

13 ноября 2014

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](mailto: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

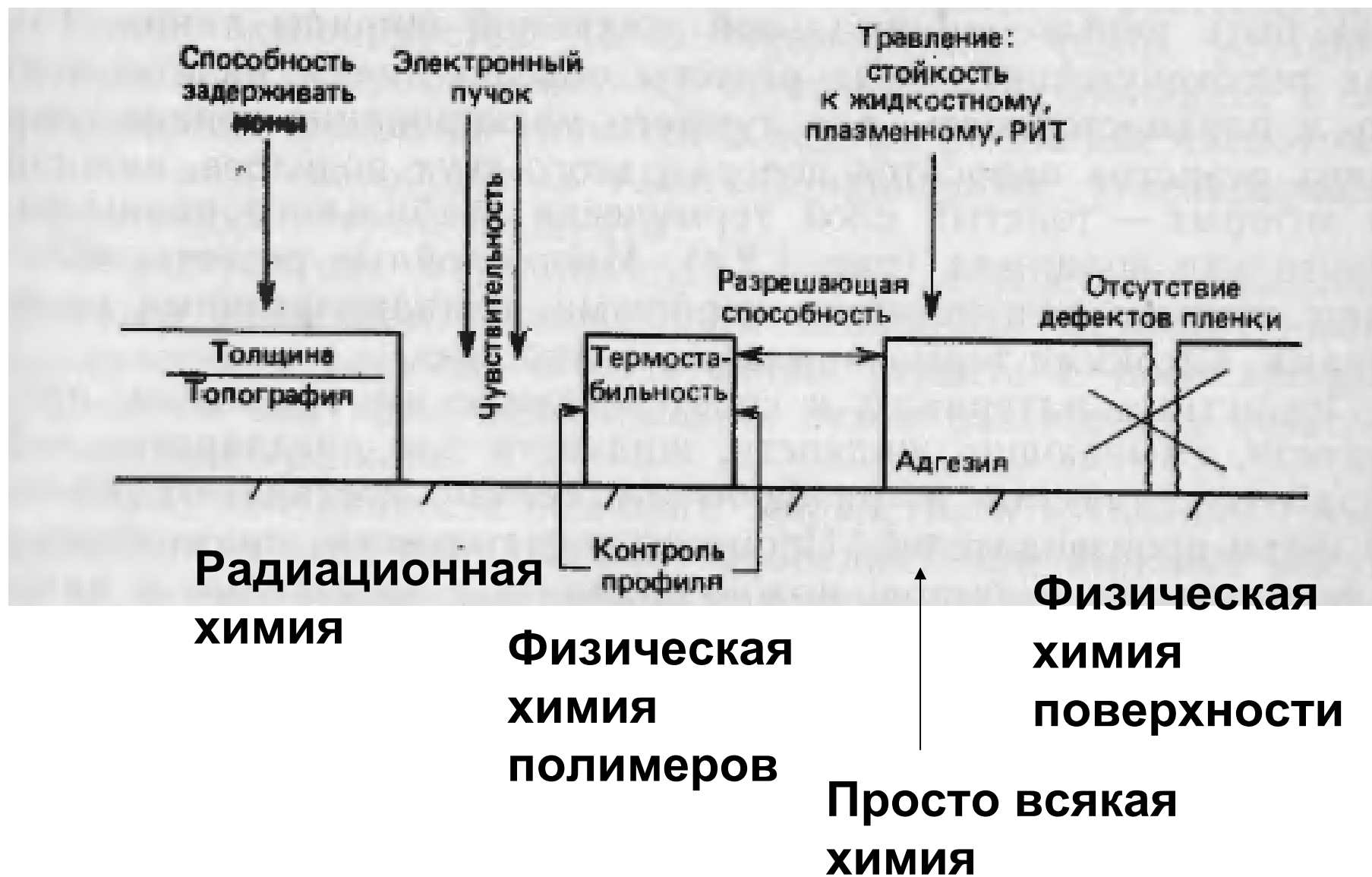
ПРИНЦИПЫ, МЕТОДЫ, МАТЕРИАЛЫ

МОСКВА «МИР»

1990

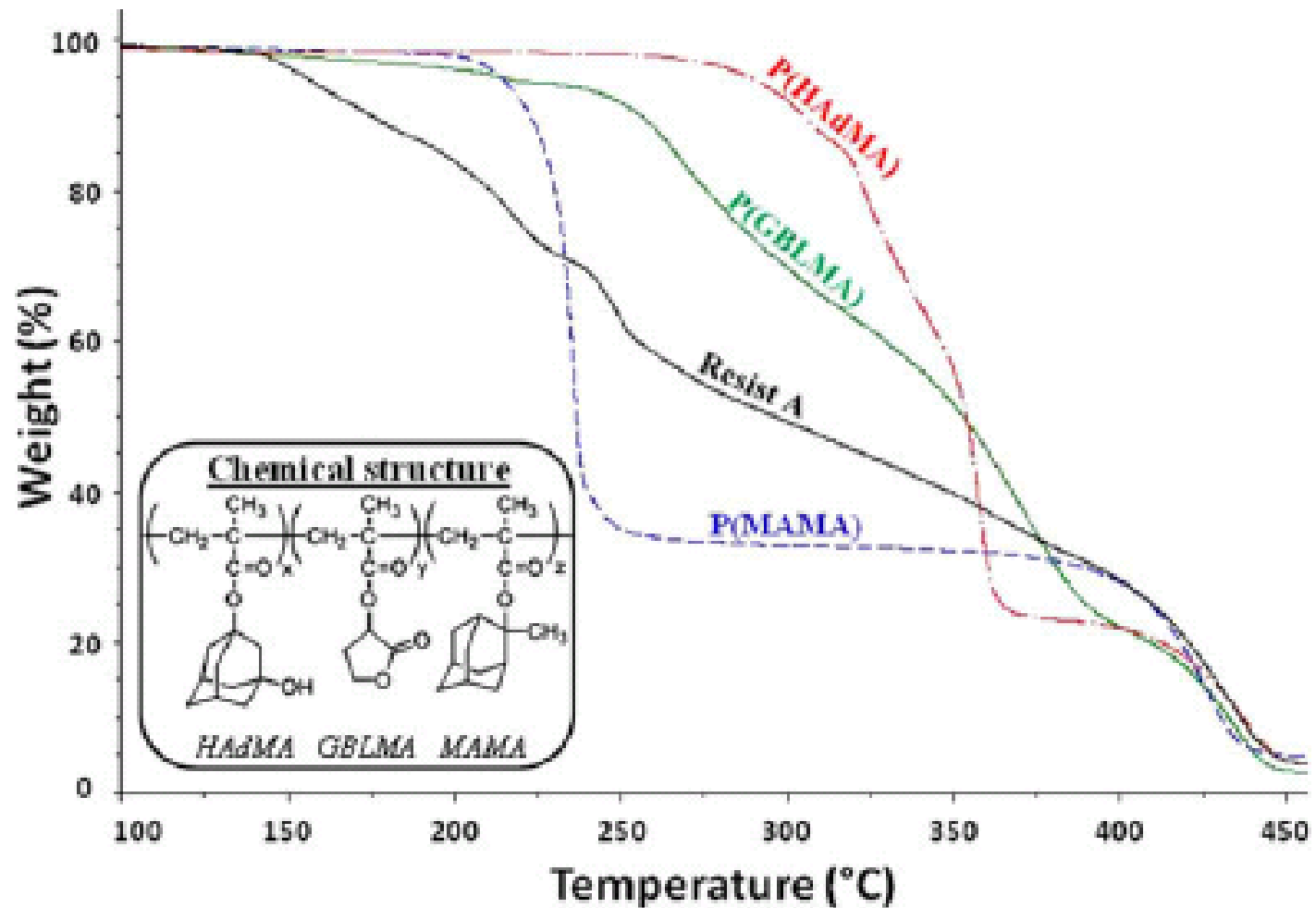
Позитивные (П)			Негативные (Н)		
Органические		Неорганические		Металлоорганические	
Электронно-лучевые	Ионно-лучевые	Рентгеновские	Дальний УФ	Средний УФ	Ближний УФ
Однокомпонентные			Двухкомпонентные		
Полиакрилаты (П) Полиолефинсульфоны (П) Полистиролы (Н) Полисилоксаны (Н)			Фенольные + хинондиазиды (П) Каучук + азид (Н) Поливинилциннамат + сенсibilизатор (Н) Поликарбонаты + соли ония (П, Н)		

# Химия в литографических задачах



# Контроль термической стабильности – термогравиметрия (TG)

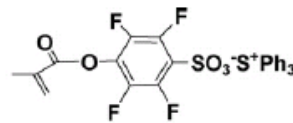
TG-DSC – в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией (иногда удается определить температуру стеклования)



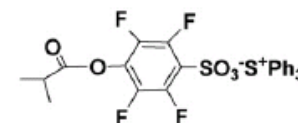
# Chemically amplified resist (CAR)

## Photoacid generator (PAG)

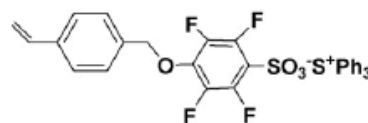
может быть введен в раствор при нанесении полимера или пришит к полимеру



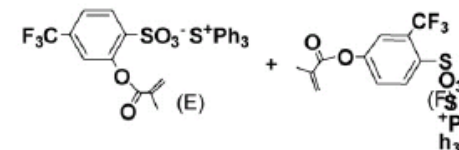
F<sub>4</sub> MBS-TPS



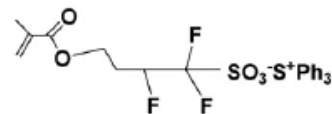
F<sub>4</sub> IBBS-TPS



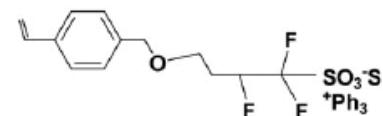
F<sub>4</sub> VBzBS-TPS



CF<sub>3</sub> MBS-TPS

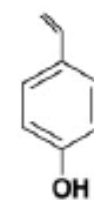


MTFBS-TPS

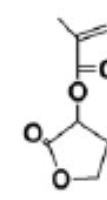


VBzTFBS-TPS

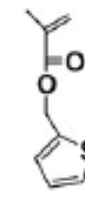
## Функциональные группы, улучшающие адгезию



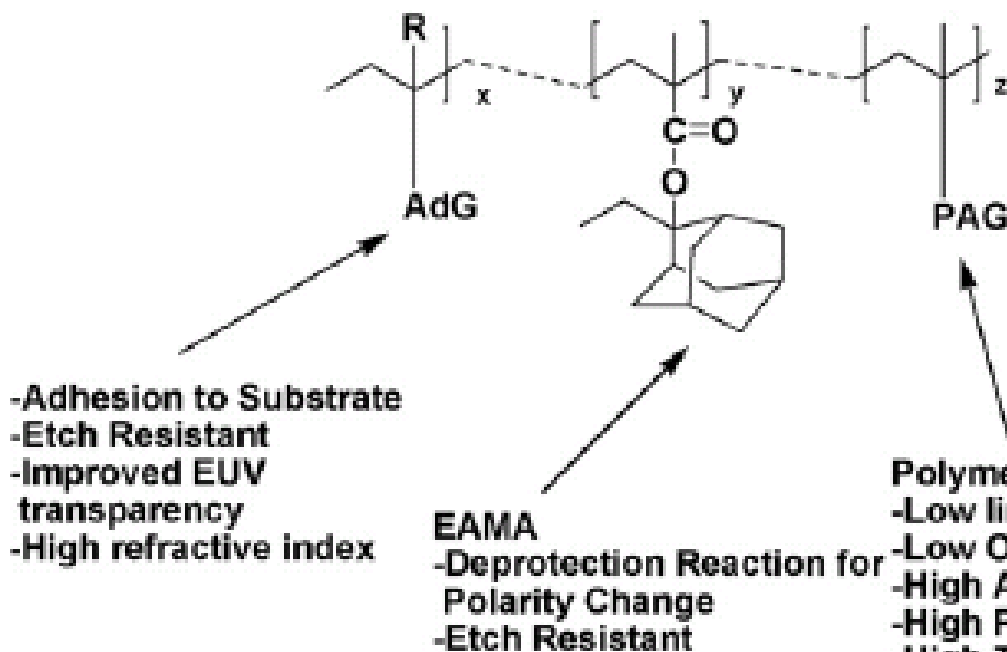
HOST



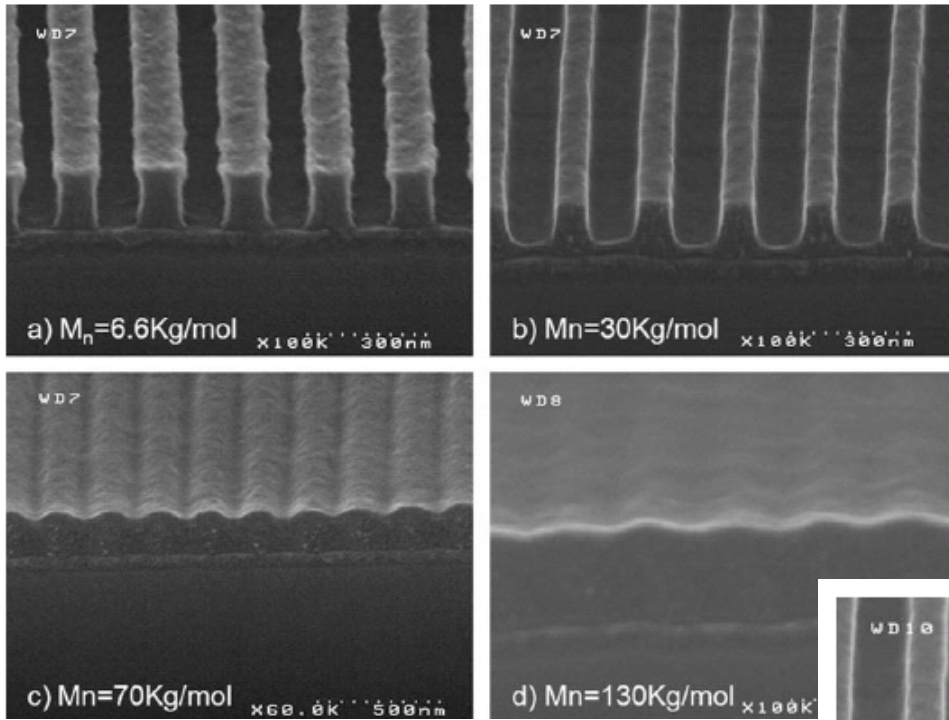
GBLMA



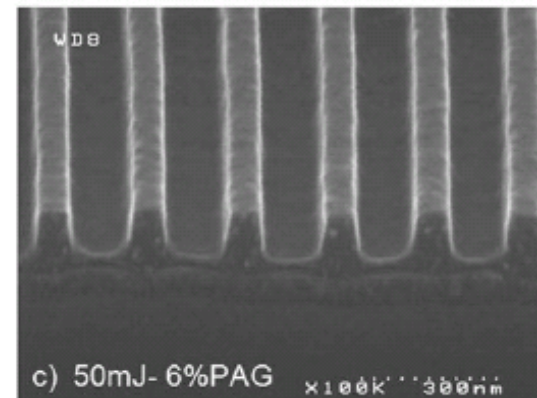
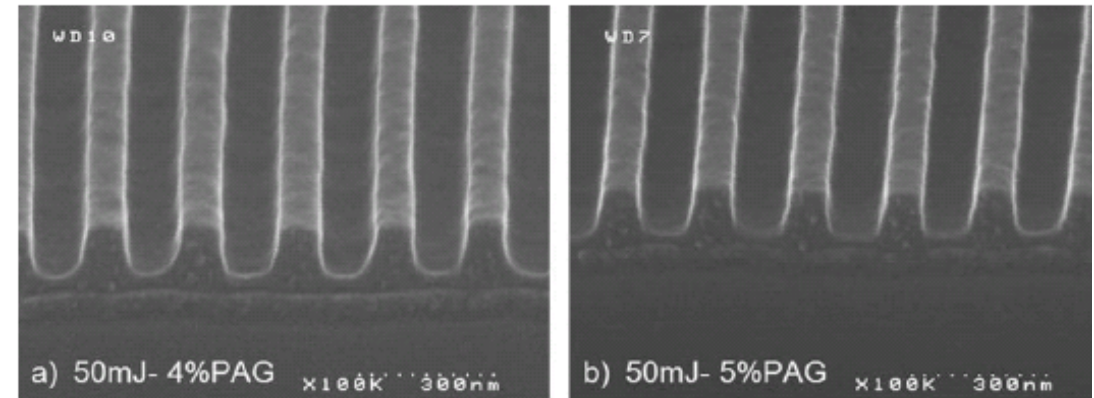
TMM



J. Fluorine Chem.  
129 (2008) 607



Эмпирический подбор  
 молекулярной массы  
 и содержания PAG

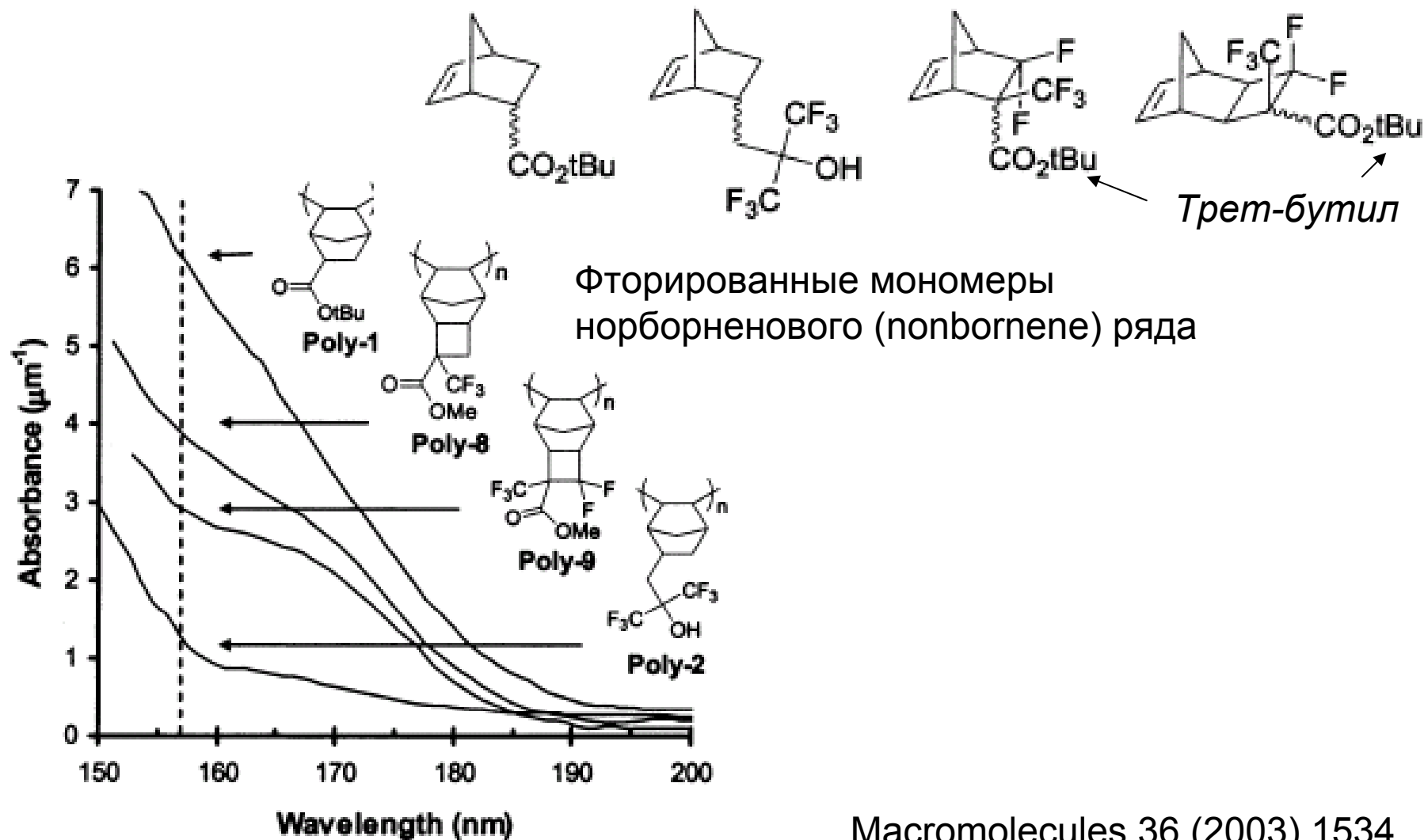


Технология нанесения –  
 - **spin coating**

Требования к толщине полимерного слоя



Низкий коэффициент поглощения на все более коротких длинах волн

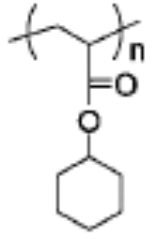
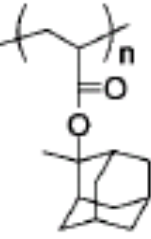
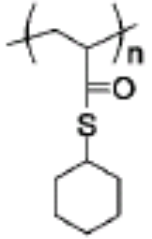
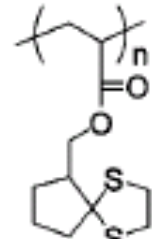
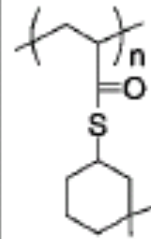
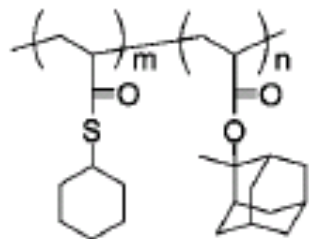
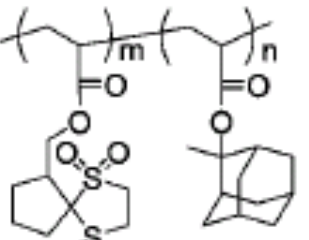
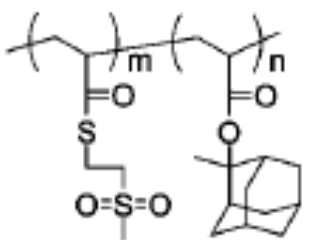
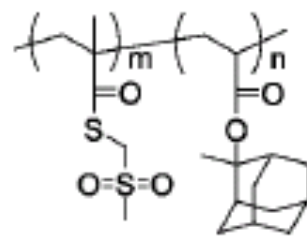




# Особые требования к резистам для иммерсионной литографии

## Высокий коэффициент преломления: S-содержащие полимеры

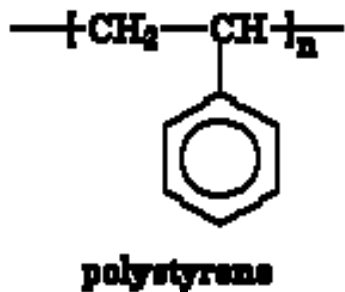
193  
НМ

						
	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>
$n_{193}$	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
						
	<b>P7</b>	<b>P8</b>	<b>P9</b>			
$n_{193}$	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

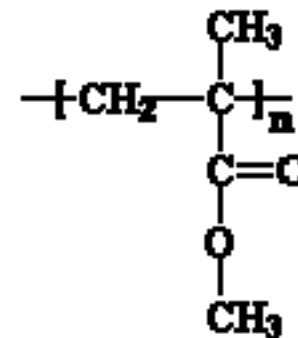
Macromolecules 41 (2008) 5674

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



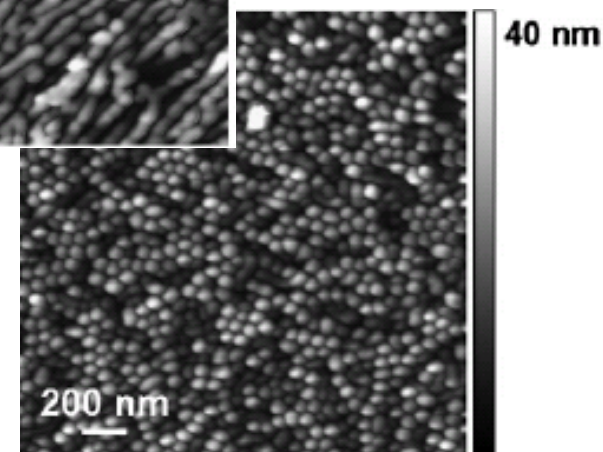
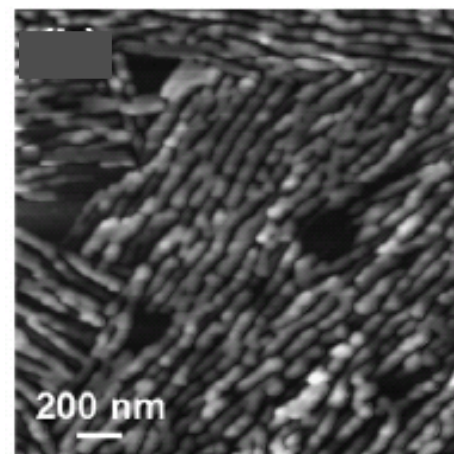
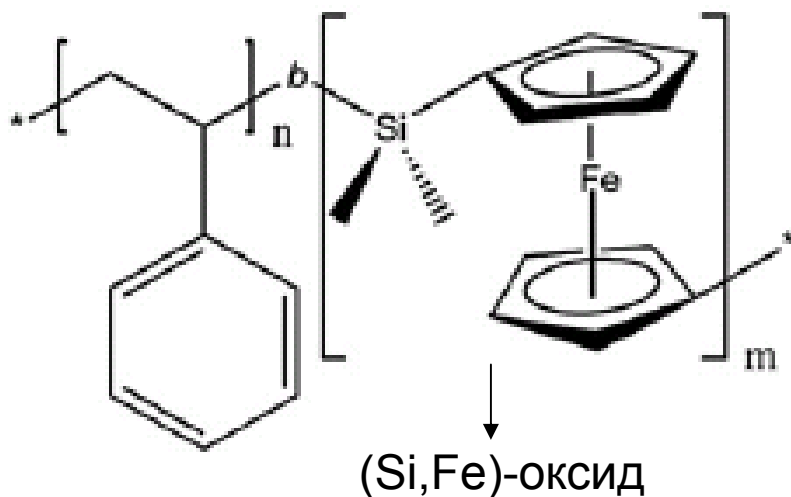
**PS-b-PMMA –**  
 - поли(стирол-блок-метилметакрилат)

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



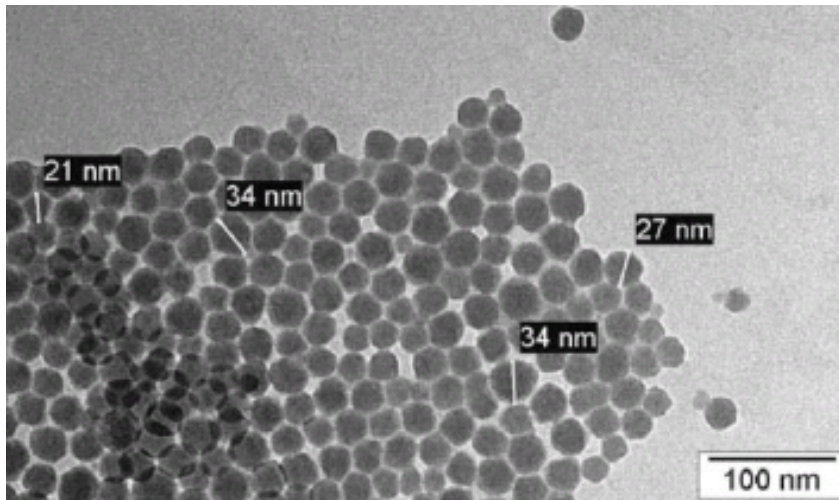
**poly(methyl methacrylate)**

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

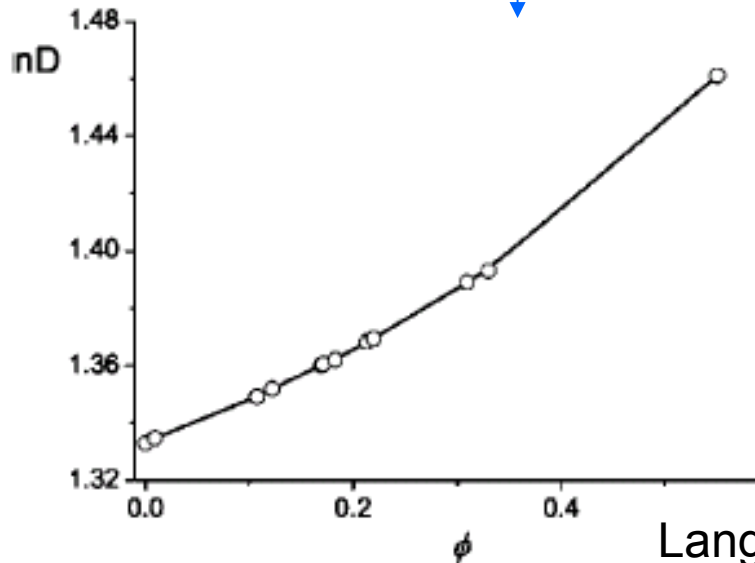


Thin Solid Films  
 517 (2009) 4474

# Nanofluids – охлаждение чипов, MEMS, среда для иммерсионной литографии



Дисперсии  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  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 ( $\phi$ )

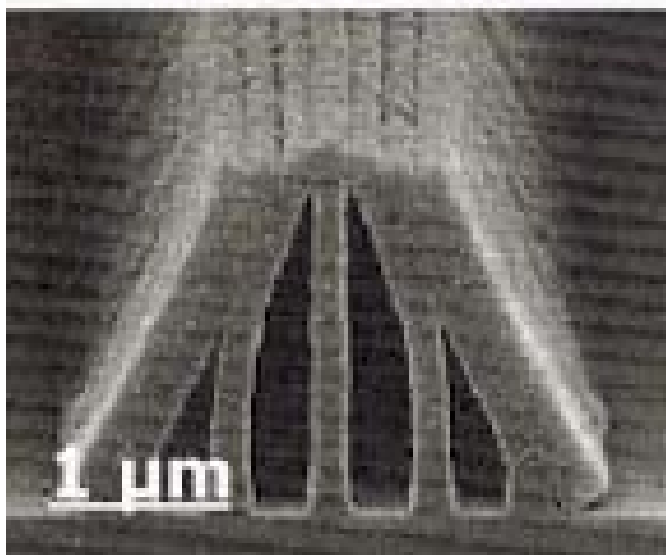
показатель преломления растворителя

мутность (turbidity)

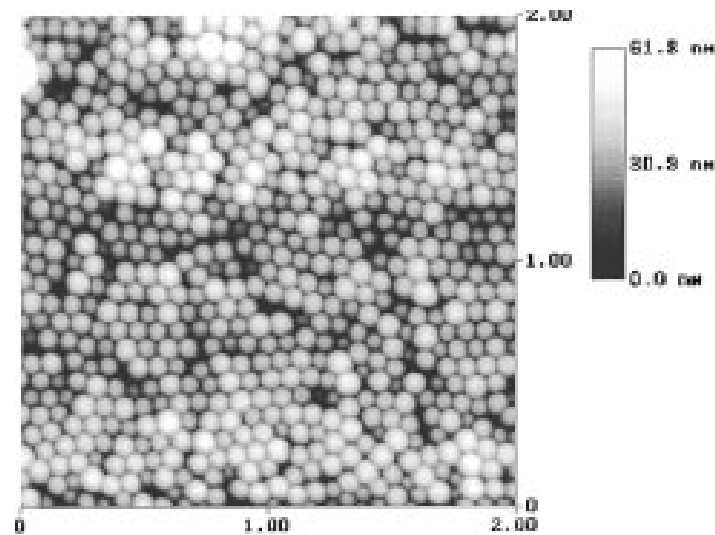
$$\tau = \frac{4}{9} \pi^4 \sigma^3 \frac{(n^2 - n_0^2)^2}{\phi \lambda^4}$$

Дисперсия  $\text{SiO}_2$   
в иммерсионной  
литографии

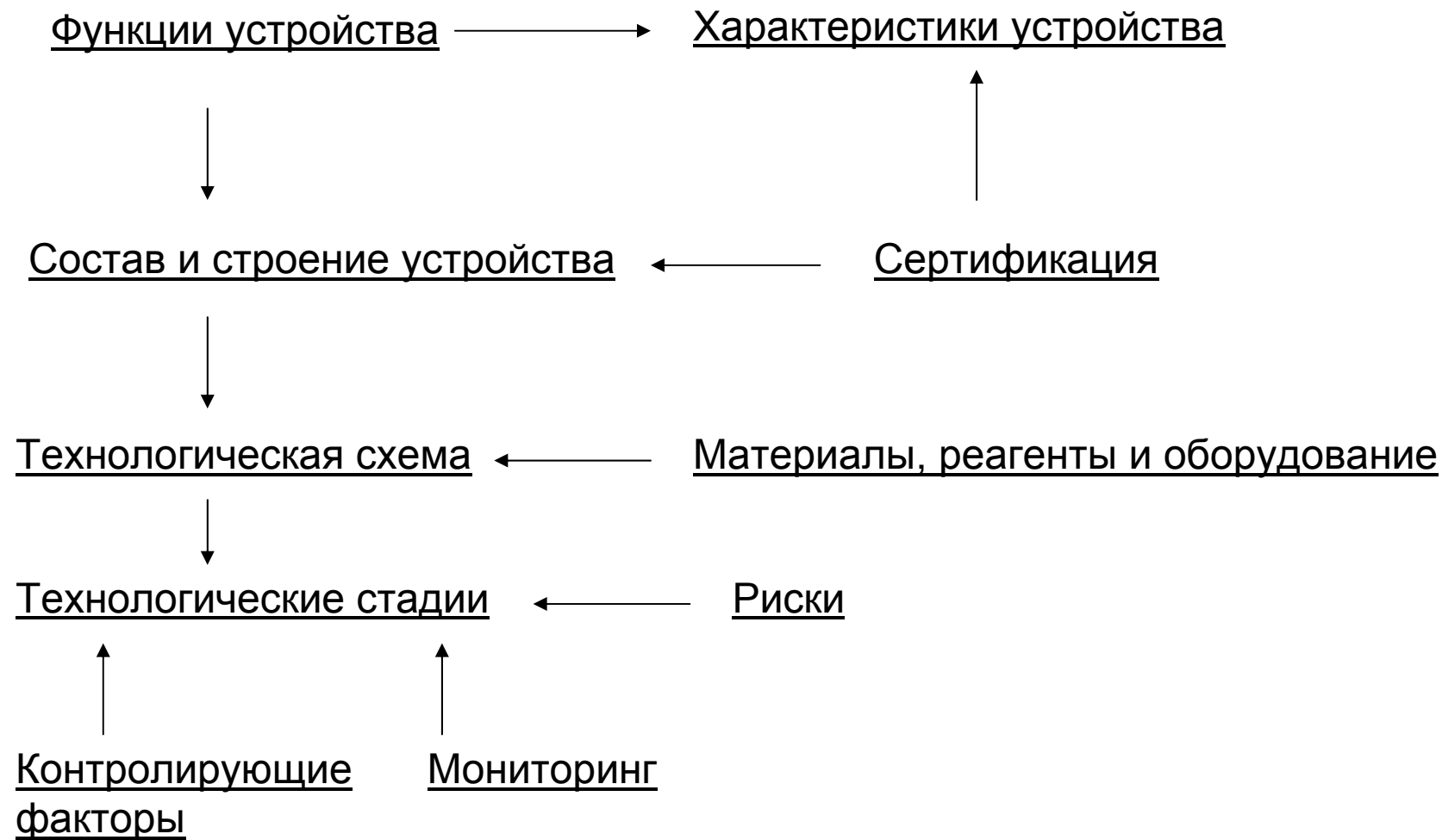
### «Вспомогательные» коллоидно-химические аспекты литографии



проблемы смачивания



латекс и другие монодисперсные  
полимерные коллоиды - темплейты



**Защита проектов**  
**- в декабре 2014**