

Школа производства ГПИС.

Фоторезисты и их основные характеристики

Тема микроэлектроники (МЭ) в последнее время стала актуальной в России. Мы постараемся осветить наиболее важные технологические операции, касающиеся изготовления гибридно-пленочных интегральных схем (ГПИС), начиная с технологии литографических процессов и заканчивая герметизацией.

Максим Шмаков

mhm-shmakov@yandex.ru

Валерий Паршин, к. т. н.

Прежде чем приступить к литографическим процессам, необходимо рассказать об основном материале, используемом в них, а именно о фоторезистах (ФР).

Немного из теории света

Как известно, свет представляет собой поток фотонов (квантов) с энергией:

$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

где h — постоянная Планка; ν — частота колебания электромагнитного поля, создаваемого движущимся фотоном; c — скорость света; λ — длина электромагнитной волны.

Световая энергия, поглощаемая молекулами или атомами вещества, увеличивает запас их внутренней энергии. Если энергия фотона больше определенного значения, то молекула в результате поглощения кванта света может перейти из нормального состояния в возбужденное. Подобное состояние неустойчиво, поэтому она скоро теряет избыточную энергию, возвращаясь к норме. Пути перехода молекулы из одного состояния в другое различны и описываются фотохимическими закономерностями, зависящими от интенсивности света и его распределения на объекте.

Атом резиста, возбужденный квантом света, претерпевает химическое изменение. В этом случае говорят о фотохимическом воздействии света. В фотохимии склонность молекул к фотохимическому превращению оценивают квантовым выходом:

$$\gamma = \frac{\text{число прореагировавших молекул}}{\text{число поглощаемых квантов}}.$$

Согласно закону Эйнштейна, каждый поглощенный квант энергии ($h\nu$) вызывает возбуждение одной молекулы. Отклонение γ от единицы объясняется тем, что, вслед за первичным актом поглощения

и возникновением электронно-возбужденного состояния молекулы, следуют вторичные (темновые) реакции, которые частично компенсируют результат первичного поглощения ($\gamma < 1$) или действуют в том же направлении ($\gamma > 1$). Квантовый выход и скорость фотохимических реакций, зависящие от химического строения облучаемых веществ, определяются спектральным составом и интенсивностью падающего света.

На рис. 1 представлено распределение энергий наиболее типичных химических связей в макромолекулах полимеров. Энергия химических связей в полимерах находится в пределах $(1,5-5) \times 10^5$ Дж/моль и соизмерима с энергией излучения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра [1].

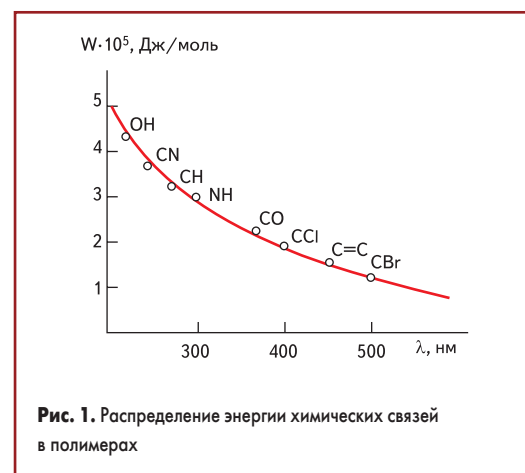


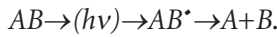
Рис. 1. Распределение энергии химических связей в полимерах

Фотохимические процессы, происходящие в ФР под действием УФ-излучения, можно разделить на две стадии. На световой стадии в результате поглощения кванта излучения наиболее слабая химическая связь фоточувствительной молекулы разрывается и образуется свободный радикал. На темновой стадии протекают реакции, приводящие к деструкции (разрушению) молекулярных цепей полимера либо, наоборот, к структурированию (сшиванию) молекул в прочную сетку. В результа-

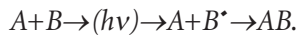
те этого стойкость облученных участков к воздействию проявителя уменьшается или возрастает.

4 типа фотохимических реакций, протекающих в ФР при поглощении световой энергии [2]:

1. *Фотораспад (фотолиз)* — возбуждение молекулы с последующей ее диссоциацией на активные частицы:



2. *Фотоприсоединение* — присоединение к возбужденной молекуле другой молекулы того или иного типа:



3. *Фотоперегруппировка* — перегруппировка атомов в структуре молекулы¹:



4. *Фотосенсибилизация* — перенос энергии возбуждения от одного компонента системы другому:



Фоторезисты

Фоторезисты (актинорезисты) (ФР) на практике называются просто резистами (англ. resist — сопротивляться). Это сложные полимерные композиции, в составе которых имеются: пленкообразующие и фоточувствительные к ультрафиолетовому излучению компоненты, растворители и специальные добавки. Последние вводят для улучшения условий пленкообразования (разбавители), изменения фоточувствительности (сенситизаторы), повышения адгезии фоторезистивного слоя к подложкам, улучшения стойкости к воздействиям кислот, щелочей, высоких температур и др. Растворители определяют стабильность свойств готовых фоторезистов, влияют на процесс нанесения и последующее высыхание фотослоя [3].

В качестве полиимидной основы большинства фоторезистивных материалов используются: поливиниловый спирт, полиэфиры, полиамиды, фенолформальдегидные и эпоксидные смолы, поливинилацетат, каучуки и др.

Существуют два класса ФР:

- позитивные;
- негативные.

Позитивные ФР

Позитивные ФР — это резисты, локальные участки которых после воздействия излучения за счет фотодеструкции удаляются в проявителях, а необлученные — остаются на подложке и образуют фоторезистивную контактную маску.

Позитивные ФР изготавливают на основе фоточувствительных онафтохинондиазидов и фенолформальдегидных смол, являющихся пленкообразующими полимерами. Молекула позитивного ФР, сокращенно НХД, имеет строение R1-O-R2, где R1 и R2 — светочувствительная и полимерная части, O — соединяющий их атом кислорода. При поглощении квантов облучения молекула НХД распадается на азот и неустойчивый радикал, который превращается в инденкарбен; последний присоединяет всегда имеющуюся в ФР влагу, образуя инденкарбоновую кислоту (рис. 2):

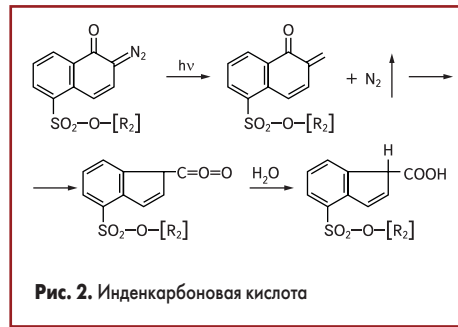


Рис. 2. Инденкарбоновая кислота

Облученные участки фотослоя, в отличие от необлученных, становятся гидрофильными, хорошо смачиваются и удаляются щелочными проявителями [3]².

Негативные ФР

Негативные ФР — это резисты, локальные участки которых под действием излучения в результате фотоструктурирования становятся стойкими к воздействию проявителя и в отличие от облученных участков остаются на подложке, образуя фоторезистивную маску.

Негативные ФР изготавливают на основе поливинилциннамата или на основе каучуков. Поливинилциннамат (ПВЦ) представляет собой сложный эфир циннамоильной кислоты и поливинилового спирта и имеет общую формулу R1-O-R2, где R1 — фоточувствительная циннамоильная группа; R2 — пленкообразующая часть поливинилового спирта; O — соединяющий их атом кислорода (рис. 3).

При поглощении квантов излучения наиболее слабые в светочувствительных частях молекул химические связи CH = CH разрываются. За счет освободившихся связей проис-

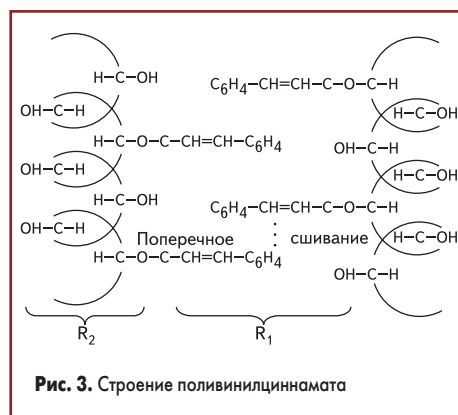


Рис. 3. Структура поливинилциннамата

ходит фотоструктурирование, т. е. поперечное сшивание молекул ПВЦ в трехмерную сетку.

Негативные ФР на основе каучука наиболее часто представляют собой механическую смесь циклокаучука и бис-азида. Циклокаучук является полимерной основой и обладает слабой фоточувствительностью. Под действием облучения азиды распадаются на азот и нитрен. Нитрен, находящийся в возбужденном состоянии, вступает в химическое взаимодействие с каучуком, в результате происходит сшивание линейных полимеров каучука образующимися свободными радикалами [3]³.

Наиболее важными в фотолитографии (ФЛ) характеристиками резистов являются следующие [1]:

Светочувствительность — величина, обратная экспозиции *H*, необходимой для облучения ФР, чтобы привести его в нерастворимое (негативный) или растворимое состояние (позитивный) состояние:

$$S = 1/H = 1/(I \times t),$$

где *t* — время облучения.

Точную характеристику светочувствительности можно получить, учитывая процесс не только экспонирования, но и проявления. Так как проявитель химически взаимодействует с экспонированными и неэкспонированными участками ФР, процесс проявления оказывает прямое влияние на его светочувствительность. В прямой зависимости от данного процесса, а следовательно, и светочувствительности ФР находится качество элементов, формируемых в его слое при проявлении.

Таким образом, критерием светочувствительности негативных ФР является образование после экспонирования и проявления на поверхности подложки локальных полимеризованных участков — рельефа рисунка, т. е. полнота фотохимической реакции полимеризации молекул основы ФР.

Критерием светочувствительности позитивных ФР является полнота разрушения и удаления (реакции фотолиза) с поверхности подложки локальных участков слоя ФР после экспонирования и проявления и образования рельефного рисунка [4].

Высокая светочувствительность материалов достигается введением в полимерные композиции светочувствительных добавок, позволяющих проводить однонаправленные фотохимические процессы с достаточно высоким квантовым выходом; введением в макромолекулы полимеров определенных химических групп, фотохимические реакции которых приводят к необходимому изменению свойств материала; созданием композиций, содержащих вещества, склонные к фотополимеризации.

ФР характеризуются также пороговой светочувствительностью, определяемой началом фотохимической реакции.

Светочувствительность и пороговая светочувствительность ФР зависят от толщины его слоя, а также состава и концентрации проявителя. Поэтому необходимо учитывать конкретные условия ФЛ.

¹ В ряде случаев фотоперегруппировка сопровождается предварительным фотолизом.

² Для позитивных ФР характерны 1 и 3 фотохимические реакции.

³ Для негативных ФР характерны 2 и 3 фотохимические реакции.

Разрешающая способность ФР — максимально возможное количество защитного рельефа на 1 мм поверхности под отдельно передаваемые линии подложки:

$$R = 1000 / (2 \times l),$$

где R — разрешающая способность, лин./мм; l — ширина отдельно передаваемой линии, мм.

В последние годы все чаще разрешающую способность определяют наименьшей шириной линий или наименьшим расстоянием между линиями (в мкм), которые удается достигнуть в литографическом ТП.

Возможность получения минимальных размеров при заданном рельефе зависит от качества резиста, режимов технологических операций и особенно от совершенства оборудования. Физический предел разрешающей способности обычной оптики ограничен длиной волны источника излучения света.

Следует различать разрешающую способность ФР и процесса ФЛ в целом. Так, при разрешающей способности фоторезиста около 1000 лин./мм процесс ФЛ позволяет получать разрешающую способность около 600 лин./мм, что объясняется наличием явлений, приводящих к несовершенству переходных участков (от покрытых к непокрытым ФР) в защитном рельефе рисунка после проявления. К таким явлениям относятся дифракция, интерференция, рассеяние и отражение света в системе подложка-ФР-фотошаблон (ФШ).

На рис. 4а представлены основные источники размытости кромок ФР (а); верхняя часть слоя негативных ФР (б); то же — у позитивных ФР (в): 1 — фотошаблон; 2 — фоторезист; 3 — подложка; 4 — дифракция; 5 — диффузионное рассеивание; 6 — отражение лучей от подложки.

И одного из часто применяемых негативных ФР от толщины слоя ФР. Из рисунка видно, что при достаточно тонких пленках фоторезиста (порядка 0,3 мкм) разрешающая способность процесса составляет около 200 лин./мм, что соответствует ширине линии примерно 3 мкм.

Разрешающая способность процесса во многом определяется совершенством применяемых ФШ и источников УФ-излучения.

Устойчивость к химическим воздействиям. ФР должны обладать высокой устойчивостью

к воздействию кислот и щелочей, так как в процессе травления или электролитического осаждения защитный рельеф значительное время (до нескольких минут) контактирует с концентрированными кислотами (плавиковой, азотной, соляной, ортофосфорной, серной) и щелочами (едкими калием и натром). Кислотостойкость ФР во многом определяется химическим составом его полимерной основы. Для повышения кислотостойкости в состав ФР вводят различные кислотостойкие добавки, например, хлорированный новолак, эпок-

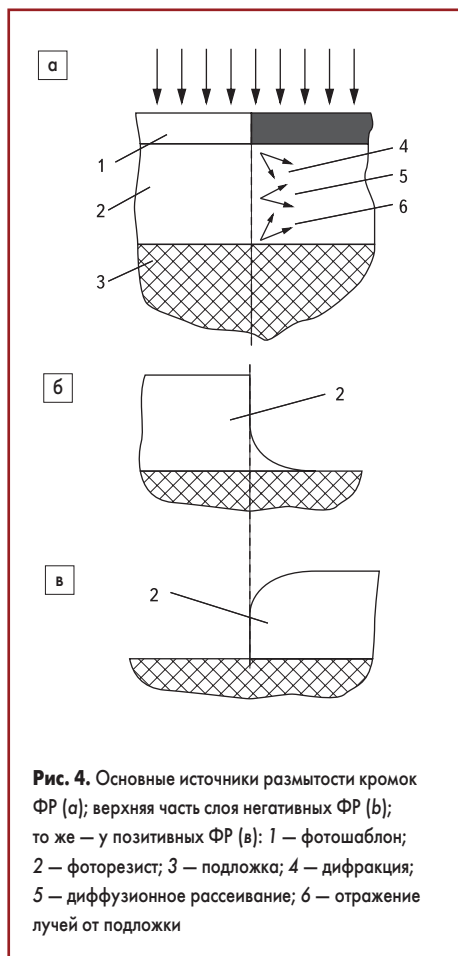


Рис. 4. Основные источники размытости кромок ФР (а); верхняя часть слоя негативных ФР (б); то же — у позитивных ФР (в): 1 — фотошаблон; 2 — фоторезист; 3 — подложка; 4 — дифракция; 5 — диффузионное рассеивание; 6 — отражение лучей от подложки

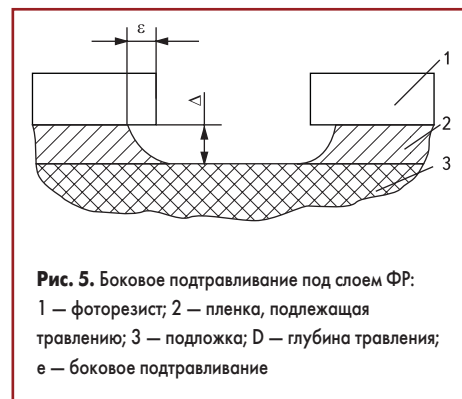


Рис. 5. Боковое подтравливание под слоем ФР: 1 — фоторезист; 2 — пленка, подлежащая травлению; 3 — подложка; D — глубина травления; e — боковое подтравливание

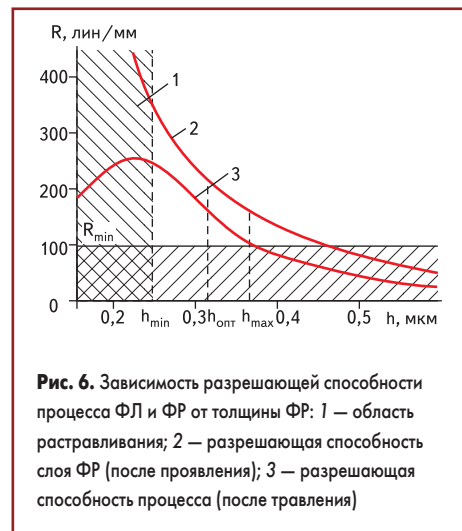


Рис. 6. Зависимость разрешающей способности процесса ФЛ и ФР от толщины ФР: 1 — область растреливания; 2 — разрешающая способность слоя ФР (после проявления); 3 — разрешающая способность процесса (после травления)

Таблица 1. Технологические характеристики позитивных и негативных ФР

Сравниваемые характеристики	Фоторезист	
	Негативный	Позитивный
Влияние экспонирования	Достаточная полимеризация для формирования рисунка	Химическая стойкость резиста, формирующего рисунок, химические изменения происходят в областях, не участвующих в формировании резистивной маски
Чувствительность к кислороду	Чувствителен, что создает трудности при экспонировании	Не чувствителен
Удаление резиста	Трудно удаляется, так как материал имеет высокую относительную молекулярную массу	Легко удаляется, так как не содержит компонентов с высокой относительной молекулярной массой
Химическая стойкость	Незначительная химическая стойкость, низкая скорость фильтрации	Высокая химическая стойкость и скорость фильтрации
Проявление	Проявитель — органический растворитель; рисунок набухает; удаление отходов затруднено	Проявитель на основе воды; рисунок не нарушается; удаление отходов простое
Толщина ФР	Должна составлять не более 1/3 минимального размера рисунка	Может быть равна минимальному размеру рисунка или превышать его
Покрытие ФР ступенек рельефа	Плохое из-за ограничений по толщине покрытия	Отличное, так как можно использовать относительно толстое покрытие (2–3 мкм)

Таблица 2. Характеристики некоторых фоторезистов

Марка ФР	Разрешающая способность при толщине слоя 1 мкм, лин./мм	Кислотостойкость по плотности дефектов мм ⁻² , не более	Стойкость в проявителе, с	Кинематическая вязкость ^х при 20 °С, сСт
ФП-307	500	0,35	90	6
ФП-309	400	0,5	–	6
ФП-330	400	0,75	60	5,9
ФП-333	500	0,2	180	6
ФП-334	400	0,2	600	4,5
ФП-383	400	0,2	180	6–6,5
ФП-РН-7	400	0,2	40 ^{xx}	2–2,5
ФП-617	500	0,05	30 ^{xx}	21–26
ФП-617П	500	0,005	40 ^{xx}	8–15
ФП-626	500	0,005	30 ^{xx}	20,5–25,5
ФН-106	200	0,04	–	7
ФН-108	400	0,25	–	3,5

^х В состоянии поставки.
^{xx} Фактор фоторастворимости в проявляющем растворе (не менее) — отношение скорости растворения экспонированных и неэкспонированных участков.

сидные смолы и др. Высокой кислотостойкостью обладают резисты на основе каучуков.

Кислотостойкость ФР часто оценивают фактором травления:

$$K = \Delta/e, (1)$$

где Δ — глубина травления; e — боковое подтравливание.

Некоторые позитивные ФР отличаются невысокой щелочестойкостью, которая объясняется наличием в композиции фенольных смол, растворяющихся в щелочах на необлученных участках защитного рельефа при проявлении. Стойкость таких резистов повышается замещением части фенольных гидроксидов радикалами, инертными к щелочам.

Устойчивость фоторезиста к химическим воздействиям зависит также от толщины и состояния фоторезистивного покрытия.

Травители на защищенных участках рельефа локально пропускают дефекты в пленке фоторезиста (сквозные поры — «проколы», пыль, пустоты). Они возникают в результате механических напряжений в процессах нанесения слоя, его сушки, экспонирования и задубливания. При этом чем тоньше слой резиста, тем вероятнее образование подобных дефектов.

Стойкость фоторезистивного покрытия зависит также от адгезии слоя к подложке. Чем она лучше, тем меньше e , и, следовательно, при данном Δ выше кислотостойкость (1). Адгезия ФР определяется физико-химическими свойствами компонентов, входящих в его состав, и условиями проведения процессов ФЛ (нанесение слоя, сушка, экспонирование, термообработка и т. д.).

Равномерность ФР покрытия рассматривается как на отдельно взятой подложке (градиентная погрешность), так и при переходе от одной подложки к другой (воспроизводимость покрытия). Градиентная погрешность толщины ФР и невоспроизводимость ее в серии подложек ухудшают светочувствительность и кислотостойкость

и в конечном итоге приводят к снижению процента выхода годных изделий, точности и стабильности их параметров.

Равномерность ФР-слоя зависит от метода и условий его формирования и определяется такими физико-химическими свойствами ФР, как вязкость, плотность, смачиваемость им подложки.

Помимо перечисленных выше имеется еще ряд требований, которые необходимо выполнять при выборе фоторезиста:

- обеспечение минимального загрязнения изделий продуктами фотохимических реакций;
- недефицитность материалов;

- стойкость композиций и их составляющих при хранении;
- нетоксичность;
- простота применения и др.

Осуществить выбор типа резиста для данной технологии можно путем сравнения основных технологических характеристик позитивных и негативных ФР (табл. 1).

Сравнение характеристик, приведенное в таблице 1, объясняет преимущества позитивных ФР, все шире применяющихся в технологии ИМС благодаря их более высокой разрешающей способности.

Свойства некоторых, применяемых в отечественной промышленности ФР приведены в таблице 2. В наименовании марки ФП обозначает фоторезист позитивный, ФН — фоторезист негативный [3].

Литература

1. Черняев В. Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. М.: Радио и связь. 1987.
2. Блохин В. Г. Технологии производства микроэлектронной аппаратуры: Лекции. М.: РГТУ-МАТИ им. К. Э. Циолковского. 2004–2005.
3. Малышева Н. А. Технология производства микроэлектронных устройств. М.: Высшая школа, 1991.
4. Энциклопедия машиностроения. Том III-8. Технологии, оборудование и системы управления в электронном машиностроении / Под ред. Ю. В. Панфилова. М.: Машиностроение. 2000.

Реальность, созданная интеллектом

Fasteko

КОНТРАКТНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОНИКИ

- Монтаж на линии SMD и селективной DIP пайки
- Автоматизированная оптическая инспекция качества
- Документированный рентген-контроль BGA
- Электромеханическая корпусная сборка шкафов
- Отлаженное комплектование производств
- Печатные платы безупречного качества
- Кабели, шлейфы, жгуты, контроль качества
- Передние панели, шкафы, радиаторы
- Влажность, контроль качества лакирования
- Программирование, тестирование, установка
- Разработка, редизайн, замена компонентов
- Светотехнические решения «CREE», «Xlight»

www.fasteko.ru

Телефон (495) 738-0775 • Факс (495) 738-0776 • E-mail: product@fasteko.ru