

DOI: 10.18698/0236-3933-2015-6-125-134

УДК 621.793 + 535.51

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И МЕТОДОВ НАНЕСЕНИЯ РЕЗИСТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИК-СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

М.О. Макеев, А.В. Зверев, И.А. Родионов

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
e-mail: mc.stiv@gmail.com; irodionov@bmstu.ru; 7zverev@gmail.com

Проведены исследование характеристик и оценка однородности нанесения резиста Ultra-i 123-0.35 методом ИК-спектральной эллипсометрии. Определены оптические константы резиста Ultra-i 123-0.35 в ИК-диапазоне длин волн от 2 до 33 мкм, а также зависимость толщины слоев резиста от скорости вращения центрифуги (от 2000 до 7000 об/мин). Неоднородность толщины резиста по поверхности всех образцов составила менее 2 %, что свидетельствует о высоком качестве процесса нанесения. Полученная зависимость толщины резиста от скорости вращения центрифуги будет использоваться при выборе технологических режимов нанесения пленок резиста Ultra-i 123-0.35 в диапазоне толщин от 250 до 480 нм.

Ключевые слова: микроэлектронные устройства, литография, резист, центрифугирование, ИК-спектральная эллипсометрия, толщина слоя, оптические константы.

RESEARCH INTO CHARACTERISTICS AND METHODS OF RESIST COATING BY INFRARED SPECTRAL ELLIPSOMETRY

M.O. Makeev, A.V. Zverev, I.A. Rodionov

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
e-mail: mc.stiv@gmail.com; irodionov@bmstu.ru; 7zverev@gmail.com

The paper considers both the research into characteristics and evaluation of Ultra-i 123-0.35 resist coating uniformity by using the method of infrared spectral ellipsometry. Optical constants for Ultra-i 123-0.35 resist within the infrared wavelength ranges of 2 to 33 μ m are determined. The authors find a ratio of the resist layer thickness to the centrifuge rotation rate (2000 to 7000 rpm, rotations per minute). The resist layer thickness nonuniformity is less than 2 % along the surfaces of all samples. This fact suggests the high performance of the coating process. The obtained ratio of the resist layer thickness to the centrifuge rotation rate will be used for choosing some technological modes of Ultra-i 123-0.35 resist coating within the thickness range of 250 to 480 nm.

Keywords: microelectronic devices, lithography, ultraviolet resist, centrifuge process, infrared spectral ellipsometry, layer thickness, optical constants.

Снижение стоимости производства изготовления микроэлектронных устройств позволило применять микроэлектронные изделия не только в военных целях, но и в товарах повседневного пользования.

Технология проекционной литографии дала возможность многократно увеличить производство микроэлектронных изделий за счет высокой производительности процесса. Литографические процессы применяются в различных областях промышленности таких, как изготовление цифровых сигнальных процессоров, программируемых логических интегральных схем (в частности, программируемых пользователем вентильных матриц), дисплеев на основе органических светодиодов, микроэлектромеханических систем (МЭМС) и многих других.

За последние несколько десятилетий размеры элементов изделий микроэлектроники значительно уменьшились: от десятков и единиц микрон до наноразмерного уровня, что, в свою очередь, ставит перед производителями новые задачи как в области совершенствования литографического оборудования и процесса литографии, так и в области использования новых принципов при проектировании нового оборудования. Результатом решения таких задач стало повышение разрешения, равномерности, воспроизводимости, допусков на размеры, точности совмещения большого числа топологических слоев. Однако эти усовершенствования привели к тому, что литография в настоящее время является одним из основных и самых дорогостоящих технологических процессов в планарной технологии, используемой в производстве полупроводниковых приборов, как по технологическим приемам, так и по применяемым инструментальным методам.

Качество проведения процесса литографии (размеры топологических структур, угол наклона стенок профиля структур, толщины, качество переноса проектных структур на подложку и т.д.), помимо инструментальных возможностей, в первую очередь, определяется типом и толщиной пленки резиста, также крайне важным параметром является однородность, или равномерность, ее нанесения. Высокая степень однородности пленки может быть достигнута методом центрифугирования, при этом толщина резиста будет зависеть от скорости вращения подложки (несколько тысяч оборотов в минуту).

В настоящей работе приведено описание отработки технологического процесса нанесения резиста *Ultra-i 123-0.35*, как наиболее чувствительного к излучению в диапазоне так называемой *i*-линии ртути (около 360 нм). Для контроля толщины, химического состава и однородности нанесения резиста в работе применялся метод ИК-спектральной эллипсометрии. Такой метод широко используется для определения толщин и оптических свойств тонких пленок [1–5], изменений химического состава в результате модификации [6–8], диффузионного размытия слоев наноразмерных гетероструктур в результате термического воздействия и т.п. [9–11].

Методика исследований. Образцами для исследований являлись заготовки для шаблонов компании Clean Surface Technology Co.

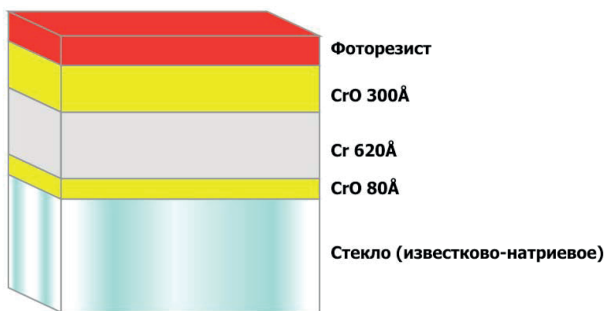


Рис. 1. Структура заготовки

(Япония), на которые наносились пленки резиста Ultra-i 123-0.35. Структура заготовки показана на рис. 1, размер квадратной заготовки $63,1 \pm 0,2$ мм.

Нанесение резиста Ultra-i 123-0.35 проводилось на установке See 200CBX фирмы Brewer Science (США) при скоростях вращения centrifуги 2000...7000 об/мин с шагом 1000 об/мин (всего 6 образцов). Сушка резиста проводилась на горячей плите с зазором при 90°C в течение 90 с.

Эллипсометрические исследования выполнялись на ИК-спектральном эллипсометре IR-VASE компании Woolam (США) по следующему алгоритму (рис. 2): измерение спектров эллипсометрических параметров Ψ и Δ , создание эллипсометрической модели (определение оптических констант и толщин слоев), оптимизация параметров модели для получения наилучшего совпадения экспериментальных и модельных (на базе этой модели) данных, анализ и интерпретация полученных данных.

Измерения образцов проводились в четырех областях размером порядка 1 см (рис. 3). Параметры измерений: спектральный диапазон $300 \dots 5000 \text{ см}^{-1}$ ($2 \dots 33 \text{ мкм}$), спектральное разрешение 16 см^{-1} , углы падения излучения на образец 50° и 70° . Выбор точек обусловлен вращательным движением подложки, в результате чего толщина изменяется симметрично от центра к краю подложки, что позволяет взять

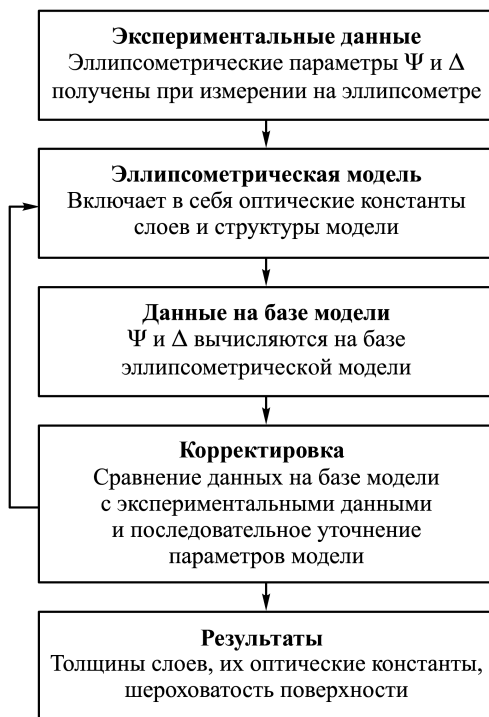


Рис. 2. Алгоритм эллипсометрических исследований

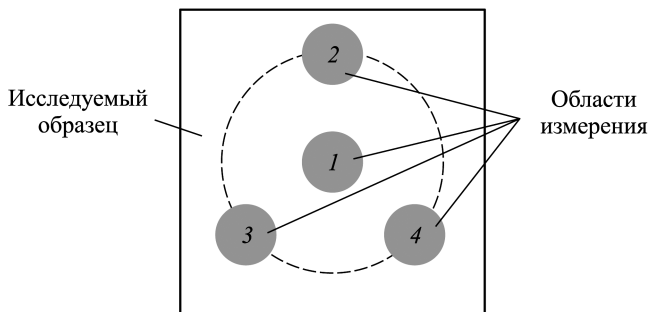


Рис. 3. Эскиз измерения на ИК-спектральном эллипсометре

для измерения четыре точки: одну в центре и три равноудаленные от центра пластины.

Построение эллипсометрических моделей выполнялось в программной среде WVASE32 [12], с помощью которой проводят обработку измерений эллипсометра IR-VASE. Оптические константы (n и k) резиста Ultra-i 123-0.35 были построены на базе формулы Коши и осциллятора Лоренца.

Формула Коши применяется для непоглощающих или слабо поглощающих материалов [13], каковым и является резист Ultra-i 123-0.35 в ИК-диапазоне длин волн:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (1)$$

$$k(\lambda) = \alpha e^{\beta \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma} \right)}, \quad (2)$$

где A , B и C — некоторые неизвестные константы, подлежащие определению; α — амплитуда показателя затухания; β — показатель экспоненты; γ — коэффициент, определяющий край поглощения.

Осциллятор Лоренца применяется для описания электронных, молекулярных и других колебаний в материале. Он определяется следующей формулой [14]:

$$\varepsilon(h\nu) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_{1\infty} + \sum_k \frac{A_k B_k E_k}{E_k^2 - (h\nu)^2 - iB_k \cdot h\nu}, \quad (3)$$

где A_k — амплитуда k -го осциллятора (безразмерная величина); E_k — центральная энергия (см^{-1}), а B_k — ширина осциллятора (см^{-1}).

Результаты исследований. В результате измерений методом ИК-спектральной эллипсометрии были получены экспериментальные спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ всех нанесенных образцов (всего 96 спектров: 6 образцов, 4 точки на образце, параметры Ψ и Δ , углы падения 50° и 70°). Данные спектры Ψ и Δ для центральной точки образца, полученного при скорости вращения центрифуги 5000 об/мин, приведены на рис. 4. После чего были построены

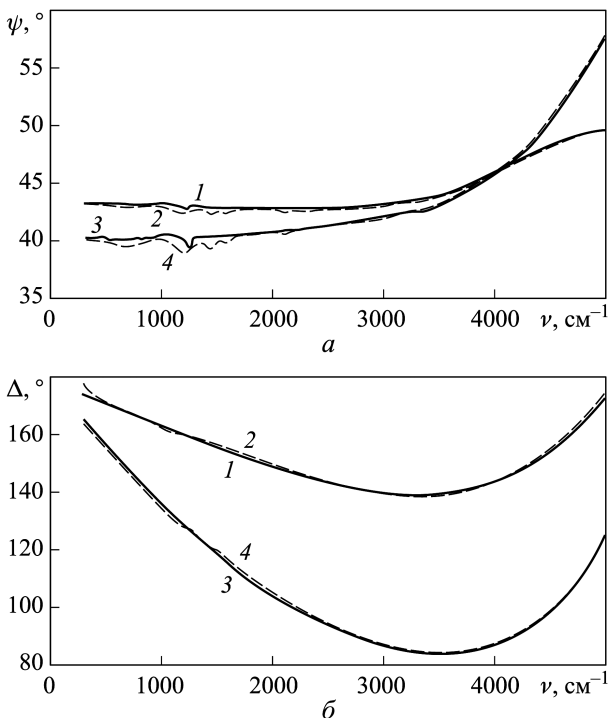


Рис. 4. Спектры эллипсометрических параметров Ψ (а) и Δ (б) образца, полученного при скорости вращения центрифуги 5000 об/мин:

1 — данные, вычисленные на базе модели, при угле падения 50° ; 2 — экспериментальные данные при угле падения 50° ; 3 — данные, вычисленные на базе модели, при угле падения 70° ; 4 — экспериментальные данные при угле падения 70°

эллипсометрические модели исследуемых образцов, в которые были включены слои резиста Ultra-i 123-0.35, хрома (толщина задана производителем подложек) и подложки стекла.

Оптические константы (n и k) стекла, хрома Cr и оксида хрома CrO были введены на основе литературных данных [15, 16] и с учетом анализа проведенных измерений. Оптические константы резиста Ultra-i 123-0.35 были экстрагированы на базе формулы Коши и осциллятора Лоренца (рис. 5). Получены параметры модели Коши: $A = 1,55$; $B = 0,09 \text{ мкм}^2$; $C = 0,14 \text{ мкм}^4$. Установлена центральная частота осциллятора Лоренца — 3384 см^{-1} . Определенные параметры модели Коши могут применяться для моделирования оптических констант резиста Ultra-i 123-0.35 как в инфракрасном, так и в видимом диапазоне длин волн.

Спектры эллипсометрических параметров, построенные на основе модели, показаны на рис. 4. Видно, что экспериментальные и модельные спектры совпадают со среднеквадратическим отклонением MSE менее 10.

Толщину слоев резиста Ultra-i 123-0.35 определяли по критерию наилучшего совпадения экспериментальных спектров Ψ и Δ и спек-

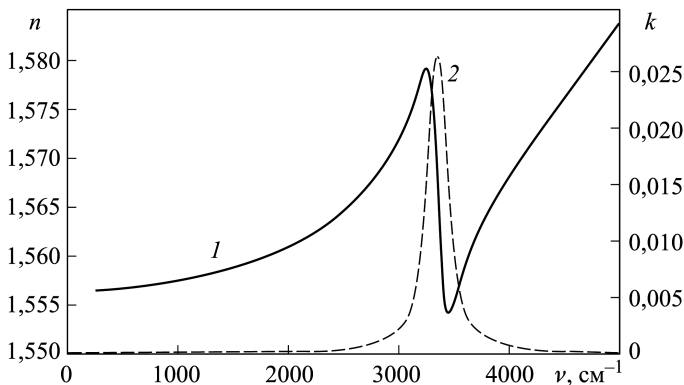


Рис. 5. Оптические константы n и k резиста Ultra-i 123-0.35:
 1 — показатель преломления (n); 2 — показатель поглощения (k)

тров на основе модели. Варьируемым параметром в эллипсометрической модели была толщина слоя резиста. Исходя из этого, были определены толщины слоев Ultra-i 123-0.35 в измеренных областях (таблица).

Толщины слоев резиста

Скорость вращения центрифуги, об/мин	Толщина слоя резиста, нм				Среднее значение толщины, нм	Стандартное отклонение s , нм	Коэффициент вариации V , %
	Область измерения						
	1	2	3	4			
2000	484,0	481,7	481,2	481,7	482,2	1,26	0,26
3000	396,9	395,9	396,2	394,6	395,9	0,96	0,24
4000	350,5	347,0	343,7	344,4	346,4	3,08	0,89
5000	308,0	304,1	304,3	305,5	305,5	1,79	0,59
6000	278,9	274,8	275,5	277,4	276,7	1,86	0,67
7000	261,8	260,2	253,2	254,9	257,5	4,12	1,60

Обработка результатов эксперимента проводилась в соответствии со стандартом SEMI MF1618-1110 [17]. В результате были определены средние значения толщин, стандартные отклонения и коэффициенты вариации (см. таблицу).

Зависимость среднего значения толщины резиста от скорости вращения центрифуги, а также технологический разброс толщин по поверхности образца приведены на рис. 6.

Найденные значения хорошо согласуются с данными из работы [18]. Полученная зависимость толщины резиста от скорости вращения центрифуги будет использоваться при выборе технологических режимов нанесения пленок резиста Ultra-i 123-0.35 в диапазоне толщин 250...480 нм.

Заключение. Выполнено исследование характеристик и дана оценка однородности нанесения резиста Ultra-i 123-0.35 методом центрифугирования с применением ИК-спектральной эллипсометрии. В результате экстрагированы оптические константы резиста Ultra-i 123-0.35 в ИК-диапазоне длин волн от 2 до 33 мкм, а также определена зависимость толщины слоев резиста от скорости вращения центрифуги (2000... 7000 об/мин).

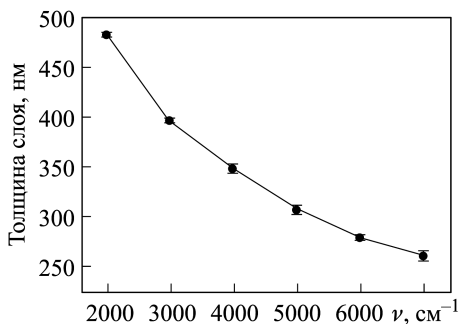


Рис. 6. Зависимость толщины слоя резиста Ultra-i 123-0.35 от скорости вращения центрифуги

Неоднородность толщины резиста по поверхности всех образцов составила менее 2 %, что свидетельствует о высоком качестве процесса нанесения.

Полученная зависимость толщины резиста от скорости вращения центрифуги будет использоваться при выборе технологических режимов нанесения пленок резиста Ultra-i 123-0.35 в диапазоне толщин 250... 480 нм. Данный выбор обычно обусловлен необходимостью поиска компромисса между разрешением (минимальным размером топологических элементов) и селективностью травления (отношение глубины травления функционального материала к травлению резиста) для различных применений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Моро У.* Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х т. / пер. с англ. М.: Мир, 1990. Ч. 1. 605 с.
2. *Progress in Spectroscopic Ellipsometry: Applications from Vacuum Ultraviolet to Infrared* / J. Hilfiker, C. Bungay, R. Synowicki, T. Tiwald, C. Herzinger, B. Johs, G. Pribil, J.A. Woollam // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2003. Vol. 21, I. 4. P. 1103–1108.
3. *Survey of Methods to Characterize Thin Absorbing Films with Spectroscopic Ellipsometry* / J. Hilfiker, N. Singh, T. Tiwald, D. Convey, S.M. Smith, J.H. Baker, H.G. Tompkins // *Thin Solid Films.* 2008. No. 516. P. 7979–7989.
4. *Use of Molecular Vibrations to Analyze Very Thin Films with Infrared Ellipsometry* / H.G. Tompkins, T. Tiwald, C. Bungay, A.E. Hooper // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108, I. 12. P. 3777–3780.
5. *Макеев М.О., Жукова Е.А.* Исследование алмазоподобных покрытий методами ИК-спектральной эллипсометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света // *Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн.* 2013. № 7. С. 229–240. URL: <http://technomag.edu.ru/doc/597996.html>
6. *Application of IR ellipsometry to determination of the film thickness of a polytetrafluoroethylene sample modified in direct-current discharge* / М.О. Makeev, Yu.A. Ivanov, S.A. Meshkov, A.B. Gil'man and M.Yu. Yablokov // *High Energy Chemistry.* 2011. Vol. 45., No. 6. P. 536–538.

7. *Исследование* физико-химических свойств поверхности политетрафторэтилена методом ИК-спектроскопии / М.О. Макеев, Ю.А. Иванов, С.А. Мешков, А.Б. Гильман, М.Ю. Яблоков // *Нанотехника*. 2011. № 3. С. 27–32.
8. *Исследование* металлоорганических гетероструктур методами широкополосной ИК эллипсометрии-спектроскопии / М.О. Макеев, Ю.А. Иванов, Н.А. Ветрова, С.А. Козубняк // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. Спец. вып. “Наноинженерия”*. 2010. С. 80–91. URL: <http://baumanpress.ru/vestnik/2/151.pdf>
9. *Исследование* деградационных явлений в наноразмерных AlAs/GaAs гетероструктурах методом ИК-спектроскопии / *Наноинженерия*. 2011. № 10. С. 44–48.
10. *Макеев М.О., Иванов Ю.А., Мешков С.А. Исследования* термической деградации резонансно-туннельных диодов на базе AlAs/GaAs наногетероструктур // *Нано-и микросистемная техника*. 2014. № 12. С. 23–29.
11. *Исследования* деградации резонансно-туннельных диодов на базе AlAs/GaAs наногетероструктур / М.О. Макеев, Ю.А. Иванов, С.А. Мешков, Ю.Н. Литвак, Н.А. Ветрова // *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2013. № 6 (18). URL: <http://engjournal.ru/catalog/nano/hidden/811.html>
12. *IR-VASE User’s Manual* / J.A. Woollam Co., Inc., 2006.
13. *Handbook of ellipsometry* / Ed. by H.G. Tompkins, E.A. Irene. William Andrew Publishing, Springer, 2005. 870 p.
14. *Wooten F. Optical Properties of Solids*. N.Y.: Academic Press, 1972.
15. *Palik E.D. Handbook of optical constants of solids. Vol. 1*. N.Y.: Academic Press, 1985. 785 p.
16. *Weber M.J. Handbook of Optical Materials*. CRC Press, 2002. 536 p.
17. *SEMI MF1618-1110 — Practice for Determination of Uniformity of Thin Films on Silicon Wafers*, 2004.
18. *Родионов И.А.* Разработка литографических процессов изготовления СБИС с размерами элементов меньше длины волны экспонирующего излучения. Дисс. . . канд. техн. наук. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010.

REFERENCES

- [1] Moreau Wayne M. *Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials*. Springer; Softcover reprint of the original 1st ed., 1988.
- [2] Hilfiker J., Bungay C., Synowicki R., Tiwald T., Herzinger C., Johs B., Pribil G., Woollam J.A. *Progress in Spectroscopic Ellipsometry: Applications from Vacuum Ultraviolet to Infrared*. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2003, vol. 21, iss. 4, pp. 1103–1108.
- [3] Hilfiker J., Singh N., Tiwald T., Convey D., Smith S.M., Baker J.H., Tompkins H.G. *Survey of Methods to Characterize Thin Absorbing Films with Spectroscopic Ellipsometry*. *Thin Solid Films*, 2008, no. 516, pp. 7979–7989.
- [4] Tompkins H.G., Tiwald T., Bungay C., Hooper A.E. *Use of Molecular Vibrations to Analyze Very Thin Films with Infrared Ellipsometry*. *J. Phys. Chem. B.*, 2004, vol. 108, iss. 12, pp. 3777–3780.
- [5] Makeev M.O., Zhukova E.A. *Study of diamond-like coatings by IR-spectral ellipsometry and Raman spectroscopy*. *Nauka i obrazovanie. MGTU im. N.E. Bauman* [Science & Education of the Bauman MSTU. Electronic Journal], 2013, no. 7, pp. 229–240. Available at: <http://technomag.edu.ru/doc/597996.html>
- [6] Makeev M.O., Ivanov Yu.A., Meshkov S.A., Gil'man A.B., Yablokov M.Yu. *Application of IR ellipsometry to determination of the film thickness of a polytetrafluoroethylene sample modified in direct-current discharge*. *High Energy Chemistry*, 2011, vol. 45, no. 6, pp. 536–538.

- [7] Makeev M.O., Ivanov Yu.A., Meshkov S.A., Gil'man A.B., Yablokov M.Yu. The investigation of physico-chemical properties of ptfе surface by ir spectral ellipsometry. *Nanotekhnika* [Nanotechnics], 2011, no. 3, pp. 27–32 (in Russ.).
- [8] Makeev M.O., Ivanov Yu.A., Vetrova N.A., Kozubnyak S.A. Infrared Spectroscopic Ellipsometry Investigation in Organometallic Heterostructures. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Priborostr., Spetsvyp "Nanoinzheneriya"* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Instrum. Eng., Spec. Issue Nano Engineering], 2010, pp. 80–91 (in Russ.). Available at: <http://baumanpress.ru/vestnik/2/151.pdf>
- [9] Makeev M.O., Ivanov Yu.A., Meshkov S.A. The investigation of degradation phenomena of nanoscale AlAs/GaAs heterostructures by IR-spectral ellipsometry. *Nanoinzheneriya* [Nano Engineering], 2011, no. 10, pp. 44–48 (in Russ.).
- [10] Makeev M.O., Ivanov Yu.A., Meshkov S.A., Sinyakin V.Yu. *Journal of Nano and Microsystem Technique*, 2014, no. 12, pp. 23–29.
- [11] Makeev M.O., Ivanov Yu.A., Meshkov S.A., Litvak Yu.N., Vetrova N.A. Investigation of degradation of resonant tunneling diodes based on nanoscale AlAs/GaAs heterostructures. *Jelektr. nauchno-tekh. izd. "Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovacii"* [El. Sc.-Tech. Publ. "Eng. J.: Science and Innovation", 2013, no. 6 (18). Available at: <http://engjournal.ru/catalog/nano/hidden/811.html>
- [12] IR-VASE User's Manual. J.A. Woollam Co., Inc., 2006.
- [13] Tompkins H.G., Irene E.A., eds. Handbook of ellipsometry. William Andrew Publishing, Springer, 2005. 870 p.
- [14] Wooten F. Optical Properties of Solids. N.Y., Academic Press, 1972.
- [15] Palik E.D. Handbook of optical constants of solids. Vol. 1. N.Y., Academic Press, 1985. 785 p.
- [16] Weber M.J. Handbook of Optical Materials. CRC Press, 2002. 536 p.
- [17] SEMI MF1618-1110 — Practice for Determination of Uniformity of Thin Films on Silicon Wafers, 2004.
- [18] Rodionov I.A. Razrabotka litograficheskikh protsessov izgotovleniya SBIS s razmerami elementov men'she dliny volny eksponiruyushchego izlucheniya. *Diss. kand. tekhn. nauk* [The development of lithographic manufacturing processes for VLSI circuits with element dimensions smaller than the exposing radiation wavelength. Cand. tech. sci. diss.]. Moscow, MGTU im. N.E. Baumana, 2010.

Статья поступила в редакцию 23.09.2015

Makeev Mstislav Olegovich — канд. техн. наук, инженер 1-й категории МГТУ им. Н.Э. Баумана.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Makeev M.O. — Ph.D.(Eng.), engineer, Bauman Moscow State Technical University. Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Родионов Илья Анатольевич — канд. техн. наук, доцент, директор НОЦ МГТУ им. Н.Э. Баумана.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Rodionov I.A. — Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Director of Scientific and Educational Center, Bauman Moscow State Technical University.

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Зверев Александр Вячеславович — инженер 2-й категории МГТУ им. Н.Э. Баумана. МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Zverev A.V. — engineer, Bauman Moscow State Technical University. Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Макеев М.О., Зверев А.В., Родионов И.А. Исследование характеристик и методов нанесения резиста с применением ИК-спектральной эллипсометрии // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. 2015. № 6. С. 125–134.

Please cite this article in English as:

Makeev M.O., Zverev A.V., Rodionov I.A. Research into characteristics and methods of resist coating by infrared spectral ellipsometry. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Priborostr.* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Instrum. Eng.], 2015, no. 6, pp. 125–134.