

Strukturierung im Sub-0.5 μm -Bereich durch Ablation mittels hochenergetischer Photonen und Ablationsentwicklung von ionenbelichteten organischen Resistmaterialien

Wolfgang Friza

Institut für Allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU Wien,
1040 Wien

Wie R.Srinivasan [1] und G.M.Davis [2] gezeigt haben, lassen sich bestimmte Polymere mittels hochenergetischer Photonen durch Absorption in niedermolekulare Bestandteile zerlegen, welche dann, im Idealfall, gasförmig abgehen. Dieser Prozeß wird Ablative Photo Decomposition oder kurz Ablation genannt. Die untersuchten Polymere (Polyimide und Polystyrole) zeigen bei der Wellenlänge von zirka 200 nm Absorptionsmaxima, weshalb sich die ArF-Linie ($\lambda = 193 \text{ nm}$) eines Excimer Lasers als Lichtquelle anbietet. Es ist nun unter bestimmten Umständen möglich, jene Flächen des Polymers zu entfernen, welche der DUV-Strahlung ausgesetzt sind. Mittels dieses Prozesses lassen sich die in der heutigen Mikorelektronik und Festkörperphysik gebräuchlichen Strukturen darstellen, allerdings in Dimensionen, welche um ein Vielfaches kleiner sind als es mit der heute industriell verwendeten optischen Lithographie möglich ist. Es wurde untersucht, unter welchen Umständen sich diese Polymere durch Kontaktlithographie und durch Ionenprojektionlithographie (IPL) mit anschließender Trockenentwicklung durch Ablation, strukturieren lassen.

1. Theorie der Ablation

Es wird allgemein angenommen, daß die Absorption des Excimerlaserimpulses zu einem Wechsel der äußeren Elektronen auf ein höhergelegenes Orbital im Molekül führt. Das so angeregte Molekül kann auf drei verschiedene Arten zerfallen.

a.) Ablative Photodecomposition

Erreicht das Elektron ein Energieniveau, welches über der Austrittsenergie des angeregten Zustandes liegt, so kann das Molekül mit dem nächsten Phonon, also in psec, aus dem Molekülverband herausgerissen werden. Dieser reine photochemische Prozeß wird als "ablative photodecomposition" bezeichnet. (Abb. 1a [3])

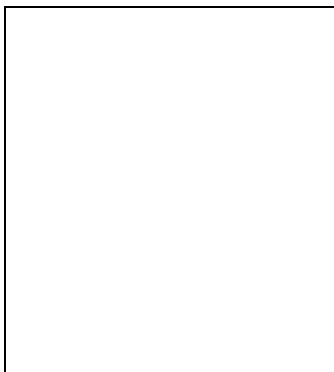


Abb. 1a: Ablative Photodecomposition

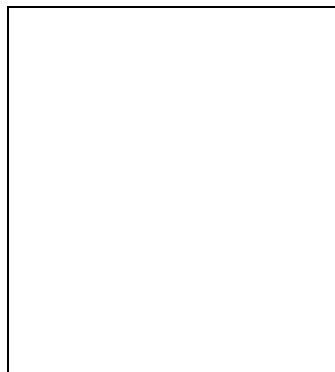


Abb. 1b: Photo-Thermischer Prozeß

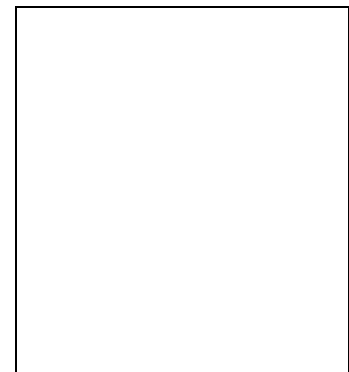


Abb. 1c: Therm. unterstützter Prozeß

b.) Photo Thermischer Prozeß

Allerdings wird nicht jedes angeregte Molekül aus dem Verband getrennt. Diese angeregten Moleküle fallen wieder in den Grundzustand zurück, indem sie ihre Energie in Schwingungs- und Rotationsenergie umwandeln. Das entspricht einer lokalen Zunahme der Temperatur, welche an die angrenzenden Moleküle abgegeben wird. Durch diesen Temperaturanstieg kann es zu einer Crackung der schwächeren Bindungen im Molekül kommen. Die kleineren Crackprodukte gehen dann gasförmig ab. Man spricht vom Photo-Thermischen Prozeß. (Abb. 1b [3])

c.) Thermisch unterstützter Photoprozeß

Die dritte Möglichkeit besteht darin, daß das Molekül zwar angeregt, aber die Austrittsenergie noch nicht erreicht wird (Übergang c). Durch weitere thermische Anregung (c') kann nun die Austrittsenergie erreicht werden. Dieser Prozeß kombiniert die ersten beiden Arten und wird "thermisch unterstützter Photoprozeß" genannt (Abb. 1c [3]). Dieser ist auch der am häufigsten auftretende Mechanismus.

Durch die Überschußenergie der Bruchstücke kommt es zu einem erhöhten Volumsbedarf und somit zu einem Druckanstieg im bestrahlten Volumen, wodurch die Molekülbruchstücke fortgeschleudert werden. Die gecrackten Bestandteile führen die Prozeßenergie ab, sodaß am Substrat kein Temperaturanstieg auftritt.

In Verbindung mit der noch andauernden Strahlung des Pulses werden die Fragmente durch einen zweiten Photolyseprozeß in niedermolekulare, meist gasförmige Bestandteile zerlegt. Auf jeder Resistoberfläche befindet sich zusätzlich eine dünne Wasserhaut. Diese zeigt bei einer Wellenlänge von 200 nm ein hohes Absorptionsvermögen, wodurch sie in eine Anzahl von Primärprodukten (H^* , OH^* , H_2O_2 , H_2) zerlegt wird. Führt man die Versuche in Luft aus, so werden auch die Sauerstoffatome aus ihrem Singulettzustand in den Triplettzustand angeregt (O^* , O_3). Diese reaktionsfreudigen Primärprodukte sättigen somit die Polymerbruchstücke ab, bevor diese rekombinieren können.

Wie Untersuchungen [4] ergaben, erfährt die verbleibende Polymeroberfläche bei der Ablation eine chemische Veränderung. Es ist zu erwarten, daß diese chemisch veränderte Schicht auch ein anderes Absorptionsvermögen für die verwendete Wellenlänge besitzt und deshalb alle folgenden Laserpulse, wenn überhaupt, eine geringere Ätzrate erzielen.

2. Die verwendeten Polymere

2.1 Das Polyimid

Dieses Resistmaterial ist nur als Polyamidcarbonsäurelösung, das ist eine chemische Vorstufe, erhältlich, da es im vollimidisierten Zustand, dem eigentlichen Polyimid, unlöslich ist. Diese Vorstufen werden in verdünnter Form mittels Photolackschleuder auf das Substrat aufgebracht und durch ein anschließendes Pre-Bake in den vernetzten Zustand gebracht (Abb. 2).

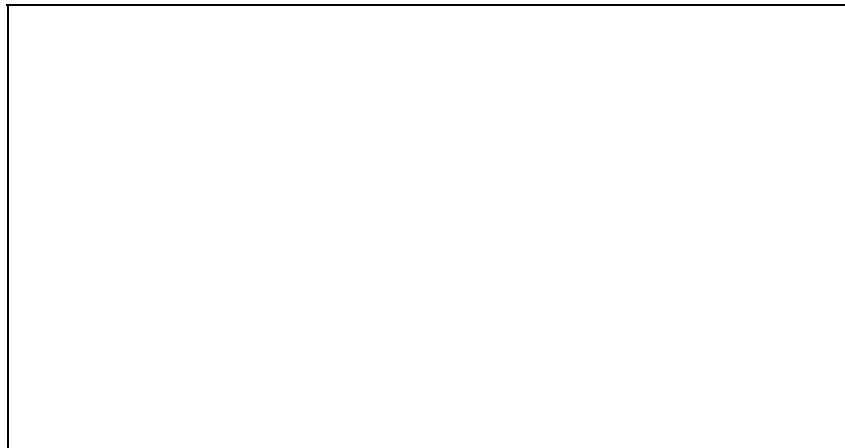


Abb. 2: Prinzipieller Aufbau von vorvernetzten Polyimiden (Probimid - Ciba Geigy)

Durch strukturierten Beschuß mit He^+ Ionen (Energie größer 75 keV) wird die Vorstufe nur lokal imidisiert und läßt sich durch Ablation nicht mehr entfernen. In den restlichen Gebieten erfolgt keine chemische Umwandlung, wodurch diese durch ablative Entwicklung entfernbar sind. Im Zuge dieser Arbeit wurden die Polyimide PI 2610, PI 2556 und PI 2570D der Firma Du Pont verwendet.

2.2 Das Polystyrol

Polystyrole bestehen aus einer, meist kurzen, aliphatischen Kette, an der ein Benzolring angekoppelt ist (Abb. 3). Durch die eingebrachte Energie werden die Σ -Elektronen des Benzolringes angeregt, sodaß der Ring aufbricht. Da ein ähnlicher Prozeß auch die aliphatische Kette crackt, ist dieses Polymer zur Strukturierung mittels Ablation geeignet.

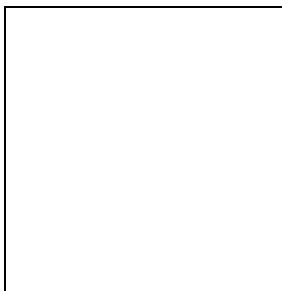


Abb. 3a:RD 32a

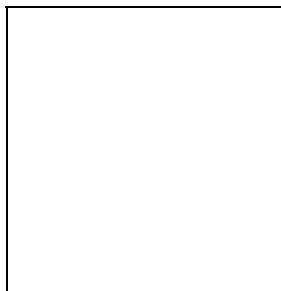


Abb. 3b:RD 32b



Abb. 3c:RD 32d

Es sollte nun getestet werden, ob die für die DUV-Lithographie entwickelten Polyhydroxystyrole der Firma Kalle Hoechst durch Ablation strukturierbar sind.

3. Kontaktlithographie

Hier wird, wie bei einem Maskenjustiergerät einfacher Bauart, die Maske nur aufgelegt und festgepreßt. Ein winziger verbleibender Luftspalt zwischen Resist und Maske ist unvermeidlich. Dieser sorgt aber für die erforderlichen Reaktionsradikale. Anschließend an das Festpressen muß die Maske noch fixiert werden, um ein Verrutschen durch den örtlichen Ablationsüberdruck zu verhindern.

Die verwendeten Masken bestehen aus einer auf $\lambda/4$ plangeschliffenen Scheibe aus synthetischem Quarz, auf der eine 800 - 1000 Å dicke Chromschicht aufgedampft ist.

Mittels e-Lithographie und anschließendem Ätzprozeß werden jene Flächen der Schicht entfernt, die sich später im Resist abbilden sollen, da die Ablation ein Positiv-Verfahren darstellt.

Die Chromschicht erwärmt sich beim Beschuß, wodurch es bei hohen Energiedichten, speziell bei feinen Bildpartien, zum Verdampfen der Chromschicht und somit zur Zerstörung der Maske kommt.



Abb. 4: Maske: SAW mit 300 nm breiten Linien

Wie die Abb. 5 zeigt, sind nicht alle Crackprodukte gasförmig, weshalb sich auf der Maske ein Belag unbekannter Zusammensetzung bildet, welcher die Qualität der Abbildung vermindert.



Abb. 5: Maske nach zirka 500 Beschüssen

4. Die Versuchsergebnisse der Kontaktlithographie

4.1 Polyimide

Generell liegt bei den untersuchten Polyimiden die untere Ablationsschwelle um 45 mJ/cm^2 . Im mittleren Energiedichtebereich ($50 - 80 \text{ mJ/cm}^2$) treten verstärkt Beugungseffekte auf.

PI 2610:

Im mittleren Energiedichtebereich werden nur die Flächen mit Intensitätsmaxima bis zum Substrat ablatiert. Größere Flächen werden nicht entfernt und zeigen periodische Beugungslinien. Bei Energiedichten um 100 mJ/cm^2 und 20 Pulsen ergibt sich eine gute Abbildung der Maske (Abb. 6).

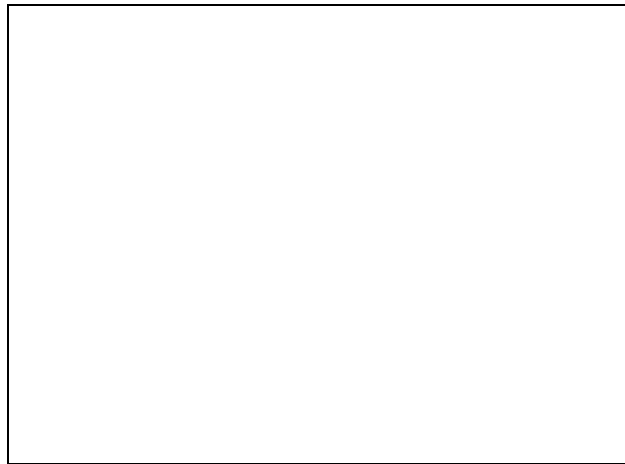


Abb. 6: 32kV / 20Pulse mit 103 mJ/cm^2 / 40° gekippt

PI 2556:

Große Flächen werden bei mittleren Energiedichten vollständig entfernt. Bei kleineren Strukturen bleiben die Flächen der Beugungsminima stehen, feine Bildpartien werden nicht vollständig ablatiert.

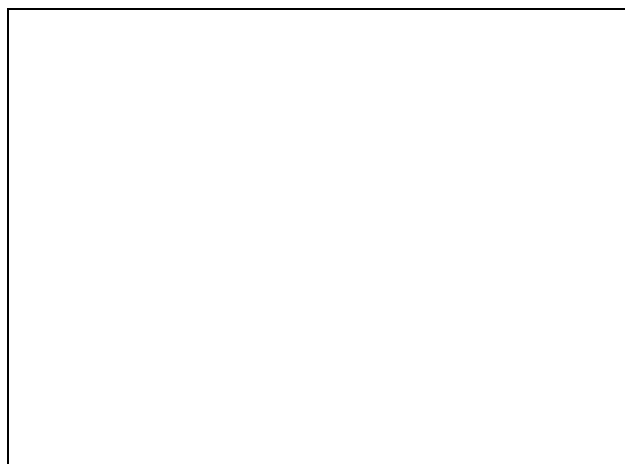


Abb. 7: 31 kV / 10 Pulse mit 99 mJ/cm^2 / 40° gekippt

Bei hohen Energiedichten wird die Maske mit einer ausreichend hohen Kantensteilheit sehr gut abgebildet (Abb. 7).

Wie die Abb.8 zeigt, ist dieser Resist sehr gut für die Sub- μ -Technologie geeignet. Es konnten Linien mit einer 300 nm Breite erzeugt werden (Abb. 8: Vergrößerung der Fingerstruktur eines SAW's).

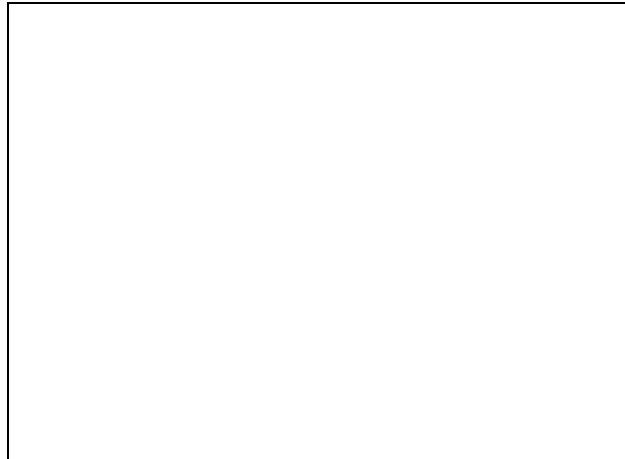


Abb. 8: 30 kV / 10 Pulse mit 87 mJ/cm²

PI 2570D:

Bei mittleren Energiedichten treten verstärkt Beugungserscheinungen auf. Bei Energiedichten über 100 mJ/cm² werden Strukturen mit einer Größe von 1 μ m und größer schön abgebildet. Feinere Linien werden nicht ablatiert.

4.2 Polystyrole

RD 32a:

Bei geringen Energiedichten und Pulszahlen zeigt dieser Resist Beugungsmuster, welche sich bei einer Erhöhung der eingebrachten Energie und Pulsanzahl verstärkt ausbilden.



Abb. 9: 32 kV / 40 Pulse mit 107 mJ/cm²

Bei Energiedichten um 100 mJ/cm^2 werden Bildelemente bis zu einer minimalen Breite von $1 \mu\text{m}$ gut abgebildet. Feinere Strukturen werden auch bei einer Erhöhung der Pulszahl nicht bis zum Substrat geätzt.

RD 32b:

Dieser Resist besitzt einen sehr breiten Energiedichtenbereich, in dem Ablation erfolgt.

Bei hohen Energiedichten werden auch feinste Bildelemente bis zum Substrat geätzt. Die so im Resist generierten Strukturen wurden anschließend mittels "float-off" Technik in Aluminium übertragen (Abb. 10).

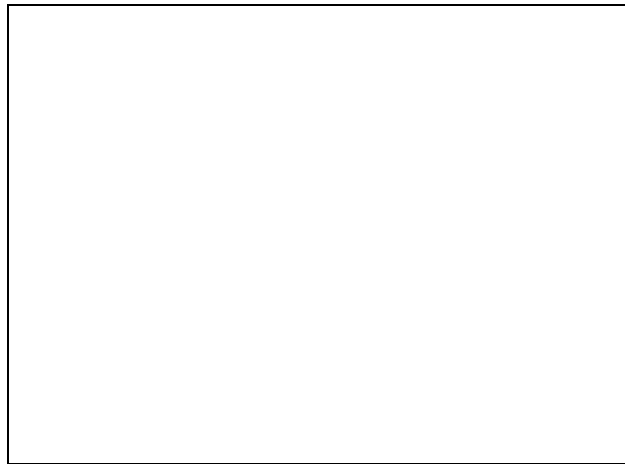


Abb. 10: $32.5 \text{ kV} / 40 \text{ Pulse}$ mit 96 mJ/cm^2

Die Grobkörnigkeit des aufgesputterten Aluminiums ist durch die lange Standzeit der Sputteranlage (Oxidation des Targets) begründet.

RD 32d:

Dieser Resist besitzt zwar ein breites Ablationsfenster ($60 - 110 \text{ mJ/cm}^2$), allerdings lassen sich damit, selbst bei einer hohen Pulszahl, keine Strukturen im Sub- μ -Bereich generieren.

5. Die Trockenentwicklung

Hierbei wird zuerst das Substrat mit der Vorstufe des Polyimides beschichtet. Nach einem Pre-Bake erfolgt anschließend die Belichtung im Ionenprojektor IPLM- α der GMe. Durch den Beschuss mit hochbeschleunigten He^+ Ionen mit einer Endenergie über 70 keV werden die N-H und die R-C Verbindungen (R-Seitenkette der betrachteten Polyimidvorstufe; Abb. 2) gecrackt. Der so losgelöste aktive, atomare Wasserstoff verbindet sich mit der ungesättigten Seitenkette. Die übrigbleibenden, nicht abgesättigten Stickstoff- und Kohlenstoffatome bilden dann einen 5er Ring und somit das vollimidisierte, hitzebeständige Polyimid. Setzt man nun diese Polymeroberfläche der DUV-Strahlung aus, so werden nun die mit Ionen penetrierten Flächen um einen Faktor 100 langsamer ablatiert als die restlichen Flächen. Damit ergibt sich nun eine Alternative zu naßchemischen Entwicklungsverfahren.

Bei der Trockenentwicklung mittels hochenergetischer Photonen hat man folgende Parameter zu beachten:

- **Ionenart, Beschleunigungsspannung:** Durch diesen Parameter wird die Endenergie der Ionen bestimmt.
- **Ionendosis:** Damit kann der Grad der Imidisierung eingestellt werden.
- **Energiedichte der DUV-Strahlung:** Sie bestimmt im wesentlichen die Ätzrate bei der Entwicklung.
- **Anzahl der eingebrachten Laserpulse:** Dieser Parameter ist hauptsächlich durch die Resistdicke und die Polymerart bestimmt.
- **Wellenlänge:** Wie bereits erwähnt, ist die zur Ablation erforderliche Wellenlänge polymerspezifisch.

Da kurz nach Beginn der Arbeit der Ionenprojektor von der Firma IMS auf 5x Verkleinerung umgebaut wurde und dadurch keine Beschleunigungsspannungen über 56 keV möglich waren, mußte auf weitere Untersuchungen der Polyimide der Firma Du Pont verzichtet werden, da bei diesen geringen Ionenenergien keine Imidisierung der Vorstufe erfolgt.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Srinivasan and V. Magne - Banton Appl. Phys. Letts. 41(b) 1982
- [2] G. M. Davis, Direct photoetching of resistmaterials using Excimer Laser, Microcircuit Engineering (1983)
- [3] R. Srinivasan, Ultraviolet laser ablation of organic polymer films; Laser Processing and Diagnostics, Springer Verlag,
- [4] S. Lazare, P. D. Hoh, J. M. Baker and R. Srinivasan: J. Amer. Chem. Soc. 106 (1984)