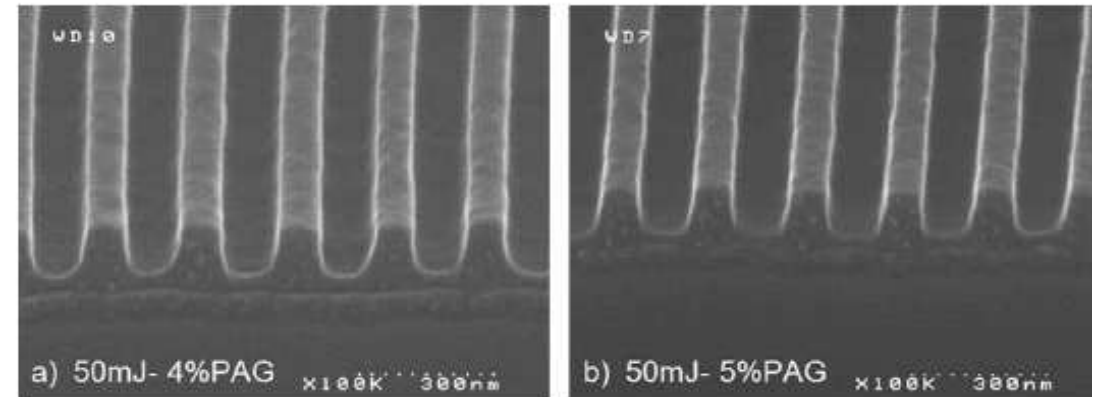
TMM



J. Fluorine Chem. 129 (2008) 607



Эмпирический подбор
 молекулярной массы
 и содержания PAG

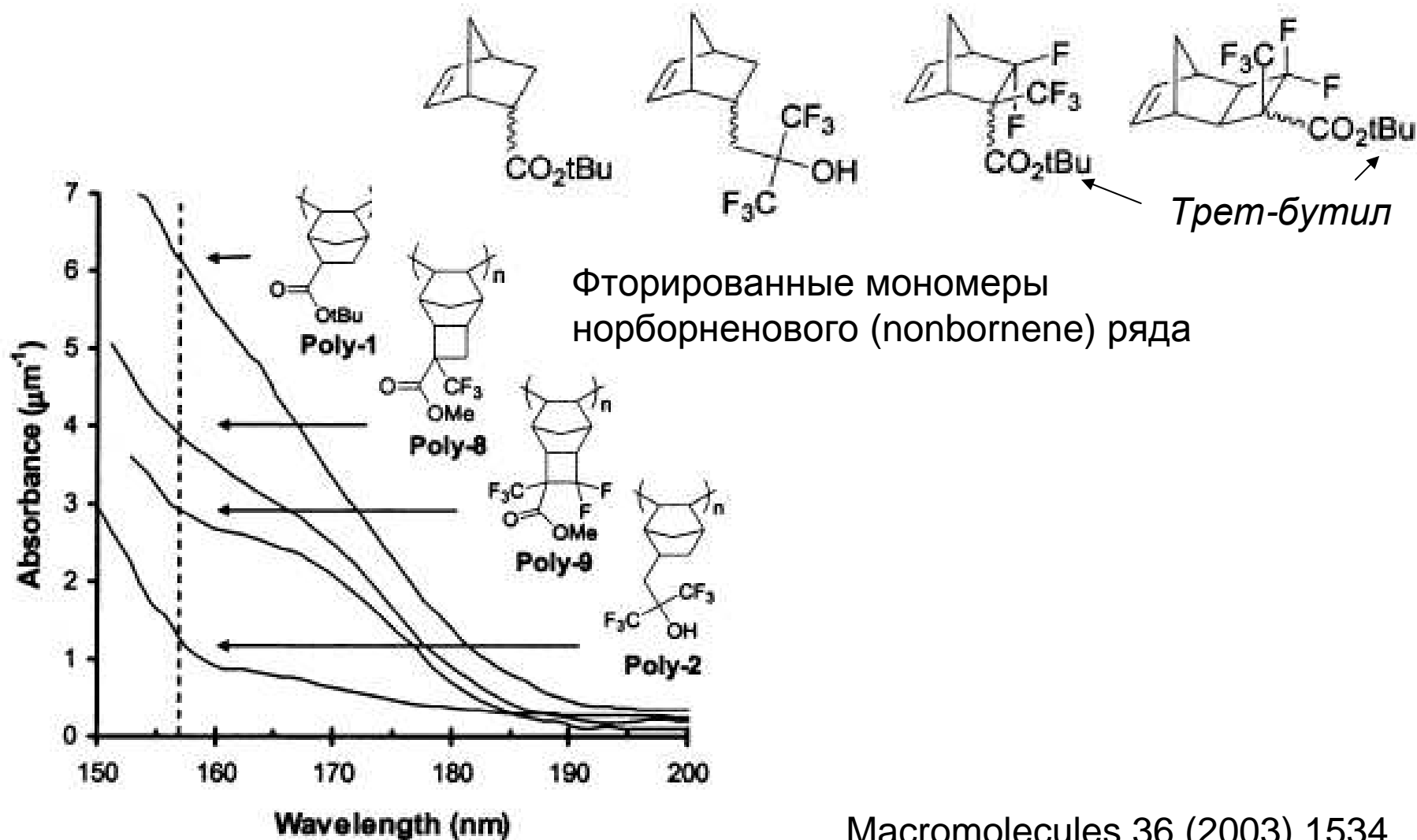


Технология нанесения –
 - **spin coating**

Требования к толщине полимерного слоя



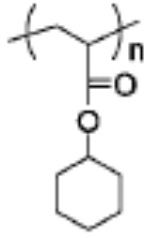
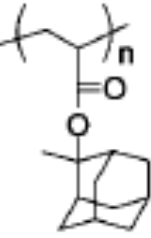
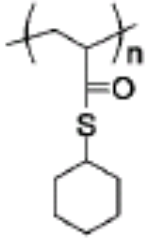
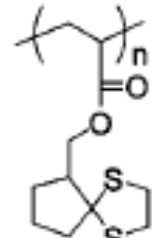
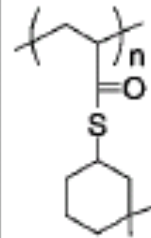
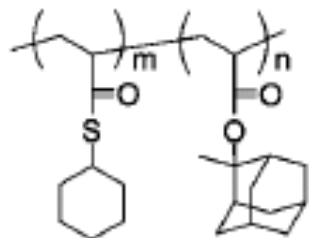
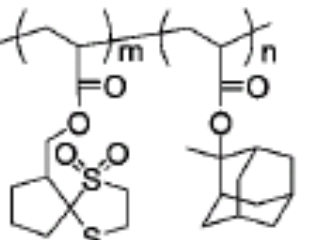
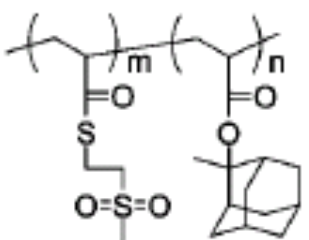
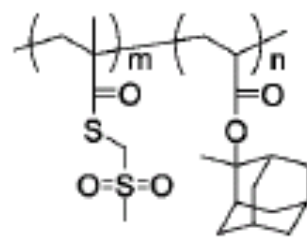
Низкий коэффициент поглощения на все более коротких длинах волн



Особые требования к резистам для иммерсионной литографии

Высокий коэффициент преломления: S-содержащие полимеры

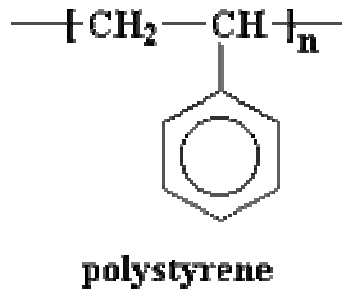
193
НМ

						
	P1	P2	P3	P4	P5	P6
n_{193}	1.66	1.73	1.84	1.84	1.94	1.78
$Abs_{193} (mm^{-1})$	0.08	0.13	3.15	3.28	5.29	1.19
S (wt%)	0	0	18.8	26.2	36.9	8.2
						
	P7	P8	P9			
n_{193}	1.74	1.82	1.81			
$Abs_{193} (mm^{-1})$	0.17	1.25	1.32			
S (wt%)	12.1	15.5	15.5			

+ минимальное набухание в жидкости

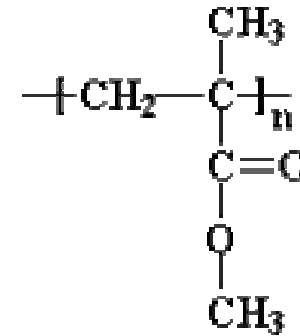
Macromolecules 41 (2008) 5674

Блок-сополимеры для использования без маски:
 селективное травление блоков одного типа



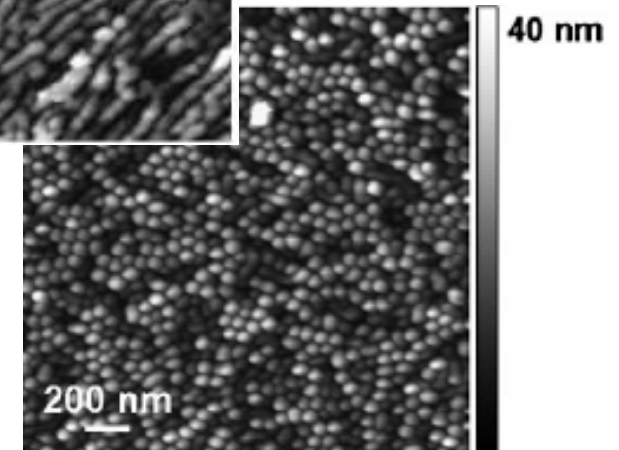
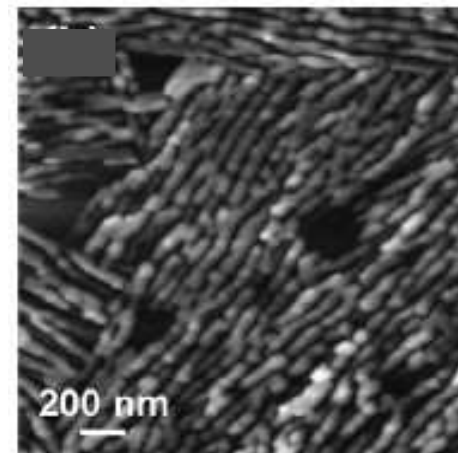
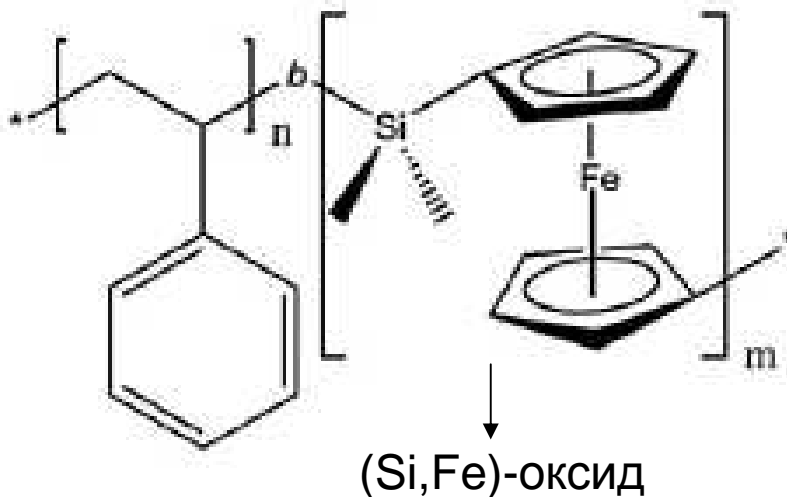
PS-b-PMMA –
 - поли(стирол-блок-метилметакрилат)

(скорости травления PS и PMMA в кислородной плазме 1.5:1)



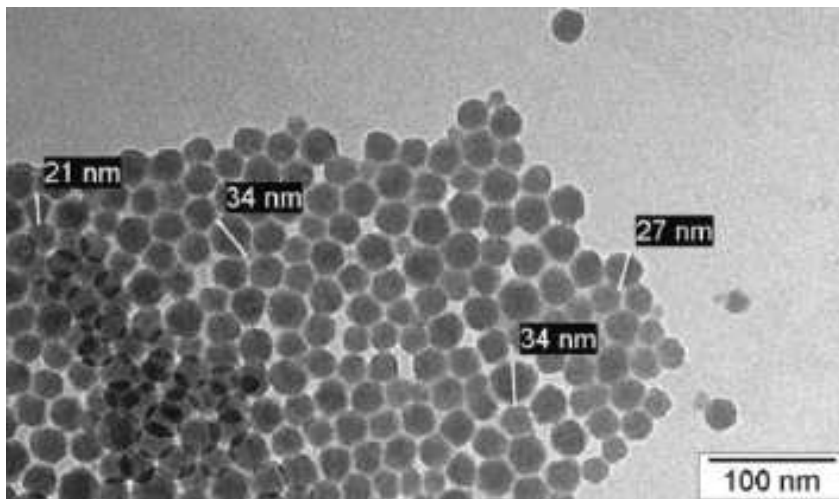
poly(methyl methacrylate)

PS-b-PFS –
 - поли(стирол-блок-ферроценилсилан)

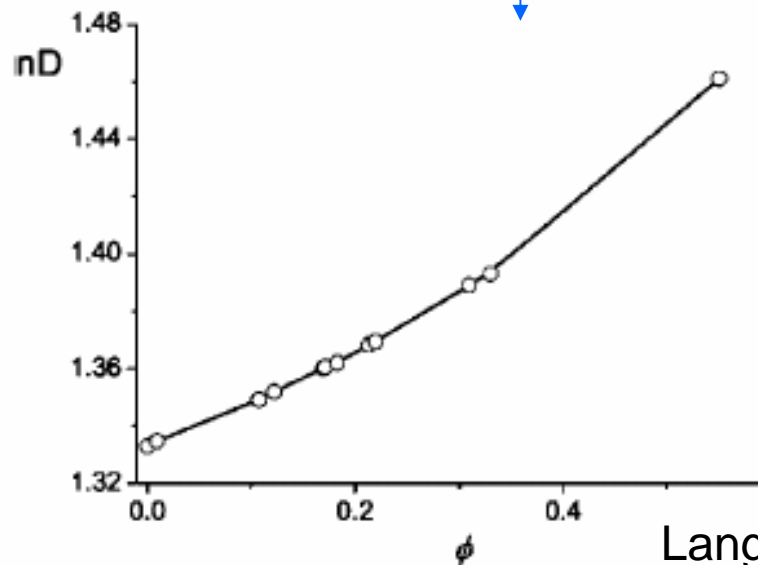


Thin Solid Films
 517 (2009) 4474

Nanofluids – охлаждение чипов, MEMS, среда для иммерсионной литографии



Дисперсии SiO₂ и ZrO₂ для иммерсионной литографии



Langmuir 25 (2009) 2390

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \phi + \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} (1 - \phi)$$

$$n = n_0 + \phi(n_p - n_0)$$

показатель преломления

объемное содержание частиц (φ)

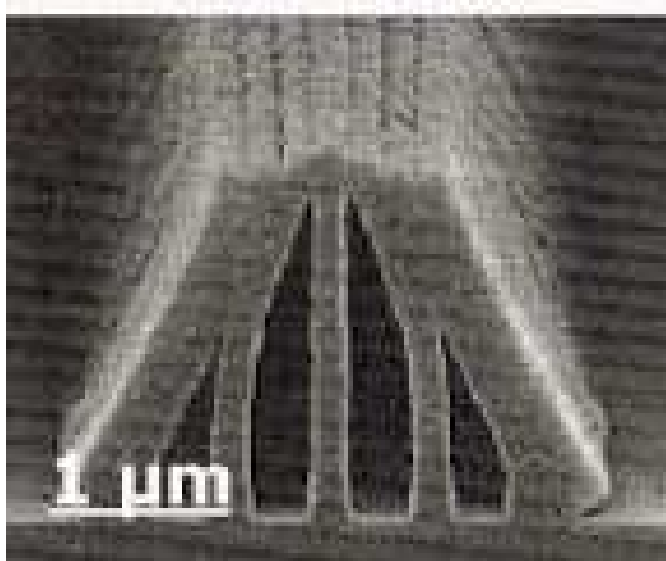
показатель преломления растворителя

мутность (turbidity)

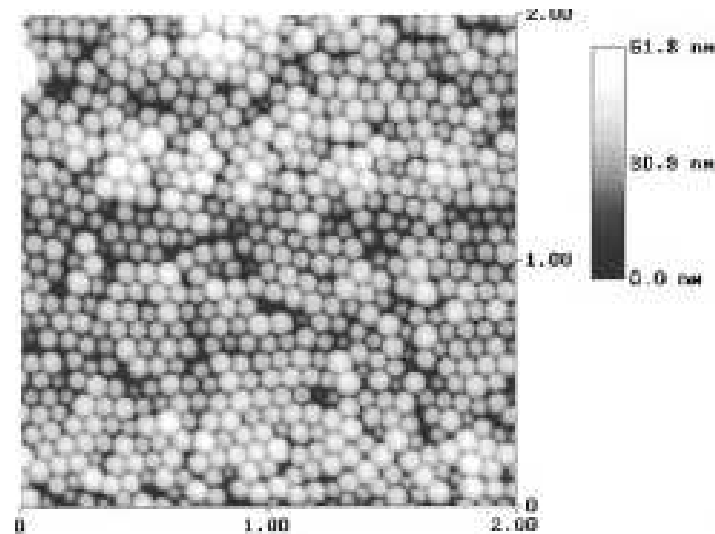
$$\tau = \frac{4}{9} \pi^4 \sigma^3 \frac{(n^2 - n_0^2)^2}{\phi \lambda^4}$$

Дисперсия SiO_2
в иммерсионной
литографии

«Вспомогательные» коллоидно-химические аспекты литографии



проблемы смачивания



латекс и другие монодисперсные
полимерные коллоиды - темплейты