

**Antonio Carlos Seabra**

**Estudo de Resistes Amplificados Quimicamente e  
Sililação em Litografia por Feixe de Elétrons**

Tese apresentada à  
Escola Politécnica da USP  
para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia.

São Paulo, 1997

Antonio Carlos Seabra  
Engenheiro Eletricista, Escola Politécnica da USP, 1984.  
Mestre em Engenharia Elétrica, Escola Politécnica da USP, 1989.

## **Estudo de Resistes Amplificados Quimicamente e Sililação em Litografia por Feixe de Elétrons**

Tese apresentada à  
Escola Politécnica da USP  
para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia.

Orientador:  
Prof. Dr. Jacobus W. Swart

Coorientador:  
Prof. Dr. Patrick B. Verdonck

Área de concentração:  
Microeletrônica

São Paulo, 1997

Seabra, Antonio Carlos

Estudo de Resistes Amplificados Quimicamente e Sililação em Litografia por Feixe de Elétrons. São Paulo, 1997.

154 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Eletrônica.

1. Litografia I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Eletrônica. I I. t

Dedico esta tese:

Aos meus pais,  
Antonio e Irene.

## **Agradecimentos**

- Ao Prof. Dr. Jacobus W. Swart pela cuidadosa orientação e pelas sempre proveitosas discussões;
- Ao Prof. Dr. Patrick B. Verdonck pela cuidadosa coorientação e pelo incentivo prestado;
- Ao Prof. Dr. ir. G. Declerk do IMEC – Bélgica pelas facilidades oferecidas para a execução deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. João Antonio Zuffo, Coordenador do LSI/PEE/EPUSP pelas facilidades oferecidas para finalização deste trabalho;
- Ao pessoal do grupo de Micropatterning do IMEC – Bélgica, em especial ao físico Rik Jonckheere, pela colaboração e incentivo;
- Aos colegas e amigos do LSI/PEE/EPUSP, pelas colaborações prestadas em algum momento deste trabalho.
- A minha esposa pelo apoio e compreensão durante o decorrer deste trabalho;
- A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e involuntariamente foram omitidos.

Este trabalho contou com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## Resumo

Neste trabalho desenvolvemos três processos de litografia por feixe de elétrons. Todos os três processos empregam resiste amplificado quimicamente de tom negativo que apresenta alta resolução. O primeiro processo foi desenvolvido empregando-se métodos tradicionais de revelação líquida, aliado a técnicas estatísticas de projeto de experimentos. Inicialmente determinou-se o comportamento da sensibilidade e do contraste variando-se os parâmetros tempo do aquecimento de pós-exposição, a temperatura do aquecimento de pós-exposição, a normalidade do revelador e o tempo de revelação. Além de indicar as condições de processo nas quais atingia-se o melhor compromisso entre alto contraste e maior sensibilidade, o método empregado permitiu avaliar a estabilidade do processo face a variações indesejadas dos parâmetros. A seguir analisou-se a influência do aquecimento de pré-exposição na qualidade do processo. Determinou-se que elevando-se a temperatura desse aquecimento de 85°C para 105°C melhorava-se significativamente as características do processo. Analisou-se também a influência dos tempos de espera entre etapas do processo na qualidade final do processo. Determinou-se que o tempo decorrido entre exposição e aquecimento de pós-exposição é crucial para obter repetibilidade no processo. Com o intuito de empregar o processo desenvolvido também em máscaras ópticas, desenvolveu-se o mesmo processo utilizando-se fornos de convecção ao invés de placas quentes. Nesse desenvolvimento empregou-se uma abordagem original que permitiu reduzir significativamente o tempo de desenvolvimento do processo. Os resultados obtidos tanto no caso de processamento de lâminas quanto no caso de processamento de máscaras apresentou bons resultados, com doses de exposição sempre abaixo de  $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e contrastes da ordem de 4. O segundo processo desenvolvido utilizou um sistema tripla camada para reduzir os efeitos de proximidade e aumentar a resolução do processo. Ele se baseou no processo de revelação líquida mencionado anteriormente. Neste caso obteve-se resultados de linearidade na largura das estruturas tão bons quanto aqueles reportados em literatura para fabricação de dispositivos com largura de porta de  $0,15\mu\text{m}$ . O terceiro processo desenvolvido empregou uma etapa de sililação e de revelação em plasma para obter estruturas com dimensões mínimas de  $0,25\mu\text{m}$ . Utilizando-se essas etapas foi possível desenvolver um processo de elevada sensibilidade (dose de exposição na faixa de  $5-7\mu\text{C}/\text{cm}^2$  para energia de exposição de  $20\text{keV}$ ) e de baixa complexidade.

## Abstract

In this work, three lithographic processes were developed for electron beam lithography using a high resolution, negative tone, chemically amplified resist. The first lithographic process was based on wet development of the resist using a statistically designed set of experiments. The contrast and sensitivity of the resist were evaluated for different conditions of post-exposure bake temperature, post-exposure bake time, developer concentration and development time. As well as giving the best compromise for high contrast and better sensitivity, this approach made possible the evaluation of the stability of the process against unwanted variations in the process parameters. In a further investigation the influence of the softbake step was studied. The results show that varying the softbake temperature from 85°C to 105°C has a beneficial effect both in contrast and sensitivity. Also the influence of the waiting times were studied. It was shown that the elapsed time between exposure of the wafers and time of post-exposure bake was very important to keep the linewidth control. The same process developed for hot plates was adapted for use with convection ovens in order to use this process for mask-making. A new approach, based on thermal equivalence, was used for this development. This saved considerable amount of time in the development process. The process for wafers as well as the process for masks showed good results with working doses below 10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and contrasts higher than 4. The second process developed used a tri-layer scheme in order to achieve high resolution a low proximity effects. This tri-layer process was based on the process developed earlier and was capable of achieving 0.15  $\mu\text{m}$  resolution with a beam energy of 20keV. The third process employed the silylation process together with dry development and a negative tone chemically amplified resist to resolve 0.25  $\mu\text{m}$  structures. using this last process it was possible to get a high sensitivity (working doses in the range 5-7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  for 20keV) process with low complexity.

## Lista de símbolos

$\gamma$	contraste do resiste
linha-g	comprimento de onda de 436 nm
linha-I	comprimento de onda de 365 nm
k,k1, k2	constantes de proporcionalidade (Rayleigh)
$\lambda$	comprimento de onda
M	melamina
S	Sensibilidade do resiste
T	temperatura
t	tempo
Tg	temperatura de transição vítrea
x,y,z	coordenadas cartesianas
$\Psi$	ângulo de sililação
$\Delta$	aquecimento

## Lista de siglas e abreviaturas

B[DMA]DS	Bis(DiMetilAmino)DimetilSilana
CD	dimensão crítica
DESIRE	Diffusion Enhanced Silylated RESist
DMSDMA	DiMetilSili-DiMetilAmina
DOF	Depth of Focus
DQ	Diazonaftoquinona ou diazoquinona
DQN	Diazonaftoquinona-Novolac
DRAM	Dinamic Randon-Acess Memory
DUV	deep ultra-violet
E-beam	Electron beam
ECR	Electron Cyclotron Reactor
FTIR	Fourier Transform Infra-Red spectroscopy
HeptaMDS	HeptaMDS
HMCTS	1,1,3,3,5,5-HexaMethyl CycloTriSilazana
HMDS	HexaMetilDiSilazana
IR	Infra-Red spectroscopy
l/s	Linhas e Espaços iguais
MIE	Magnetron enhanced reactive Ion Etching
NA	Numerical Aperture
NMP	N-Metil-2-Pirrolidina
PAC	Photo Active Compound
PAG	Photo Acid Generator
PEB	Post-Exposure Bake
PMMA	Poli-Metil-Metacrilato
PRIME	Positive Resist IMage by dry Etching
PSB	Pre-Silylation Bake
PSM	Phase Shifting Masks
RBS	Rutherford Backscatering Spectroscopy
sccm	standard cubic centimeter
SEM	Scanning Electron Microscope
SOG	Spin-on-Glass
TCP	Transformer Coupled Plasma
TMAH	TetraMethylAmmoniumHydroxide
TMDS	1,1,3,3-TetraMetilDiSilazana
TMSDEA	n,n-DiEtilAmino TrimMetilSilana
TMSDMA	TriMetilSili-DiMetilAmina
ULSI	Ultra Large Scale Integration
UV	Ultra Violeta
VLSI	Very Large Scale Integration

# Sumário

**Resumo**

**"Abstract"**

**Lista de símbolos**

**Lista de siglas e abreviaturas**

<b>1. Litografia para circuitos integrados.....</b>	<b>1</b>
1.1 Requisitos Técnicos da Litografia para Circuitos Integrados.....	2
1.1.1 Dimensão Crítica e seu Controle.....	3
1.1.2 Acurácia e Tolerância de Registro .....	4
1.1.3 Perfil do Resiste .....	5
1.1.4 Defeitos .....	6
1.2 Tendências Atuais .....	7
1.3 Frentes de Pesquisa .....	8
1.3.1 Melhoria em Equipamentos de Exposição .....	9
1.3.1.1 Litografia Óptica.....	9
1.3.1.2 Litografia por Feixe de Elétrons .....	10
1.3.1.3 Litografia por Raios-X .....	18
1.3.2 Melhoria nos Resistes e Técnicas de Cobertura.....	19
1.3.2.1 Novas Formulações de Resistes.....	20
1.3.2.2 Resistes Multicamadas.....	23
1.3.2.3 Agregação Seletiva de Inibidores da Corrosão.....	24
a) Resistes Reveláveis a Seco .....	24
b) Técnicas de Imagem na Superfície.....	25
1.4 Objetivos do Trabalho.....	27
1.5 Referências Bibliográficas.....	29
<b>2. Estudo do desempenho do resiste amplificado quimicamente</b>	
<b>SAL601-ER7 em litografia por feixe de elétrons.....</b>	<b>35</b>
2.1 Procedimento Experimental .....	36
2.2 Discussão do Planejamento Experimental .....	41
2.3 Otimização das Etapas de Processamento do Resiste SAL601-ER7 .....	44
2.3.1 Ajuste das condições de peb, concentração do revelador e	
tempo de revelação .....	48

2.3.2	Ajuste da temperatura de pré-aquecimento (SB).....	59
2.3.3	Ajuste do tempo de revelação e da concentração do revelador.....	63
2.3.4	Influência dos tempos de espera.....	64
2.3.5	Substituição das Placas Quentes (Hot Plates) por Fornos (Ovens).....	69
2.4	Conclusões.....	74
2.5	Referências Bibliográficas.....	75
<b>3.</b>	<b>Desenvolvimento de um processo tripla camada empregando resiste amplificado quimicamente.....</b>	<b>80</b>
3.1	Motivação.....	80
3.2	Processo Tripla Camada empregando Resiste Negativo CMS-EX(R).....	81
3.3	Processo Tripla Camada empregando Resiste Negativo SAL601.....	83
3.4	Comparação entre os Processos empregando Resiste CMS-EX(R) e Resiste SAL601-ER7.....	90
3.5	Conclusões.....	98
3.6	Referências Bibliográficas.....	99
<b>4.</b>	<b>Desenvolvimento de um processo de sililação empregando resiste amplificado quimicamente.....</b>	<b>100</b>
4.1	Introdução.....	100
4.1.1	O Processo de Sililação em Litografia Óptica.....	103
4.1.1.1	Exposição a 436 nm (linha-g) e a 365 nm(linha-i).....	104
4.1.1.2	Exposição a 248 nm (duv).....	107
4.1.2	Sililação em Litografia por Feixe de Elétrons.....	110
4.1.3	Revelação Seca para uso com o Processo de Sililação.....	114
4.2	Procedimento Experimental.....	121
4.2.1	Preparação da Amostra.....	121
4.2.2	Aparato Experimental para Sililação/Revelação.....	122
4.2.2.1	Agentes de Sililação.....	122
4.2.2.2	Forno e Unidade de Sililação.....	125
4.2.2.3	Equipamentos de Revelação Seca.....	128
4.3	Desenvolvimento do Processo empregando Sililação.....	130
4.3.1	Caracterização do Processo de Sililação.....	130
4.3.1.1	Espectroscopia de Infra-Vermelho (IR).....	130
4.3.1.2	Retroespalhamento de Rutherford (RBS).....	133
4.3.1.3	Medidas de Espessura.....	135
4.3.1.4	Tingimento ( <i>Staining</i> ) da Seção de Corte.....	138

4.3.2	Otimização do Processo de Sililação Proposto.....	142
4.3.2.1	Determinação da Variação da Largura de Linha com o Tempo de Espera entre Exposição e PEB .....	144
4.3.2.2	Teste de Resolução Máxima do Processo .....	146
4.3.2.3	Efeito de Transbordamento das Áreas Sililadas.....	148
4.3.2.4	Processo Dupla Camada para Contornar o Efeito de Transbordamento .....	150
4.4	Conclusões .....	152
4.5	Referências Bibliográficas.....	153
<b>5</b>	<b>Conclusões e perspectivas futuras .....</b>	<b>157</b>
5.1	Conclusões sobre o Processo Litográfico de Revelação Líquida para o Resiste SAL601-ER7 .....	157
5.2	Conclusões sobre o Processo Litográfico Tripla Camada .....	158
5.3	Conclusões sobre o Processo Litográfico empregando Sililação e Resiste amplificado quimicamente.....	158
5.4	Perspectivas futuras .....	159

## **Referências bibliograficas**

# LITOGRAFIA PARA CIRCUITOS INTEGRADOS 1

## AS NECESSIDADES DE HOJE E DO FUTURO

No mundo de hoje, onde informatização é uma ferramenta essencial para inúmeras atividades humanas, há grande necessidade por circuitos eletrônicos cada vez mais complexos, capazes de desempenhar as funções mais inusitadas. À primeira vista, estes circuitos poderiam utilizar exatamente a mesma tecnologia utilizada por seus antecessores. No entanto, quanto maior o número de componentes de um CI para uma mesma tecnologia, maior a sua dissipação de potência, maior a sua área (implicando em maior número de defeitos) e maior a dificuldade de sincronização de sinais.

Além disso, as tarefas cada vez mais complexas a serem executadas exigem aumento de velocidade de resposta do circuito para que ela seja executada em tempo hábil. Para ocorrer esse aumento de velocidade deve-se reduzir as capacitâncias envolvidas tanto no chaveamento dos dispositivos eletrônicos quanto na propagação dos sinais, que novamente depende da redução nas dimensões empregadas na fabricação do circuito.

Verifica-se também na prática que quanto menor as dimensões dos dispositivos, menor o custo por função executada, como mostra a Fig. 1.1. A quantidade de dispositivos que pode ser colocada em uma certa área de silício é tão importante que os custos de fabricação são principalmente baseados na área ocupada pelo circuito. Assim, redução nas dimensões mínimas (e conseqüente avanço da tecnologia) é fundamental para tornar um produto no estado da arte viável.

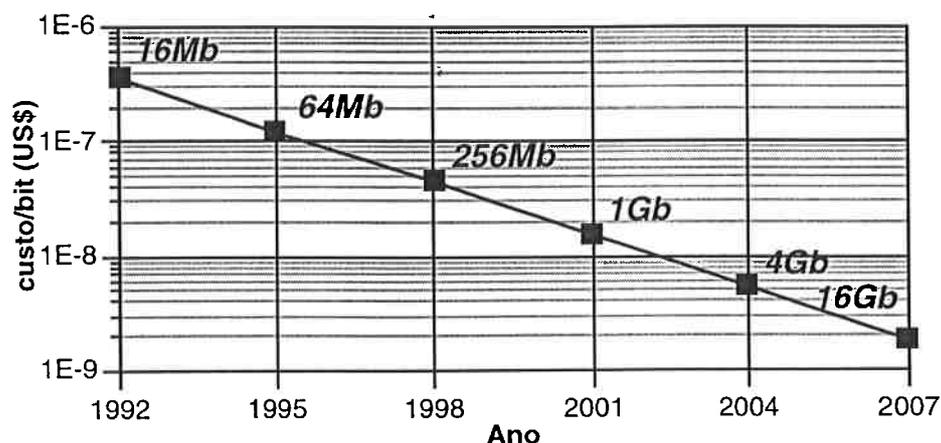


FIG. 1.1 Redução do custo por bit para memórias DRAM. (FONTE: R. BLEWER<sup>1</sup>)

Na indústria de semicondutores, 60% do tempo total para fabricação de uma lâmina (4 a 25 semanas) é destinado às etapas litográficas<sup>2</sup>. Isto ocorre porque até 20 etapas litográficas podem ser necessárias para a fabricação de circuitos CMOS. Estima-se que a litografia corresponda a cerca de 35% do custo total de fabricação de um CI<sup>3</sup>. Portanto, a seleção da etapa litográfica adequada a cada fase da produção torna-se crítica, dependendo da viabilidade técnica, de considerações econômicas e de avaliações tais como volume de produção, tempo de produção, planejamento do produto, etc.

### 1.1 Requisitos Técnicos da Litografia para Circuitos Integrados

Por surpreendente que possa parecer, resolução não é e nunca foi o fator limitante em litografia para semicondutores. Já em 1960, G. MOLLENSTEDT e R. SPEIDEL<sup>4</sup> publicaram micrografias de algumas poucas letras escritas com um microscópio de transmissão modificado apresentando linhas menores que 100 nm (Fig. 1.2a), que ainda são pelo menos três vezes menores que as linhas empregadas na produção de CIs atualmente. Mais espetacular ainda, em 1990 D. EIGLER<sup>5</sup> e colaboradores empregaram um microscópio de varredura de tunelamento para mover átomos de xenônio sobre uma superfície de níquel e formar linhas da largura de um átomo (Fig. 1.2b). No entanto, gerar um produto comercial empregando tais dimensões é muitíssimo mais complexo, e por essa razão os especialistas de hoje ainda se debatem para produzir memórias de 64Mb, com dimensões mínimas de 350 nm.

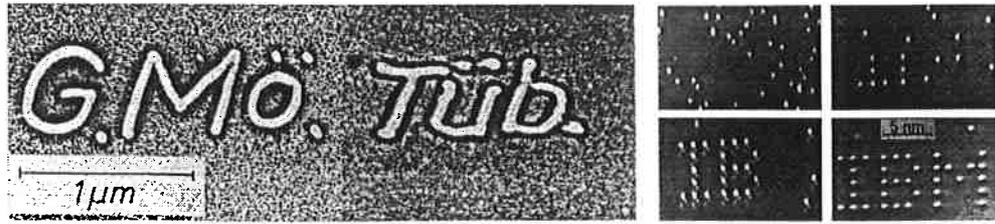


FIG. 1.2 a) Exemplo de nanolitografia datado de fevereiro de 1960. (FONTE: G. MOLLENSTEDT e R. SPEIDEL *apud* R. F. W. PEASE<sup>4</sup>); b) Átomos de xenônio alinhados artificialmente. (FONTE: D. EIGLER e E. K. SCHWEIZER<sup>5</sup>)

A real limitação do processo litográfico advém do compromisso de se associar outras características à resolução, características estas cujos valores são obtidos para uma dispersão de  $\pm 3\sigma$  e são descritas a seguir.

### 1.1.1 Dimensão Crítica e seu Controle

O termo **resolução**<sup>6</sup> é formalmente definido de acordo com o tipo de sistema litográfico empregado, mas na prática costuma-se empregar o termo **resolução do processo**<sup>7</sup> no lugar de resolução. Neste sentido, resolução significa a mínima dimensão que se pode obter de acordo com os critérios adotados no processo, ou seja, as menores dimensões que se pode obter no resiste que estejam livres de falhas indesejáveis e que tenham um perfil adequado. Assim, resolução é uma definição vaga e dependente da aplicação desejada. Por outro lado, entende-se por **dimensão crítica** (*critical dimension – CD*) a largura absoluta da menor estrutura que se deseja produzir (linha, espaço ou janela de contato). O processo litográfico escolhido deve ter melhor resolução que a dimensão crítica estipulada para fabricação do CI.

O **controle da dimensão crítica** (*CD control*) é a habilidade em manter-se a dimensão crítica dentro de limites de variação (%) especificados<sup>8</sup>, seja em várias regiões de uma lâmina ou de lâmina para lâmina, independentemente de variações de processo tais como tempo, posição no campo de exposição, condições de focalização, espessura de resiste, dose de exposição, condições de revelação, etc. O controle da dimensão crítica é um parâmetro global determinado estatisticamente que reflete a qualidade do processo litográfico como um todo. Na prática, sabe-se que alguns parâmetros têm maior influência na sua determinação e portanto faz-se uma medida parcial do controle da dimensão crítica em função da variação de algum parâmetro importante, notadamente dose de

exposição e posição focal. O valor de controle de dimensão crítica considerado suficiente para obter-se um controle de processo adequado<sup>9</sup> gira em torno de  $\pm 10\%$ , sendo que para um processo de produção maduro utilizando-se resistes de uma camada considera-se  $\pm 12\%$  como adequado enquanto para um processo de linha piloto empregando novas tecnologias este valor é de  $\pm 8\%$ .

### **1.1.2 Acurácia e Tolerância de Registro**

Uma vez escrita uma estrutura e garantindo-se o seu controle de dimensão crítica, caso seja necessário deve-se verificar a sua **acurácia de registro**<sup>10</sup>, ou seja, se o seu posicionamento absoluto sobre a superfície da lâmina coincide com o desejado. Normalmente<sup>10</sup> se necessita conhecer o posicionamento absoluto em litografia por feixe de elétrons (*e-beam registration*) mas não em litografia óptica.

Um circuito integrado é produzido camada a camada (nível a nível), sendo que o alinhamento e posicionamento de cada camada em relação a outra é de suma importância<sup>11</sup>. Logo, deve-se também atentar para o posicionamento relativo entre níveis, especificando-se uma **tolerância de registro** entre camadas (**interníveis**) (*overlay* ou *registration tolerance* – *T*). Muitas regras de projeto necessitam de uma tolerância de registro de no máximo  $\frac{1}{4}$  da dimensão crítica<sup>12</sup>. Muitas vezes, principalmente em litografia óptica, o fator mais crítico de um equipamento é a sua tolerância de registro, e não o controle de dimensão crítica<sup>13,14</sup>.

Este fato é facilmente observável considerando-se, por exemplo, o processo de escrita direta por feixe de elétrons em uma lâmina de silício submetida a uma variação de  $1^\circ\text{C}$  na sua temperatura durante a exposição. O coeficiente de expansão térmica do silício<sup>15</sup> é de  $2,33 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , o que significa que para dois pontos distantes entre si de 10 cm na superfície da lâmina, se um deles estiver posicionado exatamente onde desejado, ocorrerá um erro de registro de  $0,233 \text{ }\mu\text{m}$  no segundo ponto. Desta forma, a menor dimensão utilizável seria de  $1,16 \text{ }\mu\text{m}$  segundo as regras de projeto. Isto mostra claramente a dificuldade em manter-se uma tolerância de registro adequada para tecnologias submicrométricas.

Portanto, muitas vezes não se expõe uma lâmina globalmente, mas por partes ou por campos (*fields*) executando-se um alinhamento

localizado para cada campo exposto e melhorando portanto a tolerância de registro em toda a extensão da lâmina<sup>16</sup>.

### 1.1.3 Perfil do Resiste

Outro fator importante é o conjunto de características do material sensível que está sendo empregado (resiste). Naturalmente, é desejável que o perfil do resiste já revelado seja perpendicular à superfície da lâmina, como mostra a Fig. 1.3a. No entanto, a absorção de energia<sup>17,18</sup> no resiste durante a exposição dificilmente resulta nesse tipo de perfil pois seu coeficiente de absorção não se comporta como o desejado. Um coeficiente de absorção muito alto gera um perfil do tipo cogumelo, Fig. 1.3b, já que a maior parte da energia é absorvida na superfície (efeito pelicular) e na realidade o resiste abaixo da superfície será subexposto (note que neste exemplo assume-se um resiste que na ausência de exposição é completamente removido da superfície da lâmina – resiste negativo). Da mesma forma, um coeficiente de absorção de energia muito baixo gera um perfil do tipo triangular, Fig. 1.3c, devido a uma subexposição da superfície, considerando que esta permanece mais tempo sob ação do banho revelador.

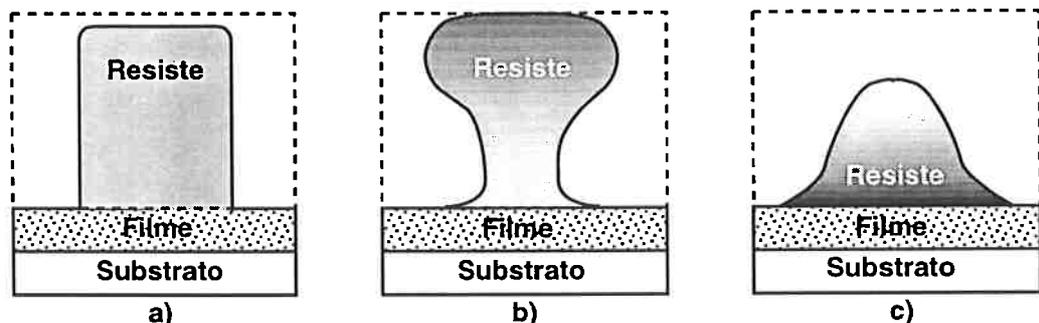


FIG. 1.3 a) Perfil ideal de resiste; b) Resiste negativo com coeficiente de absorção elevado; c) Resiste negativo com coeficiente de absorção muito baixo.

Efeitos de interação com o substrato também alteram o perfil do resiste<sup>19</sup>. Em litografia óptica é muito conhecido o fenômeno de ondas estacionárias (*standing waves*) decorrente da reflexão de luz da interface resiste/substrato propiciando o aparecimento de fenômenos de interferência construtiva e destrutiva que causam a distribuição não uniforme de energia absorvida ao longo da espessura do resiste (Fig. 1.4a). Efeito semelhante ocorre em litografia por feixe de elétrons, conhecido por efeito de proximidade (*proximity effect*), onde elétrons que atingem o substrato são

retroespalhados e expõem ou superexpõem outras regiões do resiste (Fig. 1.4b). Além disso, a existência de degraus no substrato também causa o surgimento de variações na energia absorvida pelo resiste, que por sua vez altera a largura da estrutura sendo definida sobre o degrau (Fig. 1.4c).

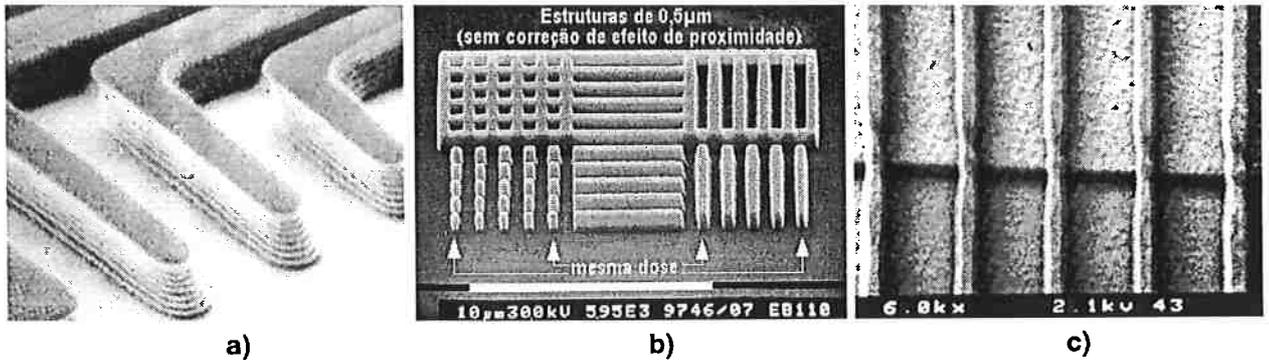


FIG. 1.4 a) Efeito de onda estacionária para uma linha, resultando no aparecimento de patamares no perfil do resiste; b) Efeito de proximidade em litografia por feixe de elétrons; c) Efeito de estreitamento da largura do resiste (*notching*) ao passar sobre um degrau.

### 1.1.4 Defeitos

Considerando-se que um circuito integrado tenha sido adequadamente fabricado do ponto de vista de processamento, deve-se considerar ainda a existência de defeitos. Defeitos podem ser classificados como defeitos puntiformes aleatórios ou defeitos não aleatórios<sup>20</sup>. Os defeitos não aleatórios estão associados ao processamento em si, tais como resolução e registro inadequados, corrosão incompleta e deposições não uniformes. São considerados defeitos puntiformes aqueles com dimensões menores que 10µm e localizados aleatoriamente. Sua origem normalmente é a contaminação por partículas provenientes da atmosfera ou dos equipamentos e materiais empregados no processamento. Um defeito capaz de inutilizar uma pastilha (*chip*) é chamado de defeito fatal (*killing defect*) e no caso de particulados é geralmente aceito que um defeito puntiforme de  $\frac{1}{3}$  do tamanho da dimensão crítica é um defeito fatal<sup>21</sup>.

Com o aumento da área das pastilhas e a aproximação das vias de interconexão, o número e o tamanho dos defeitos precisa ser diminuído. Uma vez que defeitos têm limitado o aumento no tamanho das pastilhas, a única forma de aumentar a complexidade dos circuitos é diminuindo-se a dimensão crítica. A Fig. 1.5 mostra que, por exemplo, para a produção de CI's com dimensões mínimas de 0,5 µm (como memórias de 16Mb) são

necessárias<sup>22</sup> densidades de defeitos menores que 0,1 defeito/cm<sup>2</sup>. Essa projeção indica que no ano 2004 a densidade de defeitos será medida por metro quadrado.

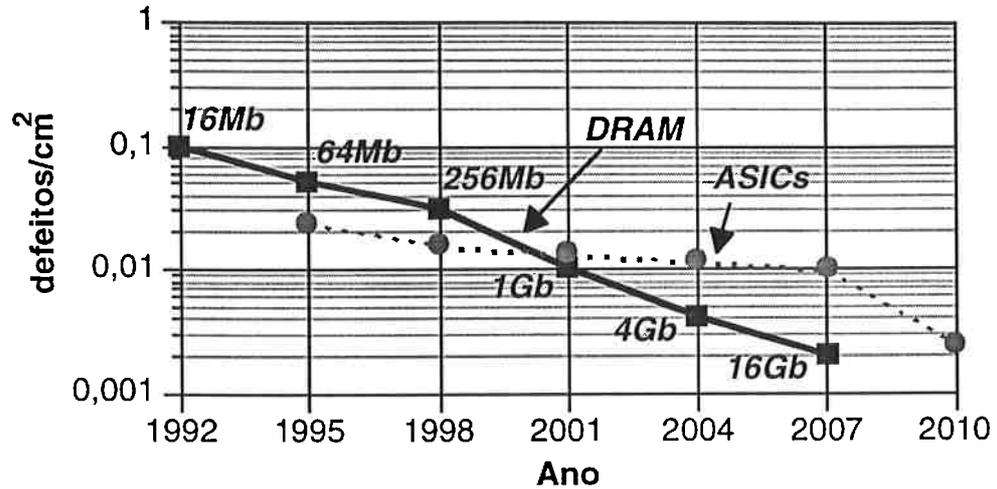


FIG. 1.5 Previsão da densidade de defeitos permitida para memórias DRAM e circuitos integrados de aplicação específica (ASICs). (FONTE: R. BLEWER<sup>1</sup>)

## 1.2 Tendências Atuais

As técnicas litográficas de maior interesse atual para a fabricação dos CIs são a litografia óptica, a litografia por feixe de elétrons e a litografia por raios X. A aplicação de cada uma dessas técnicas está intrinsecamente ligada ao volume de produção e à resolução desejada. Por exemplo, circuitos para pesquisa e desenvolvimento são de grande diversidade e fabricados em baixíssimos volumes, uma vez que o mais importante é testar novos conceitos, e portanto requerem determinado tipo de sistema litográfico que certamente não se aplica a uma fábrica preocupada em produzir um único tipo de componente em grande volume.

A litografia óptica é responsável pela maior parte da produção atual de CIs. A impressão por projeção<sup>23</sup>, sempre que os requisitos técnicos sejam satisfeitos, é em geral o método de produção mais econômico.

A litografia por feixe de elétrons sempre teve como principal atrativo a resolução, a precisão de registro e a grande profundidade de foco. Já foram definidas estruturas com 30 nm de largura em resistes convencionais<sup>4</sup>, sendo que a tolerância de registro atual é da ordem de 70 nm, suficiente para a fabricação de memórias de 64 Mb por escrita

direta<sup>24</sup>. A grande dificuldade desses sistemas é a baixa produtividade, que os torna de pouco interesse na maioria das plantas industriais.

A litografia por raios X é vista atualmente como a sucessora da litografia óptica para a produção de CIs em altos volumes de produção. A sua concepção é uma extensão da litografia óptica, apenas se reduzindo o comprimento de onda bruscamente (entre 0,5nm e 1,0nm) de forma a permitir a utilização de impressão por proximidade. Atualmente, além do alto custo de investimento em equipamentos (uma fonte synchrotron custa em torno de US\$ 30 milhões e pode suportar dez equipamentos litográficos que custam<sup>25</sup> US\$ 3 milhões cada e que por sua vez empregam máscaras com custo em torno de US\$ 10 mil a unidade) os problemas referentes à construção das máscaras precisam ser resolvidos<sup>4</sup>.

### **1.3 Frentes de Pesquisa**

As frentes de pesquisa em litografia têm atualmente um caráter de otimização muito acentuado. Isto se deve em grande parte ao investimento já realizado na área e conseqüente relutância de fabricantes em perdê-lo<sup>26</sup>. Assim, as pesquisas concentram-se sobremaneira em formas de melhorar o desempenho da litografia óptica e da litografia por feixe de elétrons. Por outro lado, a litografia por raios X que é a provável opção do futuro tem sido intensamente investigada mas sua aceitação ainda é incerta. É difícil prever quando ocorrerá uma transição de litografia óptica para de raios X, pois os problemas a se resolver tanto para o avanço da primeira quanto para a aceitação da segunda são substanciais. A experiência tem mostrado que litografia óptica pode continuar sendo a solução. Por outro lado, a evolução da tecnologia de semicondutores tem fornecido exemplos dramáticos de aceitação de novas tecnologias, como a transição de difusão em fase de vapor para implantação iônica, processamento térmico em fornos para processamento térmico rápido e corrosão em banho líquido para corrosão por plasma.

Os avanços podem ser realizados em quatro áreas distintas: tecnologia empregada, equipamentos de processo, equipamento de exposição e material de resiste. A tecnologia empregada pode em determinadas circunstâncias auxiliar o desempenho litográfico. Como exemplo cite-se o emprego de camadas de planarização que reduzem degraus ( $\pm 0,075\mu\text{m}$ ) antes da exposição e facilitam a exposição<sup>27</sup>. Esta técnica tem seu expoente

máximo na técnica de polimento mecânico químico<sup>28</sup> (*Chemical Mechanical Polishing* – CMP).

Outra forma de melhorar o processo litográfico é atuando-se nos equipamentos periféricos de processo (considerando-se um mesmo equipamento de exposição e resiste) que podem ser aperfeiçoados de forma a garantir uma maior reprodutibilidade do processo litográfico e com isso podem até melhorar a sua resolução. Um exemplo disso é a integração de estações de processamento de resistes com os equipamentos de exposição<sup>29</sup>.

No entanto, as áreas que concentram os maiores esforços na melhoria da litografia são a de equipamentos de exposição (incluindo-se as máscaras por eles utilizadas) e a dos materiais dos resistes.

### **1.3.1 Melhoria em Equipamentos de Exposição**

#### **1.3.1.1 Litografia Óptica**

Em litografia óptica, o principal objetivo é obter-se maior resolução com maior profundidade de foco. Por profundidade de foco entende-se a habilidade do sistema em manter o foco para pontos situados em diferentes posições da espessura do resiste. Se houver uma desfocalização excessiva, a energia é dispersada espacialmente e portanto o resiste não é sensibilizado adequadamente (a Nikon define<sup>30</sup> a profundidade de foco como a distância onde o contraste da imagem latente no resiste é maior que 60% da condição de pleno foco). Este problema é especialmente grave se a superfície da lâmina em processamento apresentar topografia bastante irregular, com vários degraus. As duas expressões fundamentais para o estudo desses parâmetros são<sup>31,32</sup>:

$$\text{Resolução} = \frac{k_1 \lambda}{NA} \quad (1.1)$$

$$DOF = \frac{k_2 \lambda}{(NA)^2} \quad (1.2)$$

onde DOF é a profundidade de foco (*depth of focus*),  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz utilizada,  $NA$  é a abertura numérica do sistema de lentes empregado,  $k_1$  é uma constante que depende das condições de processo, da técnica litográfica empregada e do traçado a ser exposto e  $k_2$  é uma constante que depende do sistema óptico empregado.

De acordo com essas expressões, as regras de escalamento sugerem que a resolução só pode ser melhorada às custas da profundidade de foco. Isto é o que ocorre quando se empregam aberturas numéricas  $NA$  cada vez maiores (implicando em sofisticação do sistema de lentes) ou comprimentos de onda  $\lambda$  menores (fonte de radiação modificada). A pesquisa é intensa na utilização de lasers de excímeros<sup>33,34,35,36</sup> para a obtenção de luz no ultravioleta profundo (*deep ultra violet – DUV*) como fonte de radiação. No entanto, ambas as abordagens reduzem a profundidade de foco para estruturas com dimensões da ordem da resolução do sistema óptico tal que hoje em dia sistemas de alta resolução apresentam DOF reduzidos, da ordem das variações topográficas na superfície de um circuito ULSI<sup>36</sup>. No final dos anos 80, a DOF necessária para o processo começou a limitar a resolução prática dos sistemas ópticos<sup>37</sup>. Os sistemas litográficos disponíveis atualmente<sup>38</sup> para a fabricação de dispositivos com dimensão crítica de  $0,35\ \mu\text{m}$  apresentam DOF em torno de  $1\ \mu\text{m}$ , que está no limiar do aceitável.

Do ponto de vista prático portanto, é necessária alguma artimanha para aumentar a resolução sem sacrificar a profundidade de foco. Três idéias práticas que têm atraído muita atenção são as máscaras com deslocamento de fase<sup>39,40</sup> (*phase shifting masks – PSM*), os sistemas de iluminação modificada<sup>30,41,42</sup> e a técnica de correção do efeito de proximidade óptico<sup>43</sup>.

### 1.3.1.2 Litografia por Feixe de Elétrons

A litografia por feixe de elétrons, além da alta resolução possui excelente profundidade de foco e difração desprezível<sup>44</sup>. Além disso, como elétrons são partículas carregadas eletricamente elas podem ser facilmente focalizadas e defletidas por campos magnéticos e eletrostáticos. Apesar de serem facilmente focalizados, os elétrons do feixe ao chocarem-se com o material a ser sensibilizado sofrem um processo de espalhamento que depende do peso atômico do material onde o feixe incide. No caso dos materiais silício<sup>45</sup> e arseneto de gálio, além do *espalhamento direto* (*forward scattering*) o feixe sofre *retroespalhamento* (*backscattering*), ou seja, alguns elétrons invertem o sentido de sua trajetória e retornam na direção da fonte que os originou. No caso do substrato de silício ou arseneto de gálio estar recoberto com um filme sensível (resiste), isto significa que inicialmente este filme é sensibilizado nas áreas expostas (que são levemente maiores que o

diâmetro ou área do feixe já que ocorre espalhamento direto ao longo da espessura do resiste) e que após atingirem o substrato de silício alguns elétrons retornam e re-sensibilizam o resiste em áreas que não foram expostas previamente (e que podem estar a algumas micra do ponto de incidência desses elétrons). A Fig. 1.6 mostra este fenômeno. O resultado disto é que as estruturas sensibilizadas perdem em termos de definição de borda e controle de CD e que regiões supostamente não expostas podem receber uma dose de energia da ordem de grandeza da energia das regiões intencionalmente expostas.

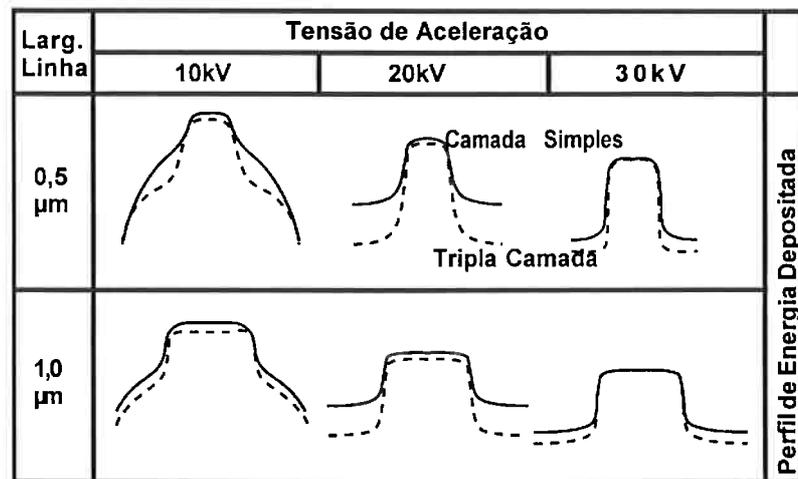


FIG. 1.6 Perfil de energia depositada ao longo da espessura do resiste para linhas de 0,5 $\mu\text{m}$  e 1,0 $\mu\text{m}$  quando se varia a tensão de aceleração. (FONTE: A. YEN ET AL.<sup>46</sup>)

Este efeito de exposição indesejada é conhecido como *efeito de proximidade (proximity effect)* e é altamente dependente da energia do feixe incidente, como mostram os perfis de energia apresentados anteriormente.

Para minimizar o impacto do efeito de proximidade sobre a dimensão e perfil das estruturas, normalmente é feito um tratamento por algoritmos matemáticos que procuram variar a dose do feixe incidente de região a região de tal forma que, considerando-se matematicamente o efeito de proximidade, as estruturas apresentem as dimensões e formatos desejados. É claro que isto requer um poder computacional elevado, mas por outro lado os cálculos são feitos de antemão e os resultados são fornecidos ao equipamento de exposição apenas quando a exposição estiver sendo realizada. É importante destacar também que os algoritmos que implementam a correção de efeito de proximidade dependem de dados ou constantes extraídas do sistema materiais/equipamento de feixe de elétrons utilizado. Assim, existe um trabalho extenso e complexo na determinação

desses parâmetros para que o algoritmo adeque-se ao processo empregado e inúmeras abordagens são encontradas em literatura com este propósito<sup>47,48,49,50</sup>.

O maior problema em litografia por feixe de elétrons é sem dúvida a lentidão de exposição. O tempo total de exposição<sup>51</sup> da lâmina inclui o tempo para carregar e descarregar lâminas, o tempo para movimentar o estágio de campo para campo de exposição, o tempo para acomodar os amplificadores de deflexão antes de cada exposição e naturalmente o tempo total de exposição propriamente dito. Este último pode ser expresso por:

$$\begin{aligned} T_{TOTALex} &= N_S \cdot T_{ex} \\ &= (nAP/d^2) \cdot (S/J_d) \end{aligned} \quad (1.3)$$

onde  $N_S$  é o número total de eventos de exposição,  $T_{ex}$  é o tempo de exposição por evento,  $n$  é o número de pastilhas (*chips*) por lâmina,  $A$  é a área total da pastilha,  $P$  é a porcentagem a ser exposta da área da pastilha,  $d$  é o diâmetro ou largura do feixe de exposição,  $S$  é a sensibilidade do resiste e  $J_d$  é a densidade de corrente do feixe. Para o caso de um feixe gaussiano, o primeiro termo entre parênteses fornece o número de unidades mínimas (*pixels*) a serem expostas e o segundo termo entre parênteses fornece o tempo de exposição por pixel. Para o caso de um feixe pré-moldado, o primeiro termo entre parênteses fornece o número de moldes (geometrias pré-definidas) a serem expostos e o segundo termo entre parênteses fornece o tempo de exposição por molde. O tempo total de escrita para uma lâmina pode ser expresso por<sup>52</sup>:

$$T = N_S \cdot (T_{ex} + T_s) + T_{oh} \quad (1.4)$$

onde  $T_s$  é o tempo de acomodação (*settling time*) do sistema de deflexão eletrostática por evento de exposição e  $T_{oh}$  é o tempo de preparação (*overhead time*) que inclui os tempos para movimentação do estágio, de evacuação, de calibração e outros.

À custa do tempo de exposição, resoluções extremamente elevadas podem ser obtidas empregando-se feixes de diâmetros pequenos<sup>24</sup> (entre 10nm e 50nm). Empregando-se o critério de Rayleigh para sistemas ópticos limitados por difração<sup>53,54</sup>, pode-se calcular a resolução e a profundidade de foco de um sistema de litografia por feixe de elétrons

empregando as mesmas expressões utilizadas para litografia óptica (exp. 1.1 e exp. 1.2), apenas assumindo-se que para um  $\theta$  pequeno,  $\text{sen } \theta \approx \theta$ , que  $k_1 \approx 0,61$  e  $k_2 = M^2/2$  para feixe de elétrons:

$$\text{Resolução} = 0,61\lambda / \theta \quad (1.5)$$

$$\text{DOF} = \lambda M^2 / 2\theta^2 \quad (1.6)$$

onde  $M$  é a magnificação do sistema,  $\theta$  é o ângulo de convergência da abertura (tamanho angular) e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos elétrons, dado por<sup>55</sup>:

$$\frac{h}{\lambda} = \sqrt{2m_0qV_0 + \frac{q^2V_0^2}{c^2}} \quad (1.7)$$

e  $h$  é a constante de Planck,  $m_0$  é a massa de repouso do elétron,  $q$  é a carga do elétron,  $c$  é a velocidade da luz e  $V_0$  é a tensão de aceleração dos elétrons em volts. Portanto:

$$\lambda = \frac{1,227}{\sqrt{V_0(1 + 0,978 \times 10^{-6} V_0)}} \text{ [nm]} \quad (1.8)$$

onde  $V_0$  é a tensão de aceleração dos elétrons em volts.

Como exemplo, se  $V_0 = 20\text{kV}$ ,  $M = 1$  e  $\theta = 0,05$  mrad, então a resolução do sistema será  $0,10\mu\text{m}$  e a profundidade de foco será  $\pm 1,7\mu\text{m}$ .

Para reduzir  $T_{ex}$  duas abordagens já estão consagradas. Aumenta-se a densidade de corrente do feixe ou aumenta-se a sensibilidade do resiste. A utilização de fontes de  $\text{LaB}_6$ <sup>56,57</sup> ou de emissão de campo<sup>24</sup> no lugar de filamentos de tungstênio proporcionam maior densidade de corrente  $J_d$  e menor aberração cromática. Observe-se que a densidade de corrente que pode ser produzida em um feixe de elétrons depende não só do brilho da fonte mas também da qualidade das lentes da coluna<sup>58</sup>, normalmente quantificada pelas aberrações (cromática e esférica) das lentes. As aberrações determinam quão rapidamente o feixe aumenta de tamanho quando se aumenta o ângulo de convergência do feixe. Logo, se as aberrações são grandes, deve-se utilizar pequenos ângulos de convergência, impossibilitando o emprego de feixes de grande diâmetro. Por outro lado, a resolução do feixe<sup>59</sup> (que pode ser verificada pelo gradiente de energia de

exposição na borda do feixe) também está intimamente associada às aberrações e à densidade de corrente, de tal forma que na prática nem sempre um feixe de grande diâmetro é possível.

A principal causa da lentidão dos sistemas de escrita por feixe de elétrons é a sua natureza serial, refletindo-se em um grande número de eventos de exposição. A diminuição do número de eventos de exposição  $N_S$  apresenta o maior ganho em termos de produtividade<sup>52</sup> por aumentar o grau de paralelismo da exposição. Por exemplo, aumentando-se o diâmetro do feixe,  $d$ , por meio de uma janela de formato pré-moldado, como um retângulo, aumenta-se a área exposta simultaneamente. Apesar disso, se memórias DRAM de 64Mbit e 256Mbit fossem fabricadas com um sistema de litografia por feixe de elétrons de ponta com  $J_d = 10 \text{ A/cm}^2$ ,  $S = 1\mu\text{C/cm}^2$ ,  $T_S = 100\text{ns}$ , e assumindo-se que o nível mais complexo para a fabricação dessas memórias (o nível de porta) exija a exposição de aproximadamente 10% da área total da pastilha ( $N_S = 3 \times 10^8$  ou  $1 \times 10^9$ ), o tempo de exposição total por pastilha seria de 50s ou 200s respectivamente, como mostra a Fig. 1.7. Por comparação, um sistema avançado de litografia óptica possui uma produção 100 vezes maior.

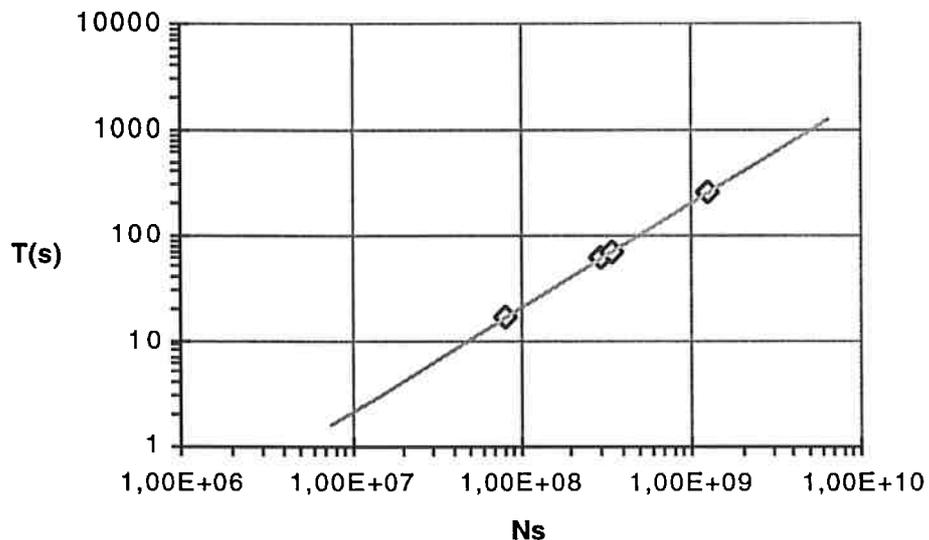


FIG. 1.7 Tempo total ( $T$ ) de exposição por pastilha  $T$  em função do número de eventos de exposição ( $N_S$ ). (FONTE: Y. NAKAYAMA ET AL.<sup>52</sup>)

A utilização de sistemas com feixes de formatos pré-moldados variáveis<sup>60</sup> operam como um conjunto de feixes de formato pré-moldado fixo sendo expostos simultaneamente e portanto aumentam o grau de paralelismo como mencionado anteriormente e mostrado na Fig. 1.8a,

embora para estruturas ULSI este ganho seja pequeno. Neste caso,  $N_S$  ainda depende do nível de integração da pastilha e aumenta rapidamente com a complexidade da mesma. Já no sistema de projeção por células<sup>52,61,62</sup>, o feixe molda-se ao formato das células por meio da inclusão de uma segunda abertura, com formatos pré-definidos como mostra a Fig. 1.8b, e assim expõe um conjunto de estruturas em uma única exposição. Neste caso o número de eventos de exposição não mais depende da complexidade da pastilha e sim da área coberta pela máscara da segunda abertura. Devido aos problemas de aberração das lentes, o limite prático para o tamanho do feixe (campo de iluminação) restringe-se a aproximadamente  $2,5 \times 10^9$  pixels<sup>63</sup>, que para uma resolução de  $0,1 \mu\text{m}$  corresponde a um campo de  $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ , insuficiente para acomodar uma pastilha inteira. Para aplicações práticas é necessário empregar-se o método de projeção por células em associação com o método de pré-moldagem do feixe, e portanto a segunda abertura deve conter mais que um tipo de formato (ou máscara).

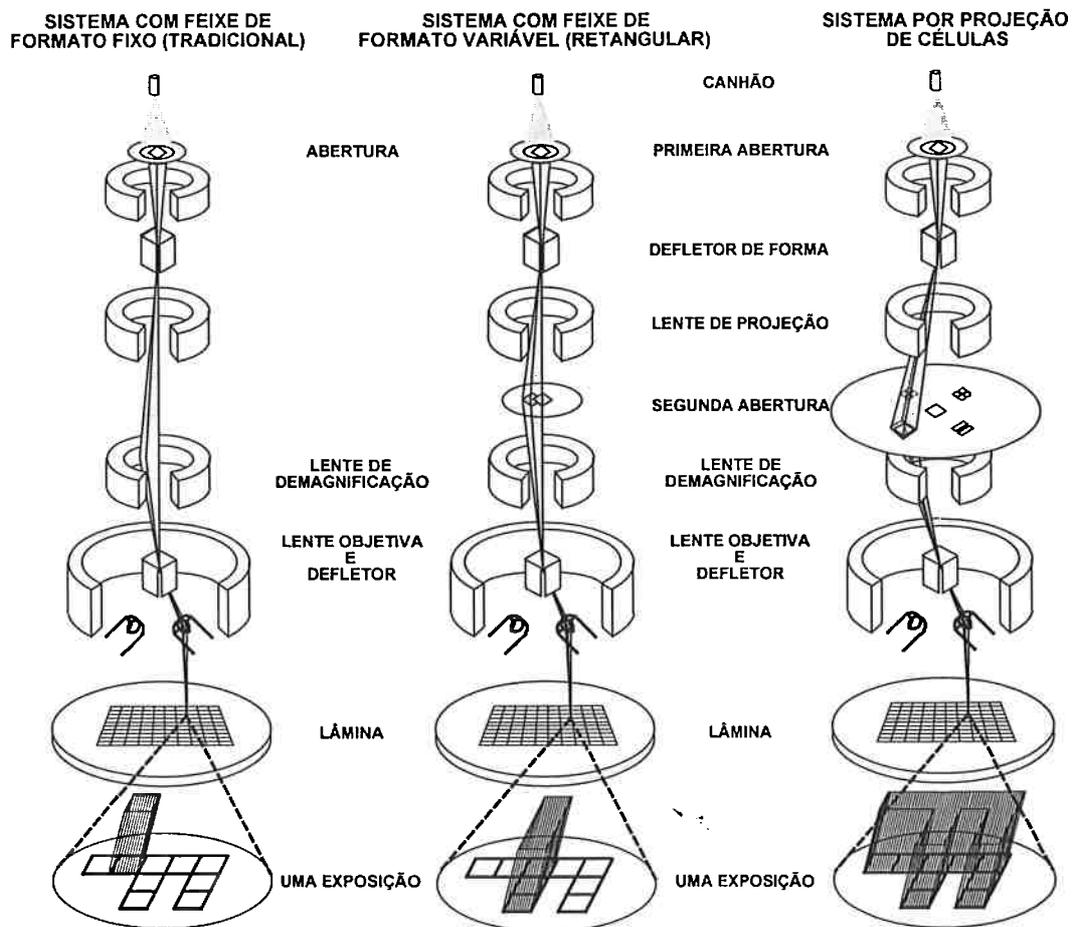


FIG. 1.8 Comparação das colunas de feixe de elétrons empregadas para a obtenção de: a) feixes de formato variável e b) feixes em forma de células. (FONTE: S. OKAZAKI<sup>36</sup>)

Com o método de projeção por células obtém-se um grau de paralelismo considerável. Pode-se empregar esquemas que procurem tornar esse processo ainda mais paralelo. Para tanto, empregam-se conceitos bastante difundidos em litografia óptica: pode-se utilizar um sistema de proximidade por passo e repetição<sup>64</sup> ( Fig. 1.9a) ou um sistema de projeção por passo e repetição<sup>63,65</sup> ( Fig. 1.9b) ou de projeção global<sup>66</sup> ( Fig. 1.9c). Assim, várias estruturas são expostas simultaneamente. Observe-se no entanto que a produção de máscaras precisas com dimensões do tamanho da lâmina é um trabalho formidável. Para isso contribuem os efeitos de proximidade pois afetam diferentemente geometrias de tamanhos diversos, obrigando a correções localizadas na máscara para estruturas acima de  $1\mu\text{m}$  e alguma forma de modulação da energia do feixe para estruturas sub-micrométricas.

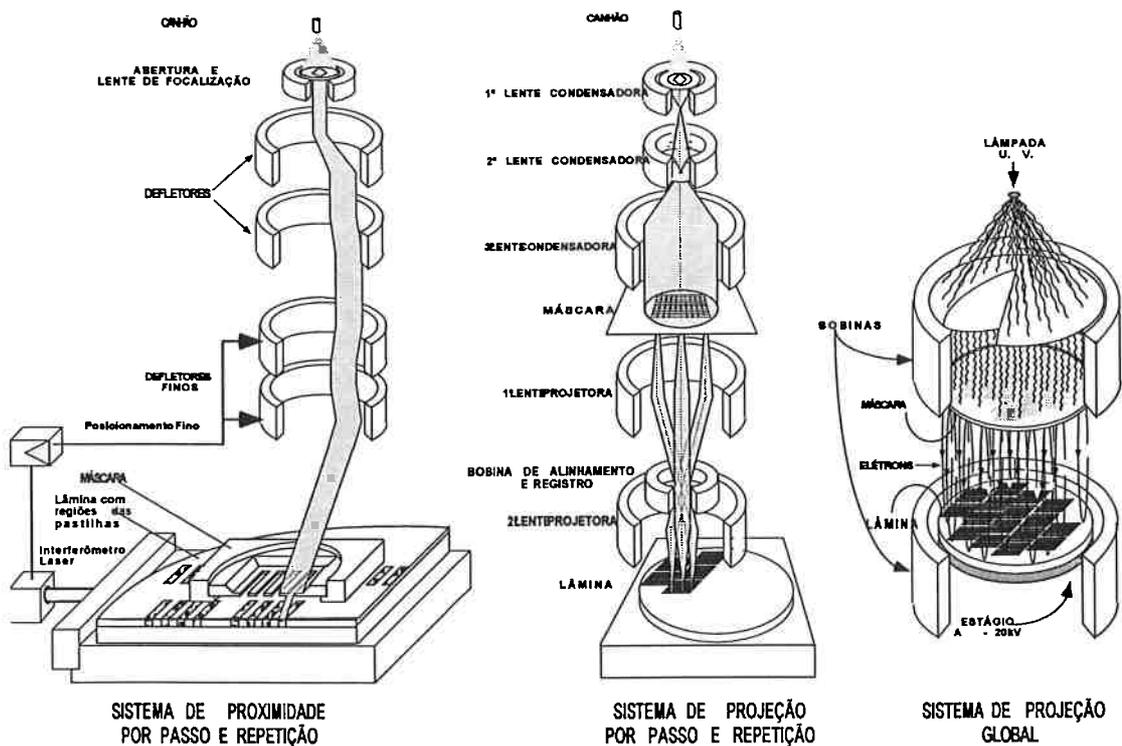


FIG. 1.9 Equipamentos de litografia por feixe de elétrons empregando paralelismo: a) sistema de proximidade por passo e repetição; b) sistema de projeção por passo e repetição; c) sistema de projeção global. (FONTES: P. NEHMIZ<sup>64</sup>, R. WARD<sup>65</sup>, J. P. SCOTT<sup>66</sup>)

Como geralmente os sistemas que empregam máscaras encontram problemas justamente na confecção destas últimas, outras formas de aumentar-se o paralelismo de exposição foram vislumbrados. A mais interessante emprega feixes múltiplos, onde cada feixe expõe uma parte diferente da mesma pastilha ou então expõe exatamente a mesma

estrutura em diferentes pastilhas da lâmina, tudo simultaneamente. Com esta abordagem elimina-se o problema da máscara e também se permite a correção de efeitos de proximidade por meio da modulação da energia do feixe. A Fig. 1.10a apresenta um desses sistemas<sup>67</sup> onde se ilumina uniformemente uma lente em forma de grade (que na realidade opera como um conjunto de pequenas lentes) e os elétrons que passam pela abertura dessas lentes são focalizados na superfície da lâmina. Assim, em cada abertura obtém-se exatamente a mesma geometria. Os principais problemas desse sistema estão associados à dificuldade em obter-se uma varredura uniforme e precisa e ao fato de que todas as pastilhas geradas têm que ser exatamente iguais, não se permitindo a criação de pastilhas diferentes dentro da lâmina. Já o sistema apresentado na Fig. 1.10b baseia-se<sup>68</sup> em um tipo de microscópio de varredura por tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope – STM*) empregando emissão de campo e na utilização de microlentes com dimensões da ordem de milímetros de tal forma que uma matriz desse conjunto STM–Microlente possa ser empregada. É muito importante observar que neste tipo de sistema é possível utilizar-se mais de um feixe por pastilha (a limitação é o tamanho físico do conjunto) já que o controle de cada feixe pode ser feito independentemente. Além disso, um dos fatores limitantes em litografia por feixe de elétrons, a aberração das lentes, é proporcional<sup>69</sup> ao tamanho das lentes e portanto a utilização de microlentes permite a obtenção de alta resolução e intensidade de corrente sem que haja aberração significativa. Com isso, pode-se concluir<sup>68</sup> que resoluções da ordem de 25 nm são perfeitamente possíveis empregando-se litografia de baixa tensão (1kV) e não é necessário fazer-se correções devido a efeitos de proximidade para estruturas de até 100 nm. A produtividade desses sistemas é de 100 a 1000 maior que a convencional. O único aspecto negativo é que empregando-se esses parâmetros, consegue-se sensibilizar uma camada de resiste de no máximo 10–20 nm de espessura e portanto se faz necessária a utilização de técnicas especiais de revelação do resiste, seja empregando-se resistes multicamadas ou então outros métodos que serão descritos adiante.

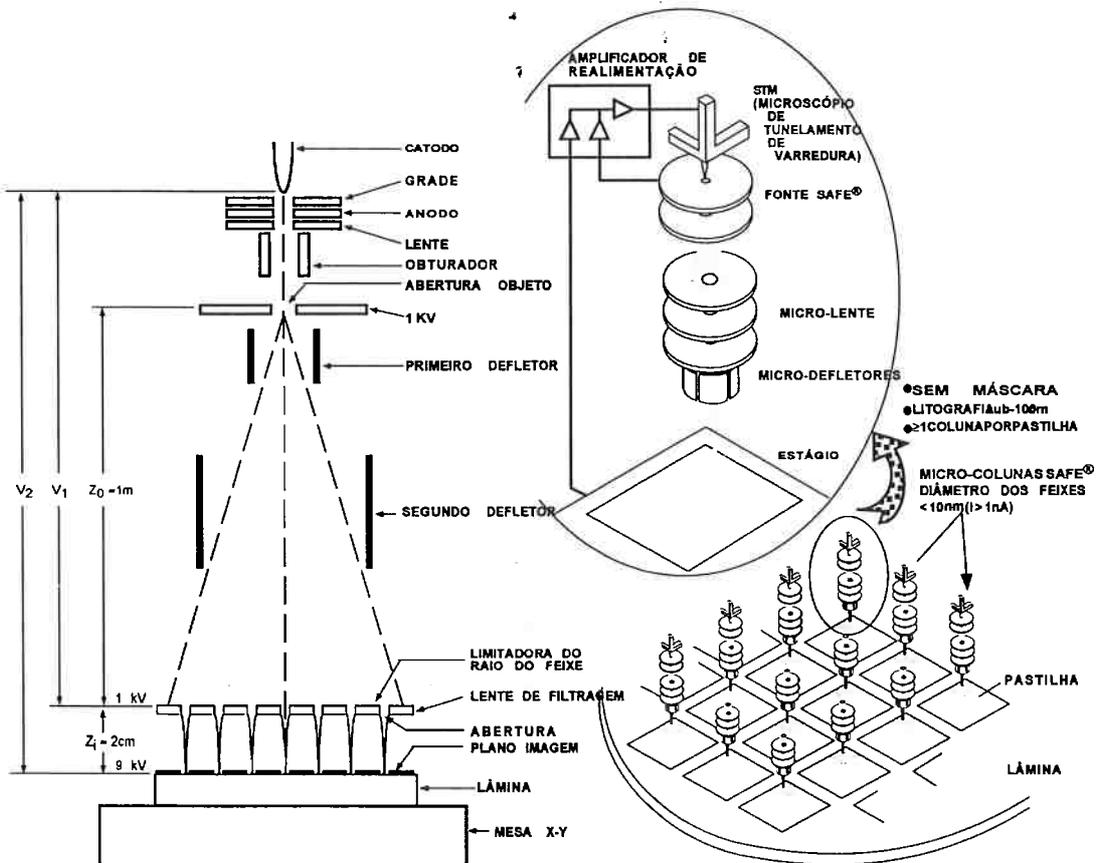


FIG. 1.10 Sistemas de múltiplos feixes (simultâneos): a) tipo olho de mosca (*fly's eye*); b) tipo STM-microlente. (FONTES: I. BRODIE<sup>67</sup> e T. CHANG<sup>68</sup>)

### 1.3.1.3 Litografia por Raios-X

Devido ao comprimento de onda utilizado (na prática em torno de 1 nm), a litografia por raios X não apresenta os problemas de difração e impressão de defeitos orgânicos encontrados em litografia óptica e assim torna-se um grande candidato a tecnologias em torno do quarto de micron<sup>70</sup>. A litografia por raios X convencional emprega um sistema por proximidade<sup>71</sup>, onde uma máscara contendo uma réplica em escala 1:1 das geometrias a serem produzidas é colocada a uma distância da ordem de 10  $\mu m$ . Produtividades equivalentes a dos sistemas ópticos convencionais são obtidas e resoluções melhores que 100 nm são possíveis<sup>4,72</sup>. Essa tecnologia já demonstrou que possui grande profundidade de foco, permite obter perfis de resistes excelentes, tem boa tolerância de processo e boa imunidade ao tipo ou topografia do substrato. Além disso, o sistema de alinhamento é tão bom quanto os melhores sistemas ópticos e a tecnologia de resistes já está disponível<sup>58</sup>. Por essas características ela é tida como provável sucessora da litografia óptica. O único entrave encontrado é que ela

baseia-se em máscaras 1:1 pois não se utiliza redução em litografia por raios X por motivos tecnológicos e portanto o grau de dificuldade de produção da máscara é extremamente elevado, principalmente se for considerado que ela deve ser isenta de defeitos e que deve ter excelentes qualidades mecânicas para não sofrer alterações com o uso repetido e com variações de temperatura<sup>33,25,36</sup>. Devido a essas características, o custo envolvido é extremamente elevado. Logo, litografia por raios X, se exequível, justifica-se apenas para altos volumes de produção<sup>73</sup>. Sugeriu-se a utilização de sistemas de projeção para litografia por raios X<sup>26,74,75,76</sup> onde se emprega óptica de reflexão (de raios X) e uma máscara reflexiva, basicamente da mesma forma que em litografia óptica. A vantagem desse sistema está na possibilidade de utilizar um fator de redução (assim a máscara não precisa ser uma cópia 1:1 das geometrias), além de empregar uma máscara reflexiva que portanto não necessita ser transparente aos raios X. Por outro lado, projetar, construir e montar os espelhos para raios X necessários nesse sistema são tarefas muito complexas até o momento<sup>77,74</sup>.

### **1.3.2 Melhoria nos Resistes e Técnicas de Cobertura**

Se a espessura dos resistes empregados pudesse ser escalada proporcionalmente à redução das dimensões laterais desses dispositivos, o sistema litográfico seria capaz de definir as geometrias necessárias. No entanto, a espessura dos resistes não é ditada apenas pela dimensão dos dispositivos que se deseja fabricar mas também por fatores de rendimento. Um problema muito sério é a densidade de furos (*pinholes*) no filme de resiste. Como mostra a Fig. 1.11, essa densidade é função da espessura do resiste e da limpeza do ambiente. Outro problema é que muitas vezes fabricam-se estruturas com relações de aspecto elevadas, como trincheiras em silício (*silicon trenches*) com 0,25  $\mu\text{m}$  de lado por 1  $\mu\text{m}$  de profundidade. Esse tipo de estrutura só pode ser fabricada empregando-se corrosão por plasma que não possui a mesma seletividade que a corrosão por banho líquido tradicional. Tipicamente, o resiste corrói a uma taxa mais elevada que o filme que se deseja corroer<sup>78</sup>. Assim, para a fabricação de dispositivos submicrométricos, levando-se em conta os problemas de prevenção de defeitos no filme de resiste, topografia e adequação à etapa de corrosão, considera-se<sup>79</sup> que a espessura total de resiste permanecerá em torno de

1  $\mu\text{m}$  mesmo para tecnologias de 0,25  $\mu\text{m}$ , permitindo-se espessuras de 0,5  $\mu\text{m}$  em casos especiais.

Outro aspecto importante é que sistemas litográficos de alta resolução empregam fontes de energia de menor densidade que portanto aumentam o tempo de exposição necessário.

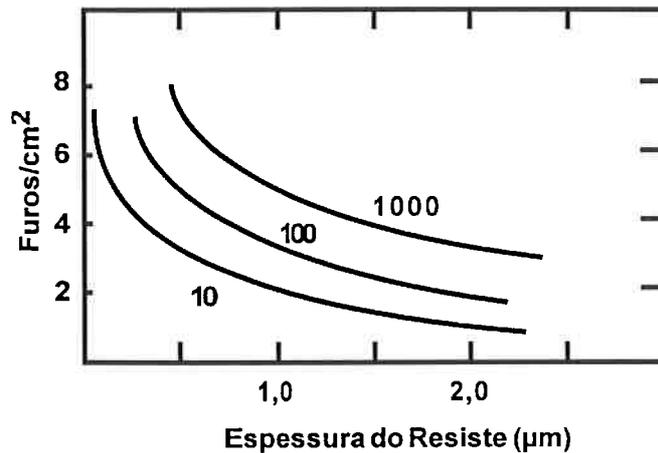


FIG. 1.11 Furos de diâmetro 0,3 $\mu\text{m}$  em resiste recobrimo lâminas de silício para três diferentes classes de sala limpa. (FONTE: W. MOREAU<sup>80</sup>)

Pode-se melhorar o desempenho dos resistes de três maneiras: otimizando-se as características do resiste por meio de novas formulações que vão de encontro às características necessárias; agregando-se *seletivamente* ao resiste um composto que funciona como inibidor da corrosão; ou espalhando-se duas camadas de resiste (resistes multicamadas – *multi-layer resists*) com propriedades distintas e que se complementam no sentido de atender às exigências de processo.

### 1.3.2.1 Novas Formulações de Resistes

Os resistes positivos baseados em um composto fotoativo da família das diazoquinonas (DQ) e uma matriz polimérica novolac (N) absorvem energia nas linhas *g*, *h* e *i*, tendo sido utilizados desde meados da década de 70. Provavelmente continuarão sendo os resistes em uso por mais alguns anos<sup>81</sup>. O princípio de operação desse sistema baseia-se na transformação do sensibilizador DQ, que após a exposição atua como eficiente solubilizador do novolac em soluções polares (bases). Esses resistes continuam sendo amplamente investigados para melhoria de suas características de contraste, tanto pelo retardamento da dissolução das

áreas não expostas como pelo aumento da dissolução das áreas expostas<sup>79</sup>. Infelizmente, os resistes DQN convencionais não são adequados às necessidades das tecnologias de 0,5  $\mu\text{m}$  ou menores, pois neste caso costuma-se empregar comprimentos de onda no ultravioleta profundo (DUV) onde as características de absorção do polímero novolac são muito elevadas (fazendo com que apenas a camada de superfície do resiste seja sensibilizada) e onde as fontes de energia disponíveis são menos densas, requerendo componentes fotoativos de grande sensibilidade<sup>82</sup>. A eficiência quântica típica<sup>83</sup> de transformação do sensibilizador DQ é da ordem de 0,2–0,3. Essa eficiência quântica, mesmo se fosse 1, resultaria em uma melhoria na sensibilidade de aproximadamente 4 vezes, o que é insuficiente face aos novos processos. Assim, independentemente de qual tecnologia venha a suceder a litografia óptica DUV quando esta tiver atingido o seu limite, novos resistes e processos serão necessários.

Muitas formulações de resistes são capazes de definir estruturas de 0,25  $\mu\text{m}$  em uma camada de 1  $\mu\text{m}$  de espessura, mas não apresentam a necessária resistência à corrosão para a efetivação dos passos de produção subseqüentes. Considera-se que uma resistência adequada à etapa de corrosão é aquela apresentada pelos resistes baseados no sistema DQN, embora estes apresentem resolução limitada nas formulações empregadas atualmente. Um exemplo característico desse problema é o PMMA (polimetilmetacrilato) que ao longo de 30 anos tem sido responsável por recordes e inovações em litografia<sup>84</sup>, sendo empregado em litografia DUV<sup>85</sup>, por feixe de elétrons<sup>84</sup>, por feixe de íons<sup>86</sup> e por raios X<sup>4</sup> devido a sua altíssima resolução mas que tem pouca utilidade prática devido a sua baixa resistência à corrosão por plasma. Assim, muitas formulações são apresentadas em literatura que apresentam apenas interesse acadêmico.

Os resistes de tom negativo convencionais, por outro lado, apresentam um problema distinto, o de inchamento<sup>83</sup> (*swelling*) das estruturas após a revelação. Este fenômeno limita sua utilização prática para dimensões em torno de 2  $\mu\text{m}$ , não sendo adequados para a litografia submicrométrica.

Para suplantarmos o problema de sensibilidade, ITO e WILLSON<sup>83</sup> propuseram a utilização de sistemas baseados em amplificação química semelhante aos sistemas de emulsão fotográfica baseados em haletos de prata. Nesse tipo de sistema, um único evento de radiação é utilizado como

catalisador de uma série de reações químicas, não sendo consumido por estas reações. Esse sistema é de grande interesse em litografia por raios X, por feixe de elétrons e DUV, principalmente porque aumenta a sensibilidade dos resistes (todos esses sistemas empregam fontes de menor energia e portanto têm problemas de produtividade) e dá a liberdade de escolher polímeros com menor coeficiente de absorção nesses comprimentos de onda (pode-se sensibilizar resistes mais espessos e obter perfis mais adequados).

Tradicionalmente os resistes positivos apresentam maior resolução que os resistes negativos devido aos mecanismos de transformação envolvidos e por isso são os resistes escolhidos em processos de alta resolução. A principal limitação dos resistes negativos é que eles baseiam-se no mecanismo de formação de cadeias, isto é, as áreas expostas fazem ligações cruzadas (*cross-links*) que tornam essas regiões insolúveis no solvente revelador<sup>83</sup>. Essa insolubilização no entanto não impede uma forte interação entre essa região e o solvente, levando ao fenômeno de inchamento (*swelling*) que resulta na distorção dos traçados obtidos. É praticamente impossível<sup>83</sup> evitar o fenômeno de inchamento em resistes que funcionam através de ligações cruzadas pois o mecanismo de insolubilização é baseado em uma diferenciação de propriedades físicas das regiões expostas e não expostas, sendo que a natureza química de ambas permanece a mesma. Assim, as mesmas forças que atuam na dissolução das áreas não expostas atuam no interior das regiões expostas. A proposta desses pesquisadores foi empregar resistes baseados no mecanismo de diferenciação de solubilidade resultante de alterações químicas e não físicas, onde a identificação de solventes que atuem apenas nas regiões não expostas, sem afetar as regiões expostas, torna-se viável. Em particular, esses sistemas têm uma característica muito elegante que é a possibilidade de revelar a imagem de forma positiva ou negativa, dependendo apenas do tipo de solvente escolhido.

A sensibilidade acentuada dos resistes do tipo amplificado quimicamente provém da regeneração do ácido responsável pela transformação química do polímero que se torna disponível para reações adicionais. Essa taxa de regeneração é altamente dependente da temperatura em que se encontra a lâmina após a exposição do resiste e encontra-se na faixa de 800 – 1200 regenerações para resistes com apelo comercial<sup>81</sup>. Embora resistes amplificados quimicamente possam ser do tipo que forma a imagem latente à temperatura ambiente ou mesmo auto-

revelável (onde a imagem latente final do resiste está presente logo após a exposição), por uma questão de reprodutibilidade do processo é preferível que a imagem latente forme-se apenas quando a lâmina é submetida a aquecimento a temperaturas na faixa de 60°C – 150°C.

O processo de amplificação química inicia-se com a conversão da molécula do gerador de ácido sensível à radiação (AG) em um ácido forte (AH) logo após a absorção de um fóton ( $h\nu$ ). Essa conversão ocorre a uma taxa elevada, que depende da eficiência quântica do AG e do fluxo da radiação incidente. Aquecendo-se o filme a uma temperatura adequada, libera-se o próton do ácido forte ( $H^+$ ) que por sua vez efetua uma reação de desproteção a uma taxa constante. Essa taxa é função da concentração de prótons  $[H^+]$ , da temperatura e mais importante, da taxa de difusão do  $H^+$  na matriz polimérica. Por sua vez, a taxa de difusão do  $H^+$  depende da temperatura e da polaridade da matriz polimérica. Na própria reação de desproteção o próton  $H^+$  é regenerado e continua disponível para reações subseqüentes, daí a natureza de amplificação do sistema. Devido à natureza química da transformação, pode-se escolher um solvente adequado que atue apenas sobre a região exposta ou sobre a região não exposta.

Outro desdobramento interessante desse trabalho é que fica clara a distinção das várias funções de um resiste. Assim, o projetista molecular pode atuar separadamente em cada componente do resiste, otimizando o AG para ter alta eficiência quântica, o ácido AH formado durante as reações para ter alto grau de catalização (alta sensibilidade) e a matriz polimérica para ter boas características de processo. Assim, é muito comum encontrarmos resistes amplificados quimicamente que são fabricados a partir de três componentes e não dois como é usual (sistema DQN)<sup>82</sup>.

### 1.3.2.2 Resistes Multicamadas

Além de modificações na formulação do resiste pode-se melhorar o desempenho do processo se forem empregados resistes de pequena espessura (abaixo de 0,5 $\mu$ m). No entanto, devido aos problemas de topografia e refletividade da lâmina, aliados ao problema de resistência à corrosão, isso é praticamente impossível. Empregando-se adequadamente uma composição de filmes de resistes pode-se atingir este objetivo. A combinação de uma camada espessa de filme para recobrir toda a lâmina e

suavizar a topografia e sobre esta camada uma camada de filme fino com as características de resolução desejadas, divide o problema e aumenta as chances de sucesso. Esse tipo de proposta é genericamente chamada de processos multicamadas de resists (*multi-layer resists* – MLR)<sup>87</sup>. Como somente a camada superior é sensibilizada, a DOF é muito menos crítica. Além disso, pode-se empregar revelação líquida tradicional já que o filme é fino. A seguir deve-se transferir a imagem formada na camada superior para a camada inferior por meio de revelação a seco (por plasma), garantindo um perfil anisotrópico para o filme.

Na prática realiza-se o processo MLR de diversas maneiras, sendo que em alguns casos ela é complicada pela introdução de uma terceira camada intermediária com a finalidade de melhor isolar as duas camadas originais de resiste seja por problemas de miscigenação entre elas, seja para ter-se uma máscara mais efetiva para a corrosão quando da transferência do traçado da camada superior para a inferior<sup>88</sup>. Embora este procedimento obtenha resultados melhores, a complexidade adicional é muito grande, podendo facilmente duplicar o número de etapas e o tempo de processamento, razão pela qual se evita a sua utilização em processos de produção, tendo no entanto boa aceitação em pesquisa.

Como o processo tripla camada é muito complexo e oneroso, tenta-se reduzir o número de etapas e solucionar os problemas do processo dupla camada (principalmente resistência à corrosão) empregando-se como camada superior um resiste que contenha acima de 7% MW de silício, que permite ao mesmo tempo a sua revelação por via tradicional úmida e a sua utilização como máscara durante a etapa de revelação seca da camada inferior. O sistema de dupla camada onde a camada superior é ao mesmo tempo sensível à radiação e resistente ao plasma é tido atualmente como a técnica mais promissora para tornar o processo multicamadas viável, pois adiciona poucas etapas e apresenta boa confiabilidade<sup>89,90</sup>.

### **1.3.2.3 Agregação Seletiva de Inibidores da Corrosão**

#### **a) Resistes Reveláveis a Seco**

Se um resiste apresentar diferença nas taxas de corrosão por plasma de áreas expostas para áreas não expostas, a própria corrosão por plasma pode ser utilizada para revelar o resiste, não necessitando assim dos

processos MLR. A idéia fundamental é incorporar compostos voláteis contendo silício ou monômeros aromáticos (ambos são corroídos lentamente em corrosão por plasma de O<sub>2</sub>) na formulação do resiste e fazer com que ocorra uma copolimerização desses compostos nas regiões expostas<sup>91</sup>. A seguir, aquecendo-se a amostra, os monômeros ou compostos de silício das regiões não expostas são volatilizados e durante a revelação a seco subsequente estas áreas são reveladas, como mostra a Fig. 1.12.

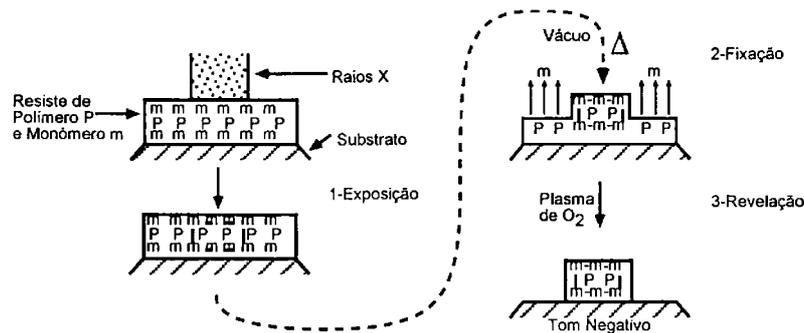


FIG. 1.12 Ilustração de um processo de litografia empregando resiste revelável a seco. (FONTE: G. TAYLOR<sup>92</sup>)

Embora de enorme potencialidade, no momento esses processos apresentam problemas devido ao afinamento excessivo (em torno de 40%) do resiste durante a revelação a seco e devido às doses de exposição extremamente elevadas normalmente empregadas<sup>93</sup>.

#### b) Técnicas de Imagem na Superfície

Pode-se também empregar técnicas de imagem na superfície<sup>79,94</sup> (*top surface imaging techniques*) para se obter alta resolução e simplicidade de processamento. Neste caso utiliza-se apenas uma camada de resiste que é exposta da forma convencional. A seguir, por meio de uma etapa adicional, incorpora-se seletivamente, *i.e.*, incorpora-se ou nas regiões expostas ou nas regiões não expostas, um composto capaz de inibir a corrosão a seco daquela região. Este composto incorpora-se idealmente apenas nos 20-30nm da superfície superior do resiste. Assim, obtém-se o desempenho de um processo dupla camada empregando-se apenas uma camada de resiste.

A etapa adicional que é capaz de inibir a corrosão a seco, é conhecida como etapa de sililação (*silylation*) pois incorpora especificamente silício, embora outros elementos tais como In<sup>95</sup> ou Ti<sup>96</sup> tenham sido

utilizados. A incorporação pode ser realizada diretamente por implantação<sup>95</sup>, por fase gasosa<sup>94,97</sup> ou por fase líquida<sup>98,99</sup>.

Sem dúvida alguma, dentre as técnicas de imagem na superfície, a mais estudada e conhecida é a técnica DESIRE (*diffusion enhanced silylated resist process*) introduzida por F. COOPMANS e B. ROLAND<sup>100</sup>. Nesta técnica, apresentada na Fig. 1.13, a lâmina é recoberta com um resiste baseado em DQN especialmente desenvolvido para corrosão a seco (Plasmask<sup>®</sup>) que pode ser exposto em linha-g, linha-i ou DUV.

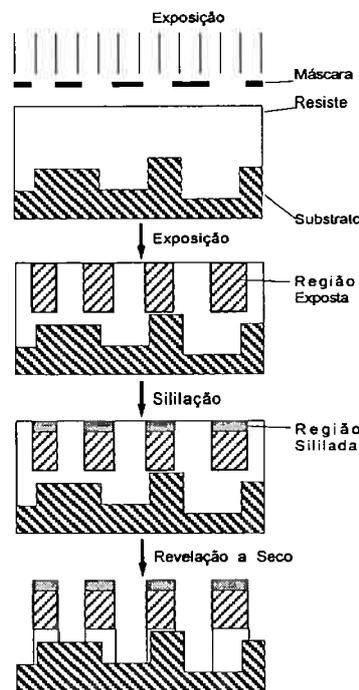


FIG. 1.13 Sequência de etapas do processo DESIRE. (FONTE: F. COOPMANS<sup>100</sup>)

Como a formação da imagem ocorre apenas na superfície do resiste, a dose de exposição é menor que a normal, aumentando a produtividade do processo. Para exposição na linha-g ou linha-i<sup>101</sup>, o composto fotoativo (*photoactive compound* – PAC) é transformado em ácido (*indene carboxylic acid* – ICA) nas regiões expostas. A seguir é feito o aquecimento de pré-sililação (*pre-silylation bake* – PSB) onde o ICA dessas regiões decompõe-se por não ser estável a temperaturas elevadas e o PAC das regiões não expostas reage com o novolac para formar um éster, resultando em ligações cruzadas PAC–novolac. Durante o aquecimento de sililação (*silylation bake* – SB) ocorre a difusão preferencial nas áreas expostas do resiste do agente de sililação (silício) que reage com os grupos hidróxi da resina novolac formando compostos de silício. Nas regiões não

expostas, a cadeia PAC–novolac funciona como eficiente barreira de difusão do agente de sililação e assim a formação de compostos de silício é muito reduzida. Após a etapa de sililação, um plasma de oxigênio encarrega-se de revelar a imagem, removendo o resiste das regiões não expostas (que não contém silício). Já nas regiões expostas, devido à presença de silício que não forma produto volátil com o oxigênio, a remoção de resiste é obstruída. Empregando-se este processo, o controle de dimensões e os problemas de DOF são reduzidos sendo que resolução e latitude de processo são aumentadas devido a combinação da técnica de imagem na superfície e revelação a seco.

#### **1.4 Objetivos do Trabalho**

Este trabalho propõe-se a contribuir com o desenvolvimento de processos litográficos para litografia por feixe de elétrons. Como discutido, litografia por feixe de elétrons encontra nichos importantes de aplicação que continuarão sendo explorados por esta técnica nos próximos anos. Em particular, a sua utilização é muito importante na confecção de máscaras (seja para litografia convencional ou raios X), na definição das linhas de interconexão em ASICs e na confecção de dispositivos exploratórios. A principal limitação em litografia por feixe de elétrons é a produtividade e para isso se deve estudar a fundo resistes que apresentem alta sensibilidade, alta resolução e resistência a plasma. Além disso, para escrita direta é extremamente importante a utilização de resistes ou técnicas capazes de aliviar os problemas de efeito de proximidade normalmente encontrados. Assim, dentro do tópico litografia por feixe de elétrons, os principais objetivos são:

- Estudar e desenvolver um processo de revelação úmida empregando resiste amplificado quimicamente com resolução submicrométrica;
- Estudar e desenvolver um processo de revelação a seco empregando resiste amplificado quimicamente e sililação com resolução submicrométrica;
- Avaliar o desempenho litográfico dos processos desenvolvidos por meio de aplicações em processos;

No *capítulo II* um resiste amplificado quimicamente de tom negativo será estudado em detalhe para a utilização em confecção de máscaras e para a escrita direta submicrométrica. Um estudo extensivo do comportamento desse resiste em função das variáveis de processo será apresentado incluindo um modelamento por metodologia de superfície de respostas<sup>102</sup>.

No *capítulo III* serão estudadas aplicações do processo desenvolvido no capítulo II na escrita direta empregando-se técnicas de tripla camada em processos submicrométricos.

No *capítulo IV* será realizado o estudo fundamental de uma técnica de sililação semelhante a DESIRE, só que aplicada a resistes amplificados quimicamente para litografia por feixe de elétrons, envolvendo a caracterização da etapa de sililação e sua comparação com a sililação em litografia óptica. Ainda neste capítulo será apresentado um processo de sililação para litografia por feixe de elétrons que será aplicado em litografia de TiW e na escrita direta de dispositivos especiais.

Por fim, conclusões gerais e sugestões para a continuidade dos trabalhos serão apresentadas no *capítulo V*.

## **1.5 Referências Bibliográficas**

1. BLEWER, R. CongressCongress. **Congress**. 1994.
2. BLAIS, P. AND MICHAELS, M. Lithography Tool Selection Strategy. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 1, p. 30.
3. ASSOCIATION, S.I. Processes of the Future. **Solid State Technology**. v.38, n.2, pp.42-6, feb 1995.
4. PEASE, R.F.W. Nanolithography and its prospects as a manufacturing technology. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B10, n.1, pp.278-85, Jan./Feb. 1992.
5. EIGLER, D.M. AND SCHWEIZER, E.K. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. **Nature**. v.344, pp.524-6, 5 april 1990.
6. VENEKLASEN, L. Electron Beam Patterning and Direct Write. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 5, p. 413.
7. VENEKLASEN, L. Electron Beam Patterning and Direct Write. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 5, p. 367.
8. BLAIS, P. AND MICHAELS, M. Lithography Tool Selection Strategy. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 1, p. 23.
9. BLAIS, P. AND MICHAELS, M. Lithography Tool Selection Strategy. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 1, p. 27.
10. VENEKLASEN, L. Electron Beam Patterning and Direct Write. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 5, p. 368.
11. WOLF, S. AND TAUBER, R.N. **Silicon Processing for the VLSI Era: Process Technology**. Lattice Press, 1987. v.1, p.473.
12. GLENDINNING, W.B. AND CERRINA, F. X-Ray Lithography. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 6, p. 445.
13. POTENZA, G. Registration accuracy in submicron devices. **Microelectronic Engineering**. ukn.
14. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.397.
15. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.400.
16. WOLF, S. AND TAUBER, R.N. **Silicon Processing for the VLSI Era: Process Technology**. Lattice Press, 1987. v.1, p.476.
17. VOLLENBROEK, F.A. *Microelectronic Lithography*. Escola Politécnica da USP, julho, 1989, p. 65.
18. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.371.
19. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.373.

20. BLAIS, P. AND MICHAELS, M. Lithography Tool Selection Strategy. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 1, p. 32.
21. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.276.
22. BURGGRAAF, P. X-Ray Lithography and Mask Technology. **Semiconductor International**. v.8, n.4, pp.92-9, Apr. 1985.
23. WOLF, S. AND TAUBER, R.N. **Silicon Processing for the VLSI Era: Process Technology**. Lattice Press, 1987. v.1, p.468.
24. HOHN, F.J. Electron Beam Lithography-Tools and Applications. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.30, n.11B, pp.3088-92, Nov. 1991.
25. POWELL, M.M. IEEE Workshop on Submicrometer Lithography. **Solid State Technology**. v.34, n.12, pp.54-5, Dec. 1991.
26. BURGGRAAF, P. AMD chief scientist outlines 'tough' lithography intricacies for the '90s. **Semiconductor International**. v.14, n.5, pp.46, Apr. 1991.
27. HORN, M.W. Antireflection Layers and Planarization for Microlithography. **Solid State Technology**. v.34, n.11, pp.57-62, Nov. 1991.
28. SINGER, P. Chemical-mechanical Polishing: A New Focus on Consumables. **Semiconductor International**. v.17, n.2, pp.48-52, Feb. 1994.
29. BURGGRAAF, P. Stepper-track Integration: Solving the Problems. **Semiconductor International**. v.15, n.9, pp.30-3, Aug. 1992.
30. BURGGRAAF, P. Illumination, Aperture Methods Give I-line 64Mb DRAM Capabilities. **Semiconductor International**. v.15, n.11, pp.30, Oct. 1992.
31. WALDO, W. Techniques and Tools for Optical Lithography. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 4, p. 273.
32. WALDO, W. Techniques and Tools for Optical Lithography. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 4, p. 248.
33. BURGGRAAF, P. Lithography's Leading Edge, Part 2: I-line and Beyond. **Semiconductor International**. pp.52-6, Mar. 1992.
34. PETERS, D.W. Examining Competitive Submicron Lithography. **Semiconductor International**. v.11, n.2, pp.96-100, Feb. 1988.
35. WORLD, S. In Pursuit of 0.35 Micron Process Technology. **Semiconductor International**. v.16, n.8, pp.184-6, July 1993.
36. OKAZAKI, S. Lithographic Technology for Future ULSIs. **Solid State Technology**. v.34, n.11, pp.77-82, Nov. 1991.
37. FUKUDA, H.; IMAI, A.; TERASAWA, T.; AND OKAZAKI, S. New Approach to Resolution Limit and Advanced Image Formation Techniques in Optical Litography. **IEEE Transactions on Electron Devices**. v.ED-38, n.1, pp.67-75, Jan. 1991.
38. CROMER, JR, E.G. Mask aligners and steppers for precision microlithography. **Solid State Technology**. v.36, n.4, pp.23-4, Apr. 1993.
39. LEVENSON, M.D.; VISWANATHAN, N.S.; AND SIMPSON, R.A. Improving Resolution in Photolithography wita a Phase-Shifting Mask. **IEEE Transactions on Electron Devices**. v.ED-29, n.12, pp.1828-36, Dec. 1982.

40. WATANABE, H. AND TODOKORO, Y. Phase-shifting lithography: Maskmaking and its application. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B11, n.6, pp.2669-74, Nov./Dec. 1993.
41. VON BÜNEAU, R.; OWEN, G.; AND PEASE, R.F.W. Depth of focus enhancements in optical lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B10, n.6, pp.3047-54, Nov./Dec. 1992.
42. KAMON, K.; MIYAMOTO, T.; MYOI, Y.; NAGATA, H.; AND TANAKA, M. Photolithography system using modified illumination. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.32, n.1-1A, pp.239-43, Jan. 1993.
43. LEVENSON, M.D. Extending Optical Lithography to the Gigabit Era. **Solid State Technology**. v.38, n.2, pp.57-66, feb 1995.
44. BLAIS, P. AND MICHAELS, M. Lithography Tool Selection Strategy. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 1, p. 16.
45. GENTILI, M.; GRELLA, L.; LUCIANI, L.; MASTROGIACOMO, L.; AND SCOPA, L. Electron beam lithography for fabrication of 0.1 $\mu$ m scale structures in thick single level resist. **Microelectronic Engineering**. v.14, pp.159-71, 1991.
46. YEN, A.; PARTLO, W.N.; MCCLEARY, R.W.; AND TIPTON, M.C. 0.25 $\mu$ m Lithography Using a Deep-UV Stepper with Annular Illumination. **Microelectronic Engineering**. v.21, pp.37-42, 1993.
47. OWEN, G. Methods for proximity effect correction in electron lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B8, n.6, pp.1889-92, Nov./Dec. 1990.
48. OTTO, O.W. AND GRIFFITH, A.K. Proximity correction on the AEBLE-150. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B, n.6, pp.443-447, Jan./Feb. 1988.
49. BOJKO, R.J. AND HUGHES, B.J. Quantitative lithographic performance of proximity correction for electron beam lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B8, n.6, pp.1909-13, Nov./Dec. 1990.
50. YAMASAKI, S.; ABE, T.; YOSHIKAWA, R.; ITOH, M.; SHIGEMITSU, F.; AND TAKIGAWA, T. Performance Evaluation of Representative Figure Method for Proximity Effect Correction. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.30, n.11B, pp.3103-7, Nov. 1991.
51. BLAIS, P. AND MICHAELS, M. Lithography Tool Selection Strategy. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 1, p. 17.
52. NAKAYAMA, Y.; OKAZAKI, S.; SAITOU, N.; AND WAKABAYASHI, H. Electron-beam cell projection lithography: A new high-throughput electron-beam direct-writing technology using a specially tailored Si aperture. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B8, n.6, pp.1836-40, Nov./Dec. 1990.
53. LIDDLE, J.A.; HUGGINS, H.A.; BERGER, S.D.; GIBSON, J.M.; WEBER, G.; KOLA, R.; AND JURGENSEN, C.W. Mask fabrication for projection electron-beam lithography incorporating the SCALPEL technique. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B9, n.6, pp.3000-4, Nov./Dec. 1991.
54. MURR, L.E. **Electron Optical Applications in Materials Science**. McGraw-Hill Book Company, 1970. p.98.
55. MURR, L.E. **Electron Optical Applications in Materials Science**. McGraw-Hill Book Company, 1970. p.6.
56. VENEKLASEN, L. Electron Beam Patterning and Direct Write. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 5, p. 428.

57. WOLF, S. AND TAUBER, R.N. **Silicon Processing for the VLSI Era: Process Technology.** Lattice Press, 1987. v.1, p.596.
58. BROERS, A.N. **VLSI Lithography.** CEI-EUROPE ELSEVIER, 1991.
59. MURR, L.E. **Electron Optical Applications in Materials Science.** McGraw-Hill Book Company, 1970. p.48.
60. VENEKLASEN, L. Electron Beam Patterning and Direct Write. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications.** Noyes Publications, 1991. Cap. 5, p. 381.
61. PFEIFFER, H.C. Variable spot shaping for electron-beam lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology.** v.15, n.3, pp.887-90, May/June 1978.
62. ITOH, H.; TODOKORO, H.; SOHDA, Y.; NAKAYAMA, Y.; AND SAITOU, N. Cell projection column for high speed electron-beam lithography system. **Journal of Vacuum Science and Technology.** v.B10, n.6, pp.2799-803, Nov./Dec. 1992.
63. BERGER, S.D.; GIBSON, J.M.; CAMARDA, R.M.; FARROW, R.C.; HUGGINS, H.A.; KRAUS, J.S.; AND LIDDLE, J.A. Projection electron-beam lithography: A new approach. **Journal of Vacuum Science and Technology.** v.B9, n.6, pp.2996-9, Nov./Dec. 1991.
64. NEHMIZ, P.; ZAPKA, W.; BEHRINGER, U.; KALLMEYER, M.; AND BOHLEN, H. Electron beam proximity printing: Complementary-mask and level-to-level overlay with high accuracy. **Journal of Vacuum Science and Technology.** v.B3, n.1, pp.136-9, Jan./Feb. 1985.
65. WARD, R.; FRANKLIN, A.R.; LEWIN, I.H.; GOULD, P.A.; AND PLUMMER, M.J. A 1:1 electron stepper. **Journal of Vacuum Science and Technology.** v.B4, n.1, pp.89-93, Jan./Feb. 1986.
66. SCOTT, J.P. Recent progress on the electron image projector. **Journal of Vacuum Science and Technology.** v.15, n.3, pp.1016-21, May/June 1978.
67. BRODIE, I.; WESTERBERG, E.R.; CRONE, D.R.; MURAY, J.J.; WILLIAMS, N.; AND GASIOREK, L. A Multiple-Electron-Beam Exposure System for High-Throughput, Direct-Write Submicrometer Lithography. **IEEE Transactions on Electron Devices.** v.ED-28, n.11, pp.1422-8, Nov. 1981.
68. CHANG, T.H.P.; KERN, D.P.; AND MURAY, L.P. Arrayed miniature electron beam columns for high throughput sub-100 nm lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology.** v.B10, n.6, pp.2743-8, Nov./Dec. 1992.
69. MURAY, L.P.; STAUFER, U.; BASSOUS, E.; KERN, D.P.; AND CHANG, T.H.P. Experimental evaluation of a scanning tunneling microscope-microlens system. **Journal of Vacuum Science and Technology.** v.B9, n.6, pp.2955-61, Nov./Dec. 1991.
70. BLAIS, P. AND MICHAELS, M. Lithography Tool Selection Strategy. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications.** Noyes Publications, 1991. Cap. 1, p. 13.
71. GLENDINNING, W.B. AND CERRINA, F. X-Ray Lithography. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications.** Noyes Publications, 1991. Cap. 6, p. 441.
72. CHU, W.; SMITH, H.I.; RISHTON, S.A.; KERN, D.P.; AND SCHATTENBURG, M.L. Fabrication of 50nm line-and-space x-ray masks in thick Au using a 50 keV electron beam system. **Journal of Vacuum Science and Technology.** v.B10, n.1, pp.118-21, Jan./Feb. 1992.
73. FLEMING, D. Prospects for x-ray lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology.** v.B10, n.6, pp.2511-5, Nov./Dec. 1992.
74. CEGLIO, N.M.; HAWRYLUK, A.M.; STEARNS, D.G.; GAINES, D.P.; ROSEN, R.S.; AND VERNON, S.P. Soft x-ray projection lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology.** v.B8, n.6, pp.1325-8, Nov./Dec. 1990.

75. BJORKHOLM, J.E.; BOKOR, J.; AND , Reduction imaging at 14 nm using multilayer-coated optics: Printing of features smaller than 0.1 $\mu$ m. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B8, n.6, pp.1509-13, Nov./Dec. 1990.
76. WHITE, D.L.; BJORKHOLM, J.E.; BOKOR, J.; EICHNER, L.; FREEMAN, R.R.; JEWELL, T.E.; MANSFIELD, W.M.; MACDOWELL, A.A.; SZETO, L.H.; TAYLOR, D.W.; TENNANT, D.M.; WASKIEWICZ, W.K.; WINDT, D.L.; AND , O.R.W.I. Soft X-Ray Projection Lithography. **Solid State Technology**. v.34, n.7, pp.37-42, July 1991.
77. DUNN, P.N. X-ray's future: A cloudy picture. **Solid State Technology**. v.37, n.6, pp.49-62, June 1994.
78. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.733.
79. MOREAU, W.M. The survival of single film resists. **ukn**. pp.1-14B, 1990.
80. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.318.
81. REICHMANIS, E. AND THOMPSON, L.F. Chemistry and process for deep-UV resists. **Microelectronic Engineering**. v.14, pp.215-26, 1991.
82. LAMOLA, A.A.; SZMANDA, C.R.; AND THACKERAY, J.W. Chemically Amplified Resists. **Solid State Technology**. v.34, n.8, pp.53-60, Aug. 1991.
83. WILLSON, C.G.; ITO, H.; FRÉCHET, J.M.J.; TESSIER, T.G.; AND HOULIHAN, F.M. Approaches to the Design of Radiation-Sensitive Polymeric Imaging Systems with Improved Sensitivity and Resolution. **Journal of The Electrochemical Society**. v.133, n.1, pp.181-7, Jan. 1986.
84. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.117.
85. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.379.
86. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.451.
87. VOLLENBROEK, F.A. AND SPIERTZ, E.J. Photoresist Systems for Microlithography. In: **Advances in Polymer Science 84**. Springer-Verlag, 1988.
88. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.597.
89. YAMASHITA, Y. AND KAZIWARA, M. Novel Si-Containing Resist, SCMR, for EB Lithography. **Journal of The Electrochemical Society**. v.137, n.10, pp.3253-7, Oct. 1990.
90. GRANGER, D.D.; MILLER, L.J.; AND LEWIS, M.M. New silicon-containing negative resists. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B6, n.1, pp.370-4, Jan./Feb. 1988.
91. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.515.
92. TAYLOR, G.N. NewNew. **Journal of The Electrochemical Society**. v.127, n.2, pp.2668, Feb. 1980.
93. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.520.
94. TAYLOR, G.N.; STILLWAGON, L.E.; AND VENKATESAN, T. Gas-Phase-Functionalized Plasma-Developed Resists: Initial Concepts and Results for Electron-Beam Exposure. **Journal of The Electrochemical Society**. v.131, n.7, pp.1658-64, July 1984.

95. LIN, B.J. Multilayer Resist Systems and Processing. **Solid State Technology**. v.26, n.5, pp.105-112, May 1983.
96. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.134.
97. COOPMANS, F. Resist Overview. **Microelectronic Engineering**. v.6, pp.369-80, 1987.
98. SHAW, J.M.; HATZAKIS, M.; BABICH, E.D.; PARASZCZAK, J.R.; WITMAN, D.F.; AND STEWART, K.J. A simplified silylation process. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B7, n.6, pp.1709-16, Nov./Dec. 1989.
99. BAIK, K.H.; VAN DEN HOVE, L.; AND ROLAND, B. A comparative study between gas and liquid phase silylation for the DESIRE process. **Microelectronic Engineering**. v.17, pp.69-74, 1992.
100. COOPMANS, F. AND ROLAND, B. DESIRE: A New Route to Submicron Optical Lithography. **Solid State Technology**. v.30, n.6, pp.93-9, June 1987.
101. OP DE BEECK, M. AND VAN DEN HOVE, L. Silylation of novolac based resists: Influence of deep-ultraviolet induced crosslinking. **jvstb**. v.10, n.2, pp.701-14, Mar./Apr. 1992.
102. BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; AND HUNTER, J.S. **Statistics for Experimenters**. John Wiley & Sons, 1978. (Probability and Mathematical Statistics).

# **ESTUDO DO DESEMPENHO DO RESISTE AMPLIFICADO QUIMICAMENTE SAL601 EM LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS**

**R**esistes baseados no conceito de amplificação química têm encontrado aplicações em litografia óptica de linha-I<sup>1</sup>, em DUV<sup>2,3</sup>, em raios X<sup>4</sup>, feixe de elétrons<sup>5,6</sup> e feixe de íons<sup>7</sup>. Apesar da alta resolução associada às técnicas de DUV, raios X e feixe de elétrons, resistes tradicionais apresentam baixa sensibilidade e baixa transparência nesses comprimentos de onda, o que motivou a procura por novos tipos de resiste.

Os resistes amplificados quimicamente surgiram como fortes candidatos pois se baseiam em formulações largamente empregadas em litografia e são compatíveis com os processos já existentes. Por se basearem em compostos bastante conhecidos e empregados em litografia por muitos anos, eles foram empregados diretamente por diversos fabricantes<sup>8,9,10,11</sup> apesar de serem extremamente novos e imaturos. O termo “amplificação química” foi cunhado<sup>12</sup> por WILLSON e ITO em 1986 quando buscavam aumentar a eficiência quântica de resistes baseando-se nos mesmos princípios empregados em emulsões fotográficas utilizando haletos de prata<sup>13</sup>. As primeiras amostras de tais resistes produzidas em escala industrial datam de 1988<sup>14,15,16</sup>.

Sendo uma classe de resistes tão recente e de imensa potencialidade, não é de se estranhar que sua caracterização ainda não foi satisfatória, motivo pelo qual ao se empregar tais resistes é importante avaliar suas características básicas tais como contraste, sensibilidade, resistência a corrosão, etc.

Por outro lado, as potencialidades de sua utilização ainda não foram totalmente exploradas e assim existe um largo campo para pesquisa.

Neste capítulo será caracterizado um resiste amplificado quimicamente empregado em litografia por feixe de elétrons. O resiste

escolhido foi o resiste negativo SAL601-ER7 da família de resistes SAL (SAL601-ER7, SAL603 e SAL605) da Shipley.

## **2.1 Procedimento Experimental**

A infra-estrutura básica disponível no IMEC<sup>17</sup> para a realização dos experimentos é descrita abaixo. Sempre que materiais ou condições especiais forem empregadas elas serão descritas no próprio experimento em questão.

Os experimentos foram desenvolvidos em uma sala limpa para litografia, classe 10, com temperatura de  $20^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $40\%\pm 1\%$ .

Utilizou-se lâminas de silício <100> com diâmetro de 125mm recobertas com óxido térmico de silício com espessura de 100nm para tornar a taxa de reaproveitamento das lâminas maior.

As lâminas sofriam um aquecimento para desidratação (*dehydration bake*) a  $150^{\circ}\text{C}$  por 30 min em um forno de convecção com controle microcomputadorizado e fluxo de nitrogênio. A seguir as lâminas sofriam impregnação em vapor (*vapour primming*) de hexametildisilazana (HMDS) em um forno de convecção a baixa pressão (250mTorr) por 20 min a  $130^{\circ}\text{C}$ .

SAL601-ER7 é um resiste sensível a feixe de elétrons de tom negativo do tipo amplificado quimicamente<sup>14,15,18,16,8,19</sup> que emprega<sup>20</sup> uma mistura de acetato 2-etoxietil (65% mw), acetato n-butil (7% mw) e xileno (7% mw) como solvente, uma mistura de novolac e melamina (19% mw) que atuam respectivamente como resina e agente de ligações cruzadas (*crosslinking agent*) e um heterociclo substitucional (<2% mw) como sensibilizador que gera o ácido catalizador. Nas condições típicas de processamento, que serão abordadas a seguir, o SAL601 apresenta um contraste de 4, uma sensibilidade de  $5\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e resolução melhor que 200nm.

Para a aplicação do resiste empregou-se um módulo de processamento integrado (*wafér track*) que permitia espalhamento do resiste (*resist spinning*) e aquecimento de pré-exposição (*soft bake*) para eliminação de solventes. Este módulo permitia a programação de velocidades e tempos de rotação, incluindo-se períodos para aceleração, num total de até quatro

passos. Com isso o espalhamento de resiste era totalmente controlado e reproduzível. Um exemplo da seqüência típica de processamento é apresentada na figura 2.1.

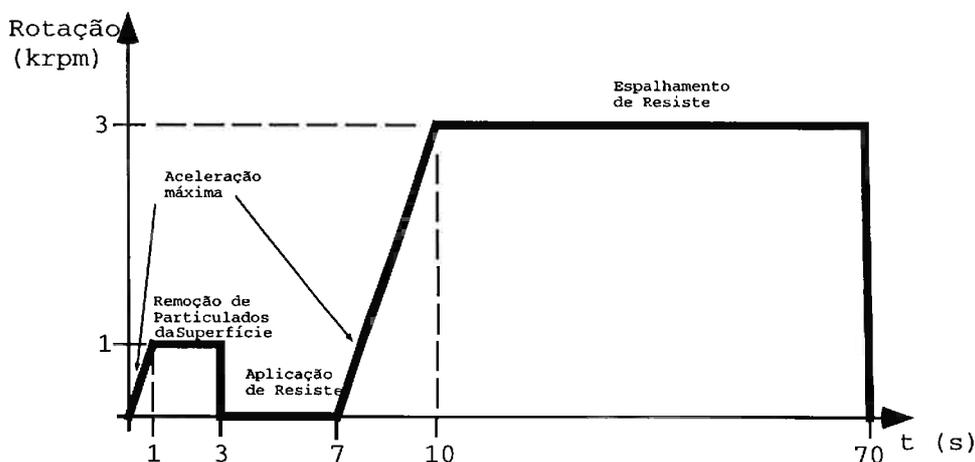


FIG. 2.1 Seqüência típica de espalhamento de resiste empregada nos experimentos.

Devido ao caráter experimental do trabalho e ao baixo volume de amostras, optava-se pela utilização de um conta gotas descartável (max. 3ml) de bico afilado para a aplicação do resiste.

O aquecimento de pré-exposição no módulo integrado era feito em placa quente com controle programável (tempo e temperatura) com precisão de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

O módulo permitia a utilização de cassetes para vinte e cinco lâminas, de tal forma que o processamento era idêntico para todas elas no que concerne ao intervalo de tempo entre operações, garantindo boa reprodutibilidade. A medida de espessura do resiste normalmente era feita após o aquecimento de pré-exposição.

A exposição era efetuada em um equipamento Cambridge EBMF 10.5. Esse equipamento permite o processamento de 10 substratos (lâminas ou máscaras) por vez, aceitando lâminas ou pedaços de lâminas de até 125mm. A tabela 2.1 apresenta as principais características do sistema.

**TABELA 2.1 Principais especificações técnicas do sistema de litografia por feixe de elétrons Cambridge EBMF 10.5.**

<b>Cambridge Instruments EBMF10.5</b>			
Tipo de Equipamento	<b>Feixe Gaussiano com Varredura Vetorial</b>		
Tipo de fonte	<b>Hexaboreto de Lantânio - LaB<sub>6</sub></b>		
Frequência de operação	<b>1 kHz a 10MHz</b>		
Tensão de aceleração	<b>10 kV - 20kV – 40kV</b>		
Densidade máxima de corrente	<b>10 – 200 A/cm<sup>2</sup></b>		
Faixa admissível de sensibilidade dos resistes	<b>0,1 – 200 <math>\mu</math>C/cm<sup>2</sup></b>		
Diâmetro do feixe	<b>70nm @ 20kV</b>		
Campo de exposição (mm <sup>2</sup> )	3,2768	1,6384	0,8192
Pixel( $\mu$ m)	0,1	0,05	0,025
Dimensão mínima ( $\mu$ m)	0,4	0,2	0,1
Acurácia do tamanho de campo ( $\mu$ m)	0,2	0,15	0,12
Acurácia de registro ( $\mu$ m)	0,2	0,15	0,12

Tipicamente um conjunto de lâminas é carregado para exposição no início do dia de trabalho ou ao final deste. Em alguns casos a exposição ocorre nos fins de semana.

A figura 2.2 apresenta o conjunto de estruturas normalmente expostas para a avaliação do processo. Essas estruturas consistiam basicamente de conjuntos de linhas de 5 $\mu$ m até 0,3 $\mu$ m, de estruturas contendo linhas, janelas e pilares com estas mesmas dimensões e um quadrado de 200 $\mu$ m de lado para medir-se a espessura. Todas essas estruturas eram repetidas em uma matriz de 8  $\times$  2 onde se variava a dose de exposição para que a 9<sup>a</sup> dose fosse a dose de trabalho esperada e as outras doses tivessem tipicamente uma variação incremental ou decremental de 5% por passo.

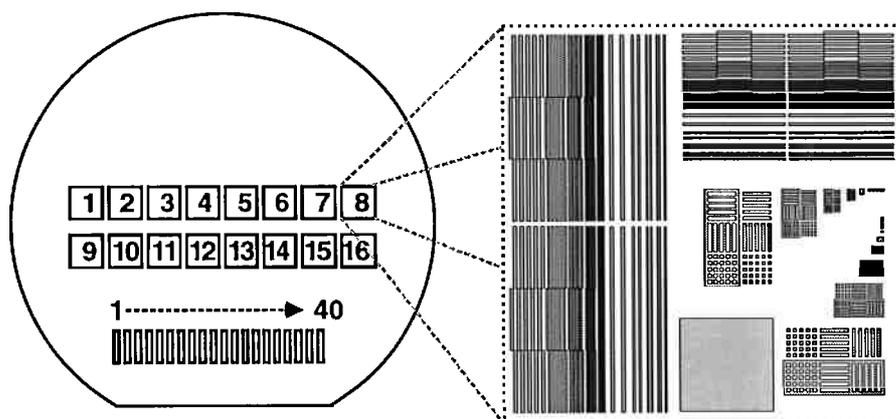


FIG. 2.2 a) Conjunto de estruturas sobre a lâmina; b) Detalhe do conjunto de estruturas mais utilizadas.

Além dessas estruturas, uma seqüência de 40 tiras com  $100\mu\text{m}$  de comprimento e  $30\mu\text{m}$  de largura equiespaçadas de  $30\mu\text{m}$  era empregada para o levantamento da curva de contraste dos resistes. Para isso, a cada uma das 40 tiras era atribuída uma dose diferente. A diferença entre as doses de duas tiras adjacentes era tipicamente de  $0,125\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ou  $0,25\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . As doses inicial e final eram fixadas de acordo com a melhor dose de trabalho esperada.

Após a exposição, as lâminas eram retiradas do sistema, mantendo-se sempre um controle dos horários de exposição e de retirada de cada lâmina. A seguir, decorrido um intervalo de tempo definido (normalmente 1 hora), as lâminas eram aquecidas (*postexposure bake*) no módulo de processamento integrado (*wafer track*) para que a reação de ativação química (como descrito nas exp. 1.10 e exp. 1.11) se realizasse.

Logo a seguir (dentro de um intervalo de 5 minutos) as lâminas eram reveladas uma a uma. O procedimento de revelação incluía a preparação do revelador (normalmente fornecido na forma concentrada), a agitação manual moderada da lâmina no banho revelador e a verificação do tempo de revelação. Logo após a revelação a lâmina era mergulhada em um becker com água DI por dez segundos e a seguir rapidamente transferida para água DI corrente ( $14\text{ M}\Omega$ ) e aí mantida até que a resistividade da água retornasse a pelo menos  $10\text{ M}\Omega$ . Depois de seca em jato de nitrogênio a lâmina era novamente armazenada no cassete. Este procedimento era repetido para cada lâmina.

Passava-se então à fase de inspeção das lâminas que começava por uma inspeção visual em microscópio óptico das linhas e espaços,

relacionadas com a escada de doses. Essa inspeção visual permitia avaliar se a dose de exposição estava correta, se não houve problemas de descolamento de resiste e mesmo se a resolução do processo estava adequada (este último item era feito por comparação com resultados de processamentos anteriores que incluíam avaliação óptica e por SEM). Em seguida as lâminas saíam da sala litográfica e eram caracterizadas em um perfilômetro Dektak 3030 (resolução vertical: 0,1nm) para determinar a espessura remanescente tanto na escada de doses quanto em estruturas quadradas de grande área ( $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ ) que estavam presentes nas 16 doses. Algumas vezes as lâminas também eram caracterizadas com um microscópio LEITZ-ERGOPLAN equipado com interferômetro de luz branca e o sistema de medida de espessura LEITZ-MPVSP (resolução 1nm) empregando índice de refração de 1,64 e medindo-se as estruturas de grande área descritas acima. Um exemplo dos resultados do levantamento perfilométrico é mostrado na fig. 2.3 abaixo.

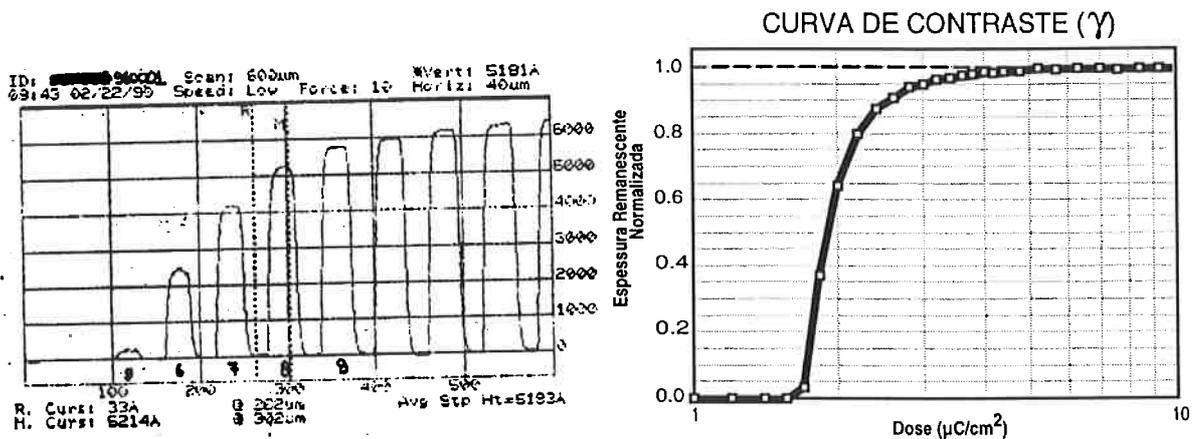


FIG. 2.3 Exemplo dos resultados obtidos por perfilometria. a) perfil típico obtido da varredura da escada de doses; b) curva de contraste obtida a partir dos dados apresentados em a).

Nos casos onde as condições de processo apresentavam bons resultados, inspecionava-se as lâminas em microscópio eletrônico de varredura (SEM) (Jeol T330 ou Philips SEM505) para observação do perfil resultante. Para isso, a lâmina era quebrada em um tamanho conveniente e uma clivagem era feita de tal forma que as linhas longas apresentadas na figura 2.2 fossem inspecionadas na sua seção transversal. A seguir as amostras eram recobertas com uma camada de ouro (estimada entre 5nm e 10nm) em uma evaporadora Edwards modelo S150B. Um exemplo dos resultados obtidos é apresentado na figura 2.4.

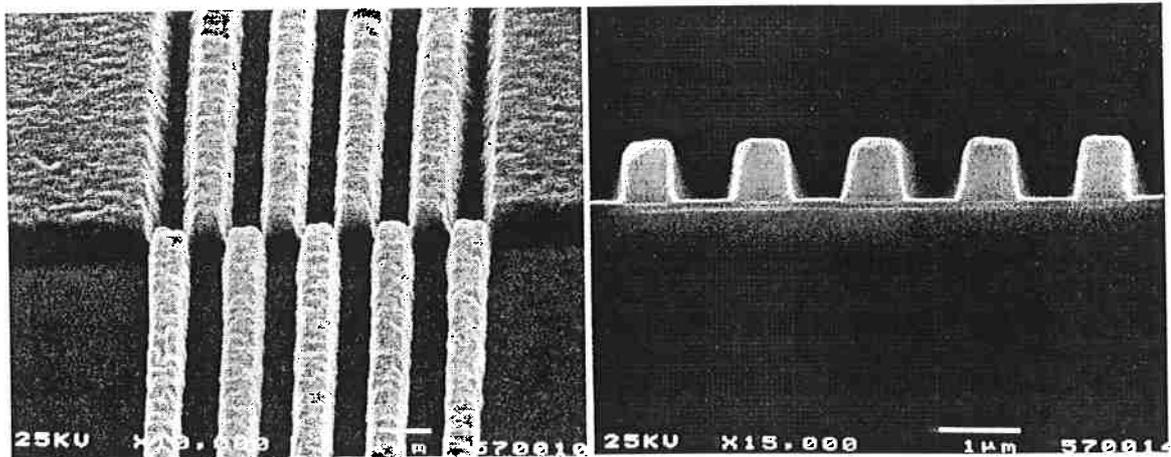


FIG. 2.4 a) Foto SEM típica de linhas e espaços de  $0,7\mu\text{m}$  com inclinação de  $70^\circ$ ; b) Foto SEM típica de secção transversal de linhas e espaços de  $0,7\mu\text{m}$  onde a inclinação é de  $90^\circ$  e as linhas estão perfeitamente paralelas ao ângulo de visão. Fotos tiradas em microscópio Jeol T330, tensão de aceleração de 25kV, distância de trabalho de aproximadamente 12mm e amostra recoberta com ouro.

Outros procedimentos ou tipos de inspeção foram realizados em casos específicos e serão descritos conforme necessário.

## **2.2 Discussão do Planejamento Experimental**

Nosso grupo não possuía experiência prévia com resistes amplificados quimicamente, motivo pelo qual optou-se por realizar experimentos que pelo menos reproduzissem condições e resultados existentes em literatura. Uma vez realizada esta etapa inicial, desenvolveu-se um novo processo levando-se em conta as necessidades específicas e as peculiaridades do aparato experimental disponível.

Devido à complexidade do processo e ao custo envolvido, em primeira instância métodos de análise não destrutivos devem ser empregados. Métodos de caracterização óptica são pouco eficientes em litografia submicrométrica por não apresentarem resolução adequada. Contraste e sensibilidade são duas das propriedades mais importantes de um resiste. Elas dependem não só das propriedades dos resistes mas também das condições de processamento e do desempenho do sistema litográfico.

Diferentemente de um elétron resiste negativo convencional, onde a exposição causa uma transição entre solubilização e completa insolubilização (como é o caso do CMS), o resiste SAL601 comporta-se em termos de características de revelação como um resiste positivo onde a

exposição induz uma modificação no grau de solubilização durante a revelação<sup>35</sup>. Curvas de contraste, embora uma medida das propriedades de corpo e não das propriedades submicrométricas, são freqüentemente utilizadas para fornecerem o contraste e a sensibilidade de um resiste e podem ser correlacionadas com a qualidade das imagens submicrométricas se forem empregadas corretamente.

Em particular, um grupo da Shipley liderado por TAKAHASHI<sup>19</sup> desenvolveu um trabalho para resistes amplificados quimicamente de tom negativo, e que portanto tem aplicação direta para o resiste SAL601, onde o objetivo principal era identificar entre quatro métodos de determinação de contraste qual era o mais representativo do que ocorria em termos de qualidade de imagem para resistes negativos avançados. Normalmente, o contraste de um resiste é obtido a partir da inclinação da reta que intercepta a curva espessura de resiste remanescente  $\times$   $\log(\text{dose})$  em dois pontos<sup>36</sup>. O problema é definir quais os dois pontos por onde essa reta deve passar. Por exemplo, para um elétron resiste negativo, normalmente define-se esses dois pontos como o último ponto onde a espessura é zero e o ponto onde a espessura é 50% da espessura total remanescente. Esse estudo avaliou quatro maneiras aceitáveis pelas quais pode-se avaliar o contraste e que estão apresentadas na figura 2.5 : contraste (0 – 50%) (fig. 2.5a), contraste (tangente a 50%) (fig. 2.5b), contraste (50% – 90%) (fig. 2.5c) e contraste (0 – 90%) (fig. 2.5d).

A comparação entre cada uma dessas metodologias e as seções transversais de linhas de 0,2 $\mu\text{m}$  e espaços de 0,5 $\mu\text{m}$  indicou que a melhor forma de se determinar o contraste é empregando os pontos 0% e 90%. A razão para a melhor correlação entre essa metodologia e a qualidade das imagens submicrométricas é que em elétron resistes negativos a imagem é diretamente dependente do ataque do revelador à superfície do resiste, sendo que este ataque, por sua vez, é dependente do grau de ligações cruzadas realizadas no resiste, ou seja, da dose de energia empregada. A dose empregada para o processamento do resiste, chamada de **dose de exposição de trabalho** (*working dose* ou *useful dose*), costuma situar-se<sup>16,15</sup> em torno de 90%, o que justifica a escolha desse ponto como um dos pontos para obtenção do contraste. Sabe-se que em litografia por feixe de elétrons a qualidade da imagem resultante também é dependente dos elétrons retroespalhados do substrato (que dá origem ao efeito de proximidade) e que na verdade criam uma dose de fundo para as regiões não

expostas (onde a espessura remanescente é de 0%). Portanto, este efeito faz com que o ponto de 0% distancie-se do ponto de 90% quanto maior for o efeito de proximidade (o que se traduziria em um menor contraste). Assim, o valor de contraste empregando os pontos de 0% e 90% considera ao mesmo tempo a dose de trabalho e os efeitos de proximidade, tornando-se uma medida de contraste relacionada ao desempenho submicrométrico. Portanto, todas as medidas de contraste neste trabalho são medidas de 0-90%.

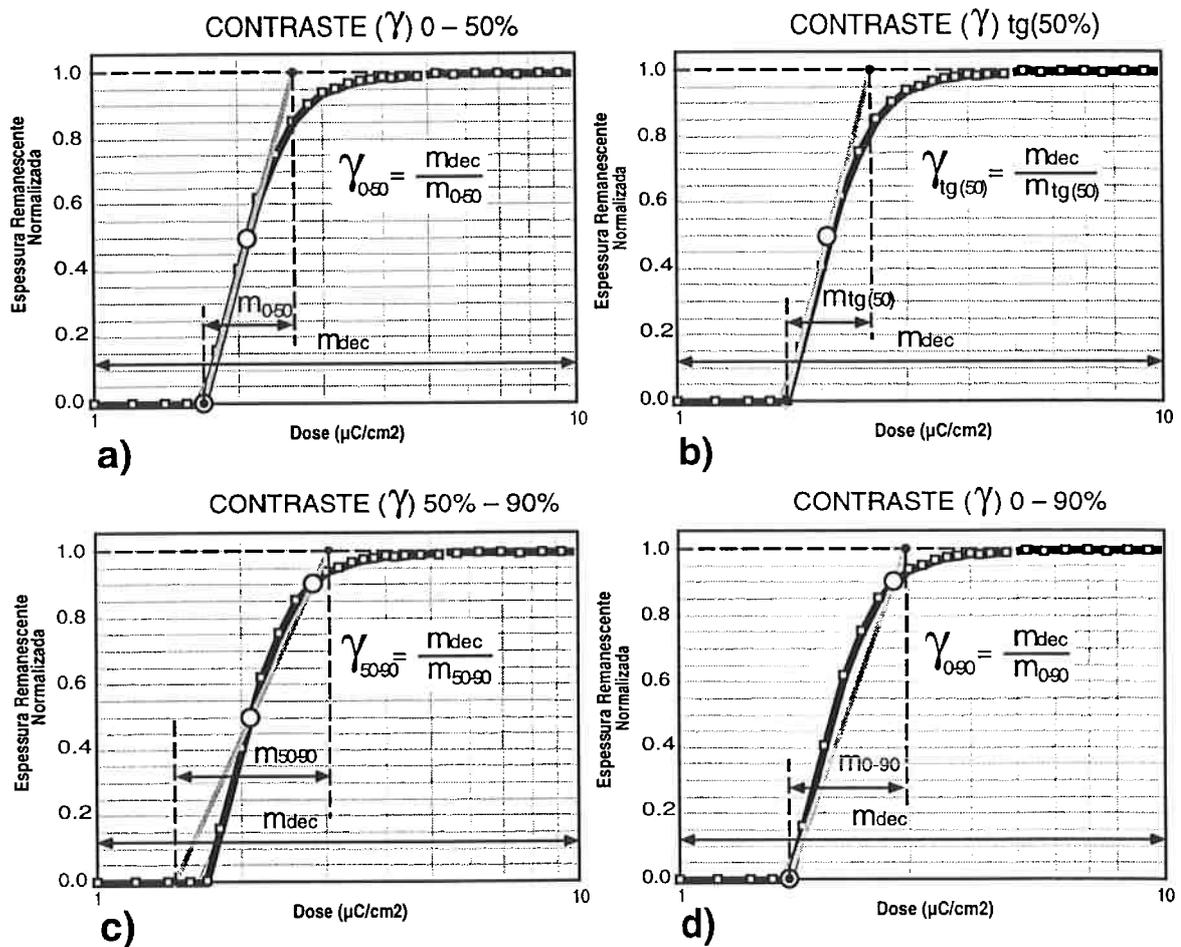


FIG. 2.5 Curvas de contraste e expressões para determinação do contraste  $\gamma$  de acordo com a definição aplicada: a) 0 – 50%; b) tg(50%); c) 50% – 90%; d) 0% – 90%.

A sensibilidade, por sua vez, é obtida através das mesmas curvas de contraste, determinando-se o valor de exposição para o qual resta apenas metade (0,5) da espessura inicial de resiste. Neste trabalho este será o critério adotado.

### 2.3 Otimização das Etapas de Processamento do Resiste SAL601-ER7

Para esta otimização partiu-se de estudos anteriores apresentados em literatura<sup>15,18,8</sup>. Para uma mesma espessura de resiste e mesmas condições de exposição (energia e densidade de corrente do feixe, campo de exposição) sabe-se que os parâmetros que influenciam em primeira ordem o contraste e sensibilidade do resiste são aqueles apresentados na tabela 2.2.

**TABELA 2.2 Principais parâmetros que influenciam na variação do contraste e da sensibilidade de resistes amplificados quimicamente.**

Variável	Sigla	Faixa de Valores
Tempo de Armazenamento	$t_a$	1 a 24 semanas
Intervalo entre espalhamento e aquecimento de pré-exposição	$t_0$	5 a 30 segundos
Temperatura de aquecimento de pré-exposição	SB-T	60°C a 120°C
Tempo de aquecimento de pré-exposição	SB-t	1 a 5 minutos
Intervalo a pressão atmosférica entre aquecimento de pré-exposição e carregamento para exposição	$t_{1a}$	30 minutos a 4 horas
Intervalo em vácuo entre carregamento e exposição	$t_{1b}$	30 minutos a 12 horas
Intervalo em vácuo entre exposição e descarregamento	$t_{2a}$	30 minutos a 12 horas
Intervalo a pressão atmosférica entre descarregamento e aquecimento de pós-exposição	$t_{2b}$	5 minutos a 2 horas
Temperatura de aquecimento de pós-exposição	PEB-T	90°C a 130°C
Tempo de aquecimento de pós-exposição	PEB-t	1 a 5 minutos
Intervalo entre aquecimento de pós-exposição e revelação	$t_3$	5 minutos a 1 hora
Tipo de revelador	DEV	MF312, MF314, MF319, MF322, MF622
Normalidade do revelador	DEV-N	0.22N a 0.38N
Temperatura de revelação	DEV-T	18°C a 25°C
Tempo de revelação	DEV-t	1 a 10 minutos

Cada um dos parâmetros acima listados têm uma importância fundamental no processo litográfico de resistes amplificados quimicamente (AQ). Porém, nem todas elas são igualmente importantes para todos os resistes AQ. Abaixo discute-se a importância desses parâmetros para os resistes SAL.

O tempo de armazenamento ( $t_A$ ), segundo estudo de LIU *et al.*<sup>8</sup>, tem uma influência na variação de sensibilidade de 12% e 72% se guardado na condição de líquido ou filme fino respectivamente quando submetido a uma atmosfera a 50°C. Portanto, esse estudo recomenda guardar o resiste na forma de líquido e somente espalhá-lo sobre a lâmina um pouco antes de iniciar o processamento.

O intervalo entre espalhamento e aquecimento de pré-exposição ( $t_0$ ), torna-se de segunda importância uma vez que a temperatura ambiente é muito menor que a temperatura de aquecimento típica e que ele é extremamente controlado (é o tempo que o módulo integrado leva para transportar, automaticamente, a lâmina do estágio de espalhamento à placa quente). No caso do módulo integrado empregado neste trabalho esse tempo era sempre de 5 segundos.

No caso do tipo de resiste empregado neste Capítulo, a etapa de aquecimento pré-exposição (SB) é extremamente importante pois ela responde pela quantidade de solvente remanescente no filme e pelo alívio de tensões ("stress") existentes nesse filme devido à etapa de cobertura. A quantidade residual de solvente interfere no desempenho litográfico do resiste e tensões no filme podem levar a um comportamento errático durante a revelação (incluindo falta de aderência). Assim, deve-se analisar esse parâmetro com cuidado tanto quanto à temperatura (SB-T) quanto ao tempo de aquecimento de pré-exposição (SB-t). Considerando-se a literatura disponível, a família de resistes SAL não apresenta problemas ligados a tensão no filme e portanto a principal variável a ser analisada é a quantidade de solvente residual no filme. No entanto, é importante observar que um ciclo SB inadequado só pode ser constatado após a etapa de revelação e inspeção. Conseqüentemente para determiná-lo corretamente é necessário que os ciclos de exposição, aquecimento pós-exposição (PEB) e revelação já estejam em certo grau otimizados<sup>37</sup>.

O intervalo à pressão atmosférica entre aquecimento de pré-exposição e exposição ( $t_{1a}$ ) e o intervalo em vácuo entre aquecimento de pré-

exposição e exposição ( $t_{1b}$ ) não são importantes em primeira análise uma vez que o resiste ainda não foi exposto e portanto não são prováveis alterações significativas no seu desempenho em função desses parâmetros. Como medida de precaução, esses intervalos devem ser monitorados, sendo que foram empregados tempos  $t_{1a}$  de 30 minutos a 4 horas e tempos  $t_{1b}$  de 30 minutos a 12 horas (devido ao carregamento automático de lâminas).

O intervalo em vácuo entre exposição e descarregamento ( $t_{2a}$ ) e o intervalo à pressão atmosférica entre descarregamento e aquecimento de pós-exposição ( $t_{2b}$ ) são dois parâmetros importantes uma vez que, estando o resiste exposto podem ocorrer reações de catalização à temperatura ambiente e também difusão do agente catalisador ao longo do resiste. No entanto, da mesma forma que no ciclo SB, suas influências só podem ser apreciadas se os ciclos de aquecimento pré-exposição (SB), exposição, aquecimento pós-exposição (PEB) e revelação já estiverem otimizados. Assim, em primeira análise esses intervalos devem ser mantidos invariáveis, sendo que foram empregados  $t_{2a}$  da ordem de 30 minutos a 8 horas (devido ao carregamento automático de lâminas) e  $t_{2b}$  da ordem de 60 minutos.

Sem dúvida alguma, a etapa de aquecimento pós-exposição (PEB) é a mais crítica de todo o processamento já que é responsável pelo grau de ativação das espécies originariamente convertidas em ácidos durante a exposição. Os dois parâmetros que permitem controlar essa etapa são a temperatura de aquecimento (PEB-T) e o tempo de aquecimento (PEB-t) que devem fazer parte de qualquer tentativa inicial de otimização de parâmetros. Observando-se tanto a literatura existente<sup>15,18,35,21,22,38</sup> quanto as folhas de dados do resiste SAL601-ER7, a temperatura de aquecimento (PEB-T) deve situar-se entre 90°C e 125°C e o tempo de aquecimento (PEB-t) deve situar-se entre 1 min e 5 min, se for empregada uma placa quente.

Da mesma forma que os intervalos  $t_{2a}$  e  $t_{2b}$  pós-exposição, o intervalo entre PEB e revelação ( $t_3$ ) pode ser crítico pois ainda podem ocorrer reações e difusão de espécies mesmo à temperatura ambiente. Assim, inicialmente esses intervalos devem ser mantidos invariáveis, sendo que adotou-se  $t_3$  da ordem de 5 minutos.

O tipo de revelador (DEV) é fundamental para o desempenho litográfico. Em primeiro lugar, como a composição exata do resiste é confidencial, deve-se adotar os reveladores recomendados pelo fabricante.

Em segundo lugar, esse tipo de resiste é empregado na confecção de dispositivos sofisticados e que certamente sofrerão com a utilização de reveladores que possuam íons metálicos como sódio ou potássio, motivo pelo qual optou-se por reveladores isentos de íons metálicos (MIF – “metal ion free”). O fabricante sugere os seguintes reveladores do tipo MIF:

**TABELA 2.3 Principais tipos de reveladores MIF fornecidos pelo fabricante do resiste SAL601-ER7.**

REVELADOR	COMPOSIÇÃO	NORMALIDADE	APLICAÇÃO
MF312	Concentrado	0,54N ± 0,01N	uso geral
MF314	Pronto p/ uso	0,310N ± 0,005N	revelação por spray
MF319	Pronto p/ uso	0,237N ± 0,005N	baixa taxa de remoção indesejada de resiste
MF322	Pronto p/ uso	0,268N ± 0,005N	versão mais rápida do MF319
MF622	Pronto p/ uso	0,27N ± 0,01N	versão de alta resolução do MF312

A concentração do revelador (DEV-N) é um parâmetro importante que pode ser variado. Por esse motivo, reveladores como o MF312 (que vem concentrado e é de uso geral) têm uma certa vantagem sobre outros reveladores. Observa-se em literatura que a grande maioria dos trabalhos (17 artigos) estudados que se referiam a família SAL empregaram MF312 como revelador <sup>22,39,40,15,18,41,8,35,21,42,43,44,45,14,46,47,19</sup>. Por essa razão utilizou-se o MF312 com a possibilidade posterior de testar outros reveladores, tais como MF319 ou MF322. O revelador MF322 foi empregado em dois dos artigos analisados<sup>48,16</sup>. O revelador MF622 embora tenha sido formulado especialmente para a família SAL, é pouco empregado em literatura (5 artigos)<sup>49,10,50,51,52</sup>.

A temperatura de revelação (DEV-t) pode ser variada dentro de um intervalo restrito ( $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$ ) mas deve ser mantida constante em primeira instância ( $21^{\circ}\text{C}$  – temperatura ambiente).

Para resistes negativos baseados em ligações cruzadas, o tempo de revelação (DEV-t) é pouco importante, traduzindo-se em um bom controle de processo, pois a região exposta é praticamente insolúvel no revelador<sup>53</sup> (razão pela qual neste caso os reveladores MF-319 e MF-322 não apresentam

vantagens significativas sobre o MF-312). Isto significa que uma vez estabelecido um tempo adequado de revelação, pode-se permitir uma grande tolerância no seu valor. Os tempos de revelação empregados situam-se entre 3 e 7 minutos.

A análise acima identifica os principais parâmetros para análise em primeira instância, que são as condições de PEB (tempo e temperatura), a concentração do revelador e o tempo de revelação. Outros parâmetros também são importantes, tais como a temperatura do aquecimento de pré-exposição (SB), mas a investigação de suas influências depende da obtenção de condições de processamento razoavelmente ajustadas, motivo que reforça a análise dos quatro parâmetros citados.

### **2.3.1 Ajuste das condições de PEB, concentração do revelador e tempo de revelação**

Inicialmente estabeleceu-se quais as condições de processamento para os parâmetros a serem mantidos fixos durante o experimento. A tabela 2.4 apresenta as condições escolhidas (os intervalos entre cada passo de processamento seguiram os valores apresentados na tabela 2.2):

**TABELA 2.4** Valores empregados para os parâmetros a serem mantidos fixos durante o experimento.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Aquecimento de desidratação (estufa)	30min@150°C em N <sub>2</sub>
Impregnação em vapor de HMDS (estufa)	20min@130°C em vácuo
Aplicação de resiste	60s@4000rpm p/ SAL601-ER7 (700 nm ± 15nm)
Aquecimento de pré-exposição	60s@85°C
Dose de Exposição a 20kV	<b>Estruturas:</b> 2,0; 2,4; 2,8; 3,2; 3,6; 4,0; 4,4; 4,8; 5,2; 5,6; 6,0; 6,4; 7,0; 8,0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ <b>Escada:</b> 1,0 a 8,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , passo de 0,1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
Tipo de revelador	MIF 312
Normalidade do revelador	TMAH 0,54N (TMAH 4,94%); Diluições em água DI (desde puro até 1:1)

O ajuste de um processo envolvendo a otimização de quatro parâmetros que apresentam influências similares no resultado final é

bastante complexo. Além dos parâmetros estudados, deve-se definir claramente quais as características que se deseja otimizar. No caso de litografia, deseja-se reduzir a dose de exposição de trabalho e maximizar a resolução do processo desde que outras características tais como repêtilidade e resistência a corrosão estejam dentro de limites aceitáveis. A dose de exposição de trabalho pode ser relacionada diretamente à sensibilidade do processo. Por outro lado, a resolução do processo exigiria que estruturas de diversos tamanhos e formatos fossem analisadas cuidadosamente por SEM, o que é um processo oneroso e demorado. Poder-se-ia reduzir o tempo de análise elegendo-se uma determinada estrutura como representativa do processo (por exemplo um conjunto de linhas e espaços de  $0,5\mu\text{m}$ ) e determinando-se o grau de inclinação do perfil do resiste. Ainda assim o processo seria muito custoso. Uma alternativa mais aceitável seria a utilização das medidas de contraste do processo (uma medida macroscópica) desde que este contraste representasse o comportamento da qualidade das estruturas microscópicas. Por esses motivos, elegeu-se a sensibilidade (50%) e o contraste (0%–90%) como características representativas da qualidade do processo.

Escolheu-se a seguir a faixa de variação dos parâmetros, baseando-se nas especificações do fabricante<sup>38</sup> e em resultados apresentados em literatura<sup>18</sup>, como mostra a tabela 2.5 a seguir:

**TABELA 2.5 Faixa de variação dos parâmetros para a otimização do peb, concentração do revelador e tempo de revelação.**

Parâmetro	Faixa de variação
Temperatura do aquecimento de pós-exposição (PEB-T)	105°C a 125°C
Tempo do aquecimento de pós-exposição (PEB-t)	1,0 min a 2,0 min
Normalidade do revelador (DN)	0,30N a 0,46N
Tempo de revelação (Dt)	3,0 min a 7,0 min

A definição dos experimentos a serem realizados baseou-se no emprego de técnicas estatísticas de análise e projeto de experimentos (*statistical experimental design*). O projeto estatístico de experimentos permite a utilização de um conjunto reduzido de experimentos para se extrair as informações desejadas. Para uma apreciação da potencialidade

dessa técnica, sugere-se consultar a literatura<sup>54,55,56,57</sup>. No procedimento usual, a influência dos quatro parâmetros é estudada variando-se um deles e mantendo-se os outros constantes. Com esse procedimento, assume-se explicitamente que o melhor valor para um parâmetro é independente dos valores de outros parâmetros, o que na maioria dos casos não é verdade e portanto não se localiza o máximo ou mínimo da função resposta. Outra forma seria definir um número de pontos ( $f$ ) a serem medidos por parâmetro ( $X$ ) e executar todas as combinações possíveis ( $f^X$ ), assumindo-se portanto que os parâmetros não são independentes. No caso deste estudo, caso fossem tomados 5 pontos por parâmetro (para prever possíveis máximos e mínimos) o número total de experimentos seria de 625 ( $5^4$ ), claramente um número excessivo. A proposta do projeto estatístico é empregar um conjunto reduzido de experimentos que ainda proporcionem um alto grau de confiabilidade no resultado. Para se determinar tendências, ajusta-se uma função polinomial de grau  $n$  contendo todos os termos cruzados que relaciona os parâmetros de entrada à variável de resposta. O número de pontos a serem medidos por parâmetro é reduzido em relação ao caso tradicional, mas se houver uma indicação de desvio entre dado experimental e estimado o próprio procedimento estatístico indica se a causa é a utilização de um modelo inadequado (com poucas curvaturas). O ajuste em si é feito considerando-se dados estatísticos que permitem avaliar a adequação do modelo aos dados experimentais e a confiabilidade do modelo face aos erros experimentais. O número de experimentos é reduzido pela escolha criteriosa dos pontos experimentais e da sua seqüência de realização, de tal forma que durante a análise de resultados, diferenças entre grupos de observações podem ser medidas para determinação da influência de cada termo do polinômio (através dos coeficientes polinomiais). Ao mesmo tempo, outros efeitos não pertinentes ao termo polinomial sendo avaliado não influenciam a estimativa da variável de resposta. Assim, selecionando combinações representativas dos parâmetros de entrada pode-se obter o máximo de informações executando-se o mínimo de experimentos. Essas combinações são tabeladas e normalmente recebem designações específicas (Box-Behnken, Plackett-Burmann, Tabelas L (ortogonais), etc.).

Essa análise é bastante extensa do ponto de vista numérico, razão pela qual empregam-se softwares especialmente desenvolvidos para a sua realização. Nesses softwares as combinações existentes e o seu procedimento de análise já estão incorporados. Assim, se forem conhecidas

características tais como o número máximo de experimentos que se deseja realizar, o número de parâmetros de entrada, o número de valores para esses parâmetros, o tipo de polinômio de ajuste, esses softwares já apresentam uma lista de combinações de experimentos possíveis. Isso implica que o planejamento experimental é definido pelas condições de contorno estipuladas pelo usuário. Alguns desses softwares são desenvolvidos para utilização por usuários apenas com conhecimentos básicos de estatística e por esse motivo o próprio software se encarrega de fazer algumas análises dos resultados indicando quais possíveis próximos encaminhamentos devem ser tomados. Uma vez determinando-se um modelo para o processo que seja estatisticamente aceitável, a previsão do comportamento da variável de saída em função dos parâmetros de entrada pode ser feita para a determinação do melhor (máximo ou mínimo) ponto de operação bem como da região mais estável a variações nos parâmetros de entrada.

Neste trabalho empregou-se o software RS/Discover da companhia Bolt, Beranek e Newman<sup>58</sup> (BBN Inc.) que permite desde o planejamento do experimento até a análise dos resultados. Considerando-se inicialmente que seriam empregados 4 parâmetros de entrada e que o número de pontos de teste não deveria exceder a 20 (10 lâminas contendo dois pontos de teste cada uma), chegou-se a conclusão, com a ajuda do software, que o melhor tipo de experimento seria aquele em que os parâmetros de entrada assumiriam dois valores distintos ( $4^2 = 16$  experimentos) acrescidos do ponto central replicado 4 vezes (para estimativa do erro experimental). Com este experimento é possível modelar o contraste e a sensibilidade através de dois polinômios de primeira ordem incluindo interações. Tecnicamente este experimento é chamado de *projeto fatorial fracionado  $L_{16}$  com pontos centrais*. A tabela 2.6 apresenta os pontos experimentais realizados e os resultados obtidos.

**TABELA 2.6 Condições experimentais e respostas de contraste e sensibilidade para o projeto L<sub>16</sub> com 4 pontos centrais.**

PEB-T (°C)	PEB-t (min)	DEV-N	DEV-t (min)	Contraste	Sensibilidade (μC/cm <sup>2</sup> )
105 ± 2	1,00 ± 0,02	0,300 ± 0,003	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1
		0,460 ± 0,004	7,0 ± 0,1	2,9 ± 0,1	4,0 ± 0,1
	2,00 ± 0,02	0,300 ± 0,003	3,0 ± 0,1	4,5 ± 0,1	6,0 ± 0,1
		0,460 ± 0,004	7,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	6,8 ± 0,1
115 ± 2	1,50 ± 0,02	0,300 ± 0,003	3,0 ± 0,1	3,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1
		0,460 ± 0,004	7,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	2,7 ± 0,1
	2,00 ± 0,02	0,300 ± 0,003	3,0 ± 0,1	3,3 ± 0,1	4,0 ± 0,1
		0,460 ± 0,004	7,0 ± 0,1	3,7 ± 0,1	4,3 ± 0,1
125 ± 2	1,00 ± 0,02	0,380 ± 0,004	5,0 ± 0,1	4,8 ± 0,1	2,6 ± 0,1
		0,380 ± 0,004	5,0 ± 0,1	4,4 ± 0,1	2,6 ± 0,1
	1,50 ± 0,02	0,380 ± 0,004	5,0 ± 0,1	4,9 ± 0,1	2,5 ± 0,1
		0,380 ± 0,004	5,0 ± 0,1	4,6 ± 0,1	2,6 ± 0,1
125 ± 2	1,00 ± 0,02	0,300 ± 0,003	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1
		0,460 ± 0,004	7,0 ± 0,1	2,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1
	2,00 ± 0,02	0,300 ± 0,003	3,0 ± 0,1	4,5 ± 0,1	6,0 ± 0,1
		0,460 ± 0,004	7,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	6,8 ± 0,1
125 ± 2	1,00 ± 0,02	0,300 ± 0,003	3,0 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1
		0,460 ± 0,004	7,0 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1
	2,00 ± 0,02	0,300 ± 0,003	3,0 ± 0,1	3,2 ± 0,1	1,6 ± 0,1
		0,460 ± 0,004	7,0 ± 0,1	3,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1

Utilizando-se esses resultados e interagindo com o programa RS/Discover determinou-se o seguinte polinômio para representar a sensibilidade do processo:

$$\ln S = 0,8896 - 0,4659 \left( \frac{PEBT - 115}{10} \right) - 0,1599 \left( \frac{PEBt - 1,5}{0,5} \right) + 0,2765 \left( \frac{DN - 0,38}{0,08} \right) + 0,07106 \left( \frac{Dt - 5}{2} \right) + \quad (2.1)$$

$$+ 0,03123 \left( \frac{PEBT - 115}{10} \right) \left( \frac{PEBt - 1,5}{0,5} \right) - 0,02381 \left( \frac{PEBt - 1,5}{0,5} \right) \left( \frac{DN - 0,38}{0,08} \right) - 0,02077 \left( \frac{DN - 0,38}{0,08} \right) \left( \frac{Dt - 5}{2} \right)$$

Neste polinômio só foram considerados os termos estatisticamente significativos (intervalo de confiança de 95%). A aderência desse polinômio aos dados experimentais pode ser julgada analisando-se a tabela 2.7 a seguir.

**TABELA 2.7** Análise de variância (ANOVA) do modelo logS empregado para representar a sensibilidade.

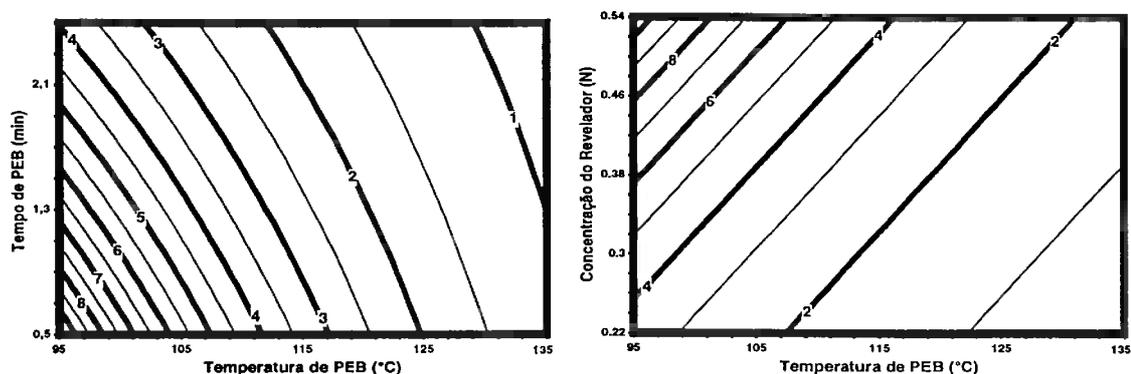
Análise de Variância do Modelo log (S)				
Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Valor rms	F
<b>Total</b>	<b>45,57</b>	<b>19</b>	<b>2,3986</b>	
Regressão	45,37	7	6,4813	381*
Resíduos	0,20	12	0,0170	
Resíduos	0,2041	12	0,0170	
Falta de Ajuste	0,2038	9	0,0226	226**
Erro Experimental	0,0003	3	0,0001	

$R^2$  ajustado = 0,99

\*\*  $F = 381 > F_{0,05}(7,12) = 2,91$

\*\*  $F = 226 > F_{0,05}(9,3) = 8,81$

A tabela 2.7 mostra que o modelo é adequado ( $F = 381 > F_{0,05}(7,12) = 2,91$ ), ou seja, representa os dados experimentais ( $R^2$  ajustado = 0,99). Assim, pode-se empregar este modelo para prever o comportamento da sensibilidade do resiste em função dos parâmetros de processo. Embora o ajuste aos dados experimentais esteja adequado, os resíduos não são causados por erros experimentais ( $F = 226 > F_{0,05}(9,3) = 8,81$ ), sugerindo que se uma melhoria na qualidade de previsão for necessária deve-se empregar um modelo de grau mais elevado. A figura 2.6 ilustra o comportamento da sensibilidade em função da temperatura e tempo de PEB e da concentração do revelador:



**FIG. 2.6** Gráficos da Sensibilidade ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) do processo em função de: a) PEB-T  $\times$  PEB-t (DN = 0,38N, Dt = 5,0 min); b) PEB-T  $\times$  DN (PEB-t = 1,5 min, Dt = 5,0 min).

A figura 2.6a mostra que aumentando-se a temperatura ou o tempo de PEB melhora-se significativamente a sensibilidade do resiste (8 vezes no intervalo estudado). Este resultado era esperado uma vez que tanto

o aumento da temperatura quanto do tempo de PEB significam um aumento da energia térmica transferida para o resiste. Observa-se também que o efeito da temperatura é mais significativo que o efeito do tempo de PEB. Esta observação não é surpreendente uma vez que o efeito da temperatura na taxa de reações catalíticas assistidas por calor segue normalmente a lei de Arrhenius (exponencial) ao passo que o efeito do tempo de aquecimento é mais brando, muitas vezes linear<sup>59</sup>.

A figura 2.6b mostra que aumentando-se a concentração do revelador piora-se a sensibilidade (para um mesmo tempo de revelação). Esta constatação está correta uma vez que um revelador mais concentrado apresenta maior taxa de dissolução do filme, ou seja, é capaz de remover camadas de resiste que apresentem maior grau de polimerização (ligações cruzadas).

Observa-se também que aumentando-se a temperatura de PEB as linhas de isossensibilidade ficam mais espaçadas, indicando que o processo torna-se mais estável. Assim, quanto maior a temperatura de PEB, mais estável o processo do ponto de vista da variável sensibilidade.

Da mesma forma, chegou-se ao seguinte polinômio para representar o contraste do processo:

$$\begin{aligned} C = & 3,62 - 0,2063\left(\frac{PTEMP-115}{10}\right) - 0,2313\left(\frac{PTIM-1,5}{0,5}\right) + 0,4563\left(\frac{DN-0,38}{0,08}\right) + 0,04375\left(\frac{DT-5}{2}\right) + \\ & + 0,2188\left(\frac{PTEMP-115}{10}\right)\left(\frac{PTIM-1,5}{0,5}\right) - 0,1438\left(\frac{PTEMP-115}{10}\right)\left(\frac{DN-0,38}{0,08}\right) - 0,04375\left(\frac{PTEMP-115}{10}\right)\left(\frac{DT-5}{2}\right) + \\ & - 0,2312\left(\frac{PTIM-1,5}{0,5}\right)\left(\frac{DN-0,38}{0,08}\right) + 0,1062\left(\frac{PTIM-1,5}{0,5}\right)\left(\frac{DT-5}{2}\right) - 0,05625\left(\frac{DN-0,38}{0,08}\right)\left(\frac{DT-5}{2}\right). \end{aligned} \quad (2.2)$$

A aderência desse polinômio aos dados experimentais pode ser julgada analisando-se a a tabela 2.8 a seguir.

**TABELA 2.8** Análise de variância (ANOVA) do modelo C empregado para representar o contraste.

Análise de Variância do Modelo C				
Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Valor rms	F
<b>Total</b>	<b>13,33</b>	<b>19</b>	<b>0,7017</b>	
Regressão	7,11	10	0,7111	1,03*
Resíduos	6,22	9	0,6912	
Resíduos	6,22	9	0,6912	
Falta de Ajuste	6,07	6	1,01	20,6**
Erro Experimental	0,15	3	0,049	

$R^2$  ajustado = 0,53

\*\*F = 1,03 <  $F_{0,05}(10,9) = 3,14$

\*\*F = 20,6 >  $F_{0,05}(6,3) = 8,94$

A tabela 2.8 mostra que o modelo não se ajusta adequadamente aos dados experimentais ( $F = 1,03 < F_{0,05}(10,9) = 3,14$ ) e que os resíduos não são causados por erros experimentais ( $F = 20,6 > F_{0,05}(6,3) = 8,94$ ). Assim, este resultado indica que para se prever o comportamento do contraste deve-se empregar um modelo de grau mais elevado, necessitando-se aumentar o número de experimentos para a sua determinação. BLUM *et al.*<sup>18</sup> modelou o contraste do resiste SAL601 empregando um modelo quadrático refinado:

$$C = 6,570 + 0,830 \left( \frac{DN-0,38}{0,08} \right) + 0,514 \left( \frac{DT-5}{2} \right) - 0,471 \left( \frac{PTEMP-115}{10} \right)^2 - 0,565 \left( \frac{DN-0,38}{0,08} \right)^2 \quad (2.3)$$

A aderência desse polinômio aos dados experimentais de BLUM *et al.* pode ser julgada analisando-se a tabela 2.9. Essa tabela mostra que o modelo quadrático se ajusta aos dados experimentais de BLUM *et al.* ( $F = 28,15 > F_{0,05}(4,26) = 2,74$ ) e que os resíduos são causados por erros experimentais ( $F = 3,37 < F_{0,05}(21,5) = 4,55$ ). Assim, este resultado indica que um modelamento quadrático é conveniente para o contraste e que uma melhoria na qualidade de previsão só pode ser obtida diminuindo-se o erro experimental.

**TABELA 2.9** Análise de variância (ANOVA) do modelo C empregado por BLUM *et al.* na ref. 18 para representar o contraste.

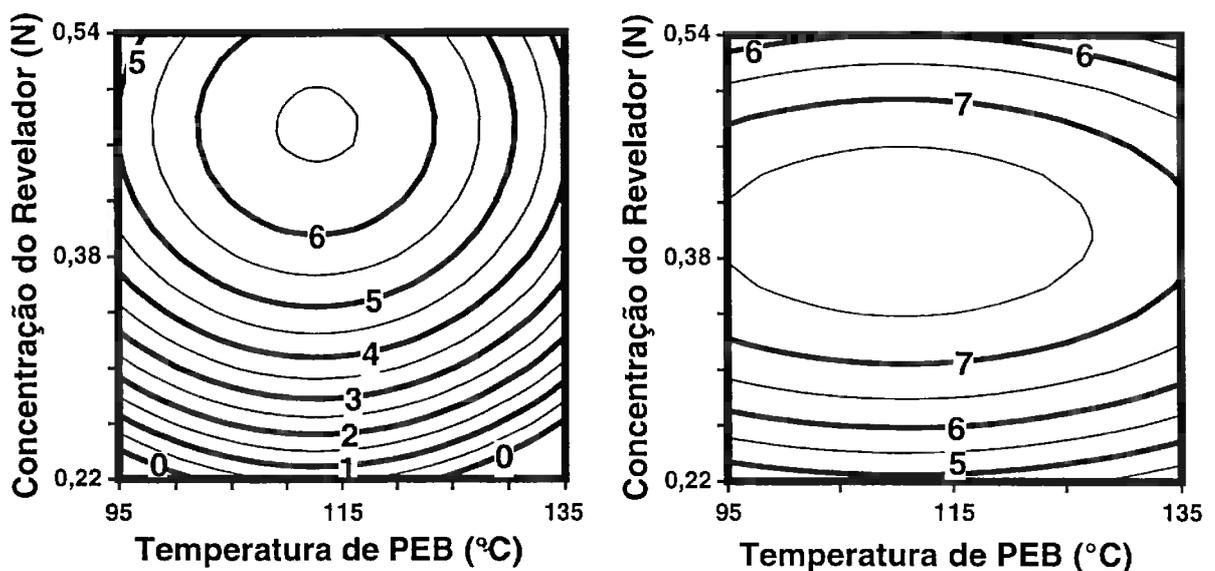
Análise de Variância do Modelo C para os dados de BLUM <i>et al.</i>				
Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Valor rms	F
<b>Total</b>	<b>56,91</b>	<b>30</b>	<b>1,90</b>	
Regressão	46,23	4	11,56	28,15*
Resíduos	10,67	26	0,41	
Resíduos	10,67	26	0,41	
Falta de Ajuste	9,97	21	0,47	3,37**
Erro Experimental	0,70	5	0,14	

$R^2$  ajustado = 0,78

\*\* F = 28,15 <  $F_{0,05}(4,26) = 2,74$

\*\* F = 3,37 <  $F_{0,05}(21,5) = 4,55$

Embora pudesse ser feita uma nova rodada experimental para comprovar esses resultados, optou-se por realizar experimentos investigando-se outros parâmetros de processo e apenas analisar os resultados para contraste encontrados por BLUM *et al.* Tal procedimento é justificado pois BLUM *et al.* obtiveram o mesmo comportamento para sensibilidade que aquele observado nos experimentos deste trabalho. Empregando-se o polinômio (2.3) obtém-se o comportamento apresentado na figura 2.7.



**FIG. 2.7** Gráficos do Contraste do processo obtidos através dos dados de BLUM *et al.* em função de: PEB-T × DN para: a) PEB-t = 1,5min, Dt = 1,0 min; b) PEB-t = 1,5min, Dt = 9,0 min.

Observando-se a fig. 2.7a), onde  $Dt = 1,0$  min, e 2.7b), onde  $Dt = 9,0$  min, verifica-se que o aumento no tempo de revelação  $Dt$  possibilita um aumento no contraste. Verifica-se também que aumentando-se a concentração do revelador inicialmente aumenta-se o contraste, pois o revelador ataca o resiste completamente exposto a uma taxa praticamente constante para baixas concentrações e ataca o resiste não exposto a uma taxa que é uma função crescente dessa concentração; por outro lado, para altas concentrações do revelador o resiste completamente exposto passa a ser removido significativamente, o que baixa o contraste, como ilustrado na fig. 2.7 para altas concentrações. Portanto, o comportamento do contraste em função da concentração de revelador considera o aumento na taxa de revelação das regiões não expostas e pouco expostas quando a concentração é baixa e o aumento da taxa de revelação das regiões totalmente expostas quando a concentração é elevada. A temperatura de PEB tem maior influência no contraste quando o tempo de revelação é pequeno (linhas de isocontraste mais próximas entre si). Verifica-se que o melhor valor de contraste é obtido para valores intermediários de temperatura de PEB.

O ponto de operação foi escolhido considerando-se a análise acima. Deu-se preferência à otimização do contraste em detrimento da sensibilidade já que esta situa-se na faixa de  $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a  $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , valores estes considerados convenientes pois são uma ordem de grandeza menores que os valores tradicionais para sensibilidade do PMMA. UMA vez que a sensibilidade situa-se em valores aceitáveis, deve-se otimizar o contraste para que o perfil das estruturas seja o mais abrupto possível.

Embora não se tenha determinado uma expressão para o comportamento do contraste, ainda assim o projeto experimental permitiu retirar algumas conclusões sobre o processo do ponto de vista de contraste. Observe-se que o conjunto de pontos da tabela 2.6 pode ser dividido em dois grupos, para  $DN = 0,30N$  e para  $DN = 0,46N$ , que por sua vez podem ser divididos em dois subgrupos cada um. Estes quatro subgrupos (experimentos {1,4,6,7}, {2,3,5,8}, {13,16,18,19}, {14,15,17,20}) são tabelas ortogonais<sup>56</sup> do tipo  $L_42^3$ . Analisando-se estes quatro conjuntos de uma forma simplificada, onde se toma a *média* do contraste para cada nível dos parâmetros de entrada (note que isto pode ser feito por se tratar de tabelas ortogonais<sup>56</sup>), obtém-se os gráficos da figura 2.8. Considerando-se que os experimentos {9,10,11,12} fornecem uma estimativa do erro experimental

para a determinação do contraste ( $\sigma = \pm 0,2$ ), pode-se detetar algumas tendências para o valor de contraste em função dos parâmetros de processo.

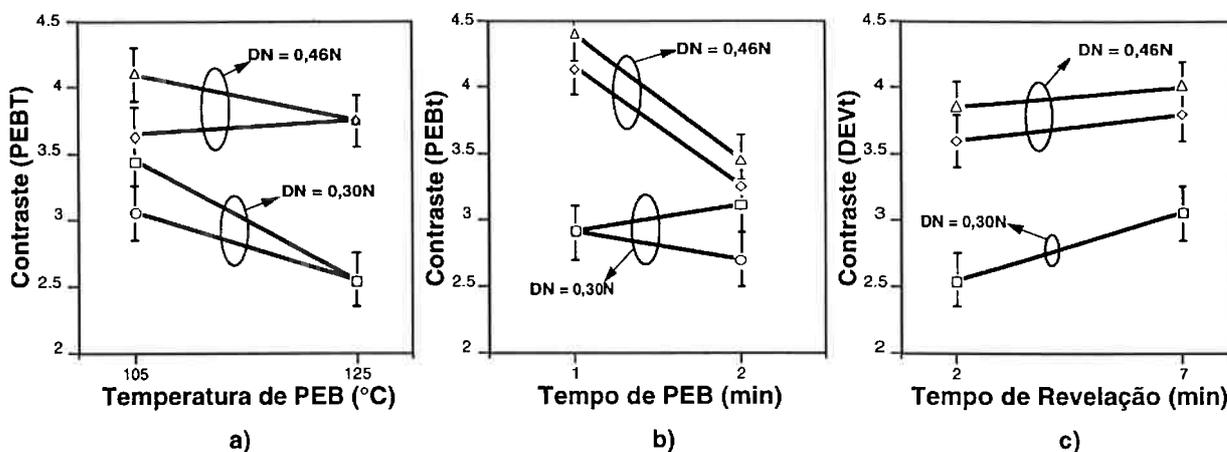


FIG. 2.8 Gráficos do Contraste Médio dos níveis dos parâmetros para:  
a) Temperatura de PEB; b) Tempo de PEB; c) tempo de revelação.

A figura 2.8a) mostra que, ao menos para normalidades de 0,30N, pode-se concluir que o contraste diminui com o aumento da temperatura de PEB. Portanto deve-se adotar uma baixa temperatura de PEB. A figura 2.8b) mostra que, ao menos para normalidades de 0,46N, pode-se concluir que o contraste diminui com o aumento do tempo de PEB. Portanto deve-se adotar um tempo de PEB curto. A figura 2.8c) mostra que, ao menos para normalidades de 0,30N, pode-se concluir que o contraste aumenta com o aumento do tempo de revelação e que o contraste para DN = 0,46N é maior que o contraste para DN = 0,30N. Portanto deve-se adotar um tempo de revelação elevado. Por outro lado, como a revelação é feita manualmente, optou-se por um valor intermediário de 5min.

Conclui-se que o modelamento é adequado para a previsão da sensibilidade de processo dentro do espaço estudado. Por outro lado, não se obteve um modelo confiável estatisticamente para a previsão do valor do contraste em função dos parâmetros de processo. Porém, baseando-se em dados de literatura (figura 2.7) e por meio de uma análise estatística simplificada identificou-se uma tendência de aumento do contraste com a redução do ciclo de pós-exposição (tanto tempo quanto temperatura) e com o aumento do tempo de revelação. Além disso, baseando-se nos dados de literatura e nos mecanismos básicos do processo de revelação prevê-se que haja uma concentração de revelador ótima que no caso deste trabalho deve estar em torno de 0,38N.

Realizou-se uma nova rodada experimental com duas lâminas, uma para os parâmetros de processo no ponto central (PEBT = 115°C, PEBt = 1,5 min, DN = 0,38N, Dt = 5,0 min), para servir de referência, e outra com a sugestão discutida acima (PEBT = 105°C, PEBt = 1,0 min, DN = 0,38N, Dt = 5,0 min). Foi obtido o valor de 5,2 para o novo processo enquanto o processo de referência repetiu o valor de 4,7. O contraste de 5,2 obtido para o novo processo foi o melhor que o contraste de 4,7 do processo de referência.

### **2.3.2 Ajuste da temperatura de pré-aquecimento (SB)**

Uma vez que os principais parâmetros estão estabelecidos, pode-se estudar a influência de parâmetros secundários neste processo. A temperatura de pré-aquecimento (SB-T) é um deles. Como dito anteriormente, a função principal do SB é a evaporação de solventes. A melhor forma de compreender a importância do tipo de resiste e da temperatura de pré-aquecimento na quantidade final de solvente no filme é através da sua relação com a *temperatura de transição para o estado vítreo* do resiste ( $T_g$  – *glass transition temperature*). Um filme de resiste encontra-se em estado vítreo e quebradiço se sua temperatura está abaixo de  $T_g$ . Caso a temperatura esteja acima de  $T_g$ , o filme de resiste encontra-se em um estado plasticizado e flexível<sup>60</sup>. Quando o resiste é dissolvido em um solvente, sua temperatura  $T_g$  torna-se função da concentração de solvente<sup>61</sup> ( $C_s$ ) no filme, tal que  $T_g(C_s) \propto 1/f(C_s)$ . Como ilustra a figura 2.9, no início do processo de pré-aquecimento, para uma temperatura de pré-aquecimento SB-T<sub>1</sub> maior que  $T_g(C_{s_{inicial}})$ , o filme de resiste encontra-se em seu estado plasticizado. Neste estado, a taxa de difusão de solvente é relativamente elevada, reduzindo significativamente o valor de  $C_{s_{inicial}}$  para  $C_{s_1}$  (por evaporação). Para o valor  $C_s = C_{s_1}$ , o resiste passa ao estado vítreo e a taxa de difusão de solvente é reduzida bruscamente. Logo a concentração final de solvente será muito próxima de  $C_{s_1}$ . Para uma temperatura de pré-aquecimento SB-T<sub>2</sub> > SB-T<sub>1</sub>, a concentração final de solvente  $C_{s_2}$  será menor que  $C_{s_1}$ . Portanto, quanto maior SB-T, menor a concentração residual de solvente. Para o caso do resiste SAL601-ER7, o único dado de literatura encontrado<sup>62</sup> foi de  $T_g = 56^\circ\text{C}$  para  $T_{SB} = 75^\circ\text{C}$  (15 min).

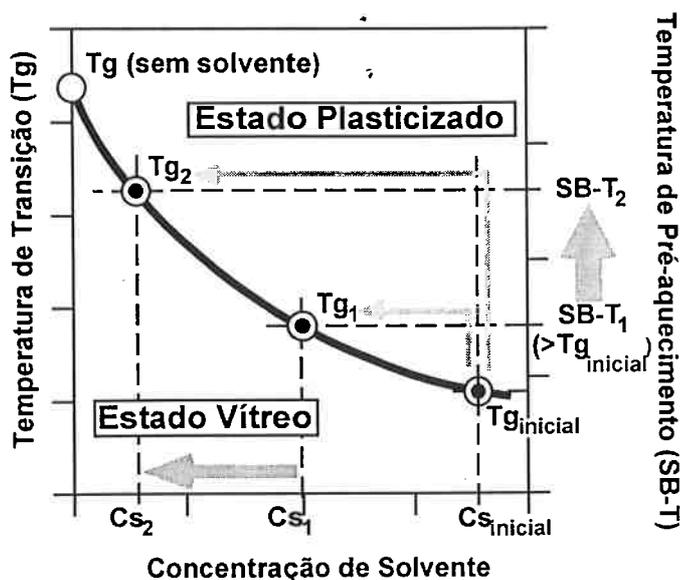


FIG. 2.9 Variação da temperatura de transição para o estado vítreo ( $T_g$ ) da composição resiste+solvente como função da concentração de solvente no filme<sup>61</sup>.

Antes do pré-aquecimento, o filme de resiste SAL601-ER7 contém em torno de 12–16 wt% de solvente<sup>63,16</sup>. Após um pré-aquecimento a 85°C por 1 minuto o filme contém aproximadamente 7 wt% de solvente<sup>63</sup>. A figura 2.10a), extraída do trabalho de ISHII e MATSUDA<sup>63</sup>, apresenta este comportamento.

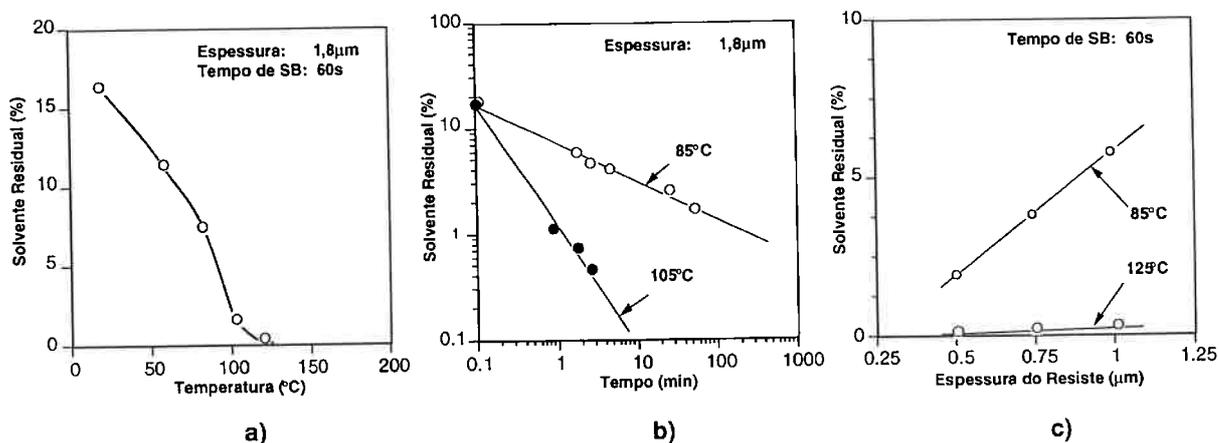


FIG. 2.10 Gráficos do comportamento da quantidade de solvente residual no filme para: a) Temperatura SB; b) Tempo de SB e temperatura de SB; c) Espessura do filme e temperatura de SB. FONTES: ISHII *et al.*<sup>63</sup> e AZUMA *et al.*<sup>39</sup>.

A figura 2.10b) mostra que a quantidade de solvente residual no filme pode ser reduzida substancialmente para temperaturas de pré-aquecimento mais elevadas e tempos de pré-aquecimento relativamente curtos (de alguns minutos)<sup>63</sup>. A figura 2.10c) apresenta um dado adicional importante, mostrando que quanto maior a espessura do filme de resiste

empregada, maior a quantidade de solvente residual no filme para uma mesma temperatura de SB<sup>39</sup>, sendo que este efeito é muito mais pronunciado para baixas temperaturas de SB (85°C) do que para temperaturas de SB elevadas (125°C). Este comportamento é explicado pela cinética do ciclo de pré-aquecimento<sup>64</sup>, assumindo-se que para temperaturas elevadas a taxa de difusão do solvente no interior do filme é aproximadamente igual à taxa de evaporação na superfície do filme de tal forma que a concentração de solvente em toda a espessura do filme aproxima-se da concentração de solvente limite imposta pela temperatura de escoamento (Tg). Por outro lado, para temperaturas de pré-aquecimento reduzidas a taxa de difusão do solvente no interior do filme pode ser menor que a taxa de evaporação na superfície do filme de tal forma que a concentração de solvente ao longo da espessura do filme não é constante e não atinge o valor da concentração limite imposta pela temperatura de escoamento (Tg).

Estas conclusões são genéricas e podem ser aplicadas a quaisquer tipos de resiste que apresentem tal comportamento. No entanto, um fato peculiar torna-a extremamente importante para resistes amplificados quimicamente. Observou-se que a constante de difusão do ácido catalisador da reação de ligações cruzadas é função da quantidade de solvente residual no filme<sup>61</sup>. Em outros termos, o solvente residual do filme é um meio propício para a difusão do agente catalisador ao longo do resiste. Portanto, quanto mais solvente residual houver no resiste, mais espalhamento ocorrerá na imagem latente e portanto menos fiel a imagem resultante será em relação à região delineada pelo feixe de elétrons (imagem aérea). Portanto, para temperaturas de pré-aquecimento baixas pode-se esperar um comportamento diferenciado da imagem final ao longo da espessura do resiste.

Este comportamento tem uma implicação séria tanto em termos de reprodutibilidade do processo quanto de resolução. Para baixos valores de temperatura de pré-aquecimento a quantidade final de solvente varia mais acentuadamente com variações no processamento e o perfil das estruturas não será abrupto em função do maior espalhamento de solvente.

Outra consequência observada na prática é que a dose de exposição de trabalho é determinada pelas condições de pré-aquecimento<sup>63,39</sup> podendo até dobrar de valor.

Para testar as considerações acima, foram executados dois processamentos, pré-aquecendo-se a amostra a 85°C e a 105°C, mantendo-se os outros parâmetros constantes. Os resultados podem ser apreciados através da figura 2.11. Nesta figura estão apresentados os perfis de um conjunto de cinco linhas de 0,5µm separadas por quatro espaços também de 0,5µm. As doses empregadas no conjunto não foram corrigidas para o efeito de proximidade, observando-se claramente o afinamento das linhas em direção ao extremo do conjunto e, em contrapartida, o perfil com maior grau de anisotropia nas extremidades. Este é um exemplo clássico das dificuldades encontradas para a obtenção de linhas e espaços iguais em estruturas densas. Como mostrado na figura 2.2, a estrutura de exposição empregada utiliza 16 doses variadas a um passo de 5%. A escolha das doses de trabalho nos dois casos (figura 2.11a) e b)) foi feita considerando-se como dose de trabalho a dose mais elevada onde as estruturas estavam perfeitamente definidas, ou seja, não havia ligação entre duas linhas adjacentes.

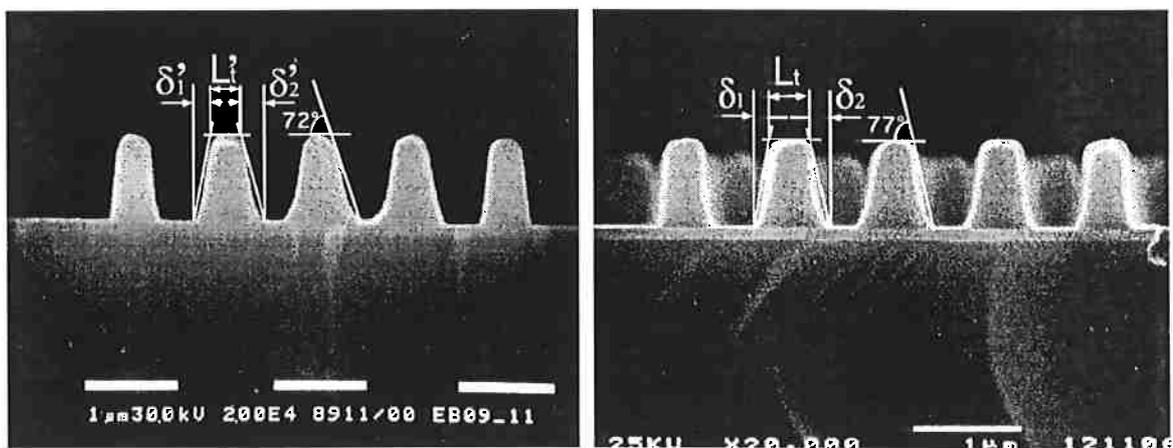


FIG. 2.11 Micrografias de secções transversais de linhas e espaços de 0,5µm: a) SB de 60s@85°C; b) SB de 60s@105°C.

Para o pré-aquecimento a 85°C (figura 2.11a)) houve um considerável arredondamento dos perfis das linhas de 0,5µm. Este fenômeno é menos intenso para o pré-aquecimento a 105°C. Observa-se que  $d_1$  e  $d_2$  são menores que  $d_1'$  e  $d_2'$ , ao passo que  $L_t$  é maior que  $L_t'$ . Estas duas características, considerando-se que a espessura final de resiste é praticamente a mesma, atestam que o processo a 105°C é superior ao processo a 85°C. Pode-se atribuir este fato a quantidade residual de solvente no filme, que produz uma imagem latente a 85°C mais espalhada e torna a

imagem resultante menos fiel à região delineada pelo feixe de elétrons. Temperaturas maiores que 105°C também poderiam ser avaliadas, desde que elas não contribuíssem com ligações cruzadas induzidas por aquecimento.

### **2.3.3 Ajuste do tempo de revelação e da concentração do revelador**

O processo foi ainda refinado considerando-se que a concentração do revelador determinada (0,38N) poderia sofrer um ajuste fino e que o tempo de revelação poderia se estendido. Para tanto realizaram-se alguns experimentos baseados nas observações de BLUM *et al.*<sup>18</sup>. Para a determinação da melhor normalidade, analisou-se os resultados obtidos para os perfis das estruturas para normalidades de 0,28N, 0,32N e 0,36N. Estes experimentos indicaram como melhor resultado uma normalidade de 0,32N. Como era sabido que quanto maior o tempo de revelação melhor o processo, estabeleceu-se um tempo de revelação de 6,0 min considerando-se que na prática este tempo era humanamente aceitável. O processo final então pode ser definido como mostra a tabela 2.10. para este processo o contraste foi de 4,9 e a sensibilidade de 4,7 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>.

**TABELA 2.10** Parâmetros de processo otimizadas para resiste SAL601–ER7.

<b>Parâmetro de Processo</b>	<b>Especificação</b>
Desidratação	Forno de convecção, 30 min @ 150°C
Promotor de Aderência	HMDS em forno à vácuo, 20min @ 120°C
Espalhamento de resiste	SAL601–ER7 puro, 60s @ 1800 rpm (0,88 $\mu$ m)
Pré-aquecimento	Módulo de aquecimento com placa quente, 60s @ 105°C
Exposição	Cambridge EBMF 10.5, 20 keV, I: 0,5 nA; dose de trabalho: 6,5 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> ; campo: 819,2 $\mu$ m; grade: 0,05 $\mu$ m; tempo por lâmina $\approx$ 30 min
Pós-aquecimento	Módulo de aquecimento com placa quente, 60s @ 110°C
Revelação	Revelador: MF312:H <sub>2</sub> O = 1:0,69 (0,32N) Revelação: imersão / agitação, 6min, 21°C Lavagem em água DI até 10M $\Omega$

A figura 2.12 mostra o resultado final obtido para linhas/espacos de  $0,50\mu\text{m}$  e  $0,25\mu\text{m}$ . Neste estágio não foram feitas medidas de largura de linha nem etapas de corrosão. As linhas apresentaram perfis mais abruptos que àqueles da figura 2.11.

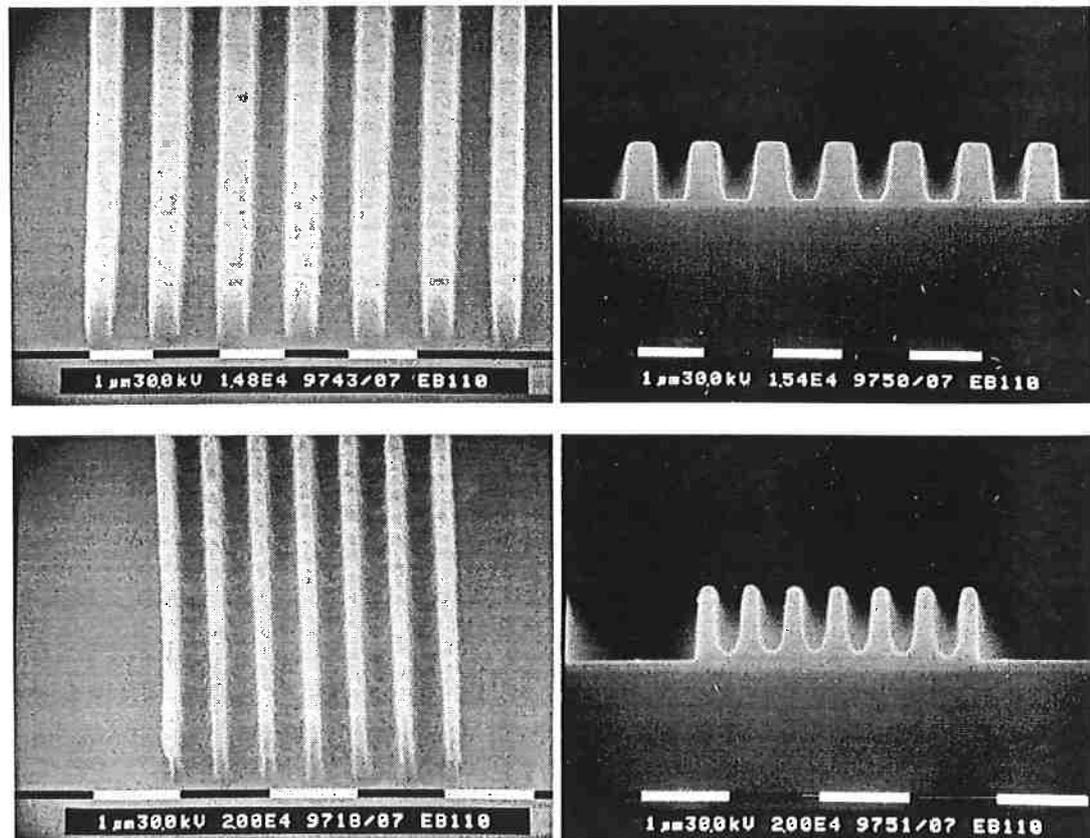


FIG. 2.12 Micrografias SEM de linhas e espacos de  $0,5\mu\text{m}$  e  $0,25\mu\text{m}$  definidos segundo os parâmetros da tabela 2.10. Note que não houve correção de efeito de proximidade.

### **2.3.4 Influência dos tempos de espera (Waiting Times)**

Estando os principais parâmetros ajustados adequadamente, deve-se investigar o efeito dos parâmetros secundários. Notoriamente<sup>8,41,65,12</sup>, resists amplificados quimicamente exibem um comportamento de desempenho dependente dos intervalos de tempo entre cada passo do processamento. É necessário portanto identificar quais os intervalos de tempo cruciais para o seu desempenho. Assim, os intervalos de tempo apresentados na tabela 2.2 foram estudados cuidadosamente. O primeiro tempo a ser investigado é o tempo de armazenamento do resiste. LIU *et al.*<sup>8</sup> mostraram que a vida útil do filme fino de SAL601-ER7 (*film life*) é muito menor que a vida útil de estocagem do líquido SAL601-ER7 (*shelf*

life) e que na prática se recomenda espalhar o filme de resiste sobre a lâmina pouco antes de sua utilização. A vida útil de estocagem, por outro lado, é aumentada mantendo-se o líquido refrigerado abaixo de 5°C. Neste caso garante-se um período de utilização de 6 meses.

Como este é um resiste caro, deseja-se avaliar o que ocorre com o desempenho do resiste se ele for utilizado após este prazo. As figuras 2.13 e 2.14 apresentam os resultados obtidos:

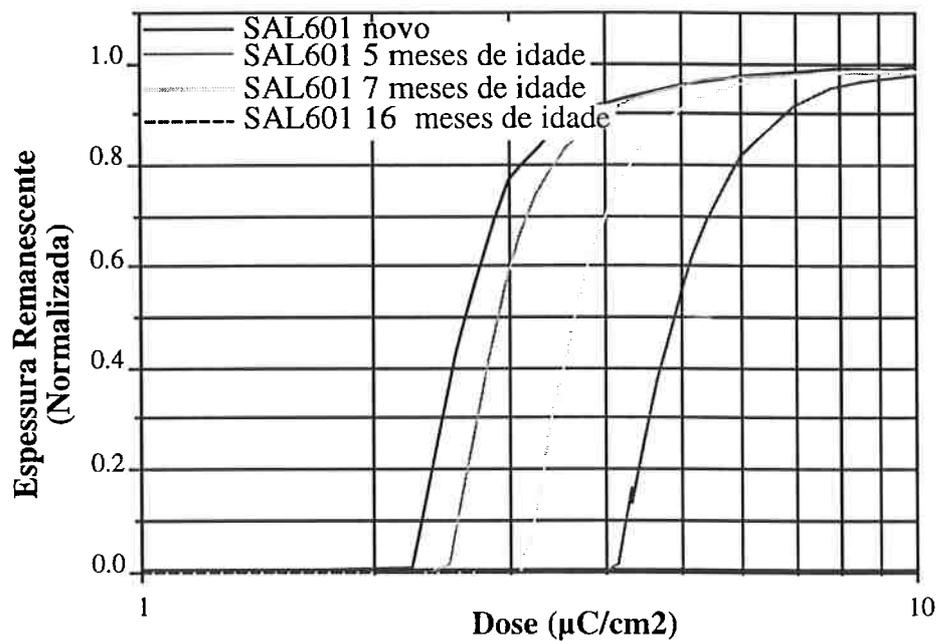


FIG. 2.13 Curvas de contraste para quatro amostras de resiste SAL601-ER7 para diferentes tempos de armazenamento a 5°C.

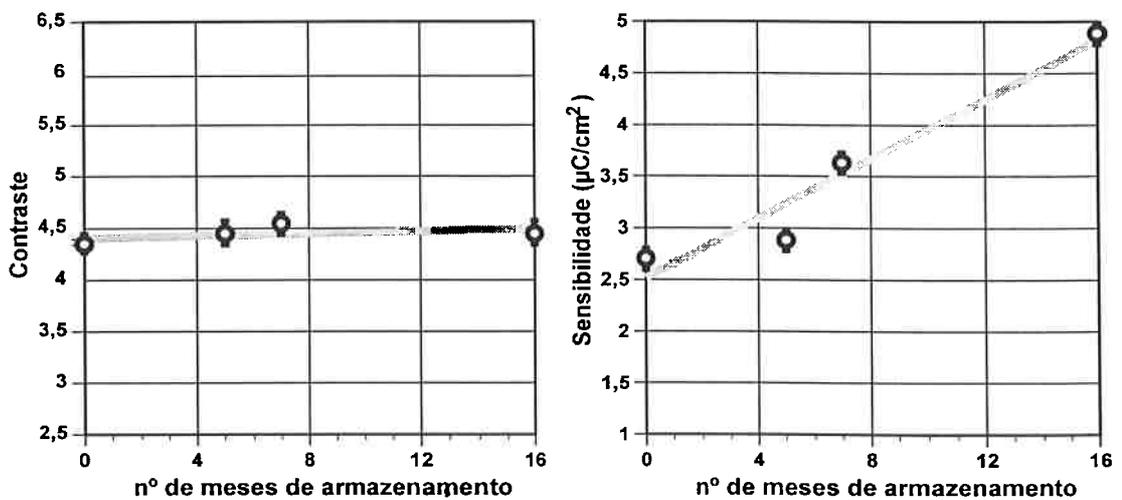


FIG. 2.14 Variação do Contraste e da Sensibilidade do resiste SAL601-ER7 para diferentes tempos de armazenamento a 5°C.

Nas duas figuras anteriores observa-se que o contraste do resiste permanece praticamente constante e que a sensibilidade altera-se com o tempo a uma taxa aproximada de 4% ao mês, ou seja, após 6 meses há uma piora de 25% na sensibilidade. Logo, embora o desempenho litográfico do resiste SAL601-ER7 mantenha-se aceitável ao longo do tempo, aplicações críticas devem ser precedidas de uma verificação de suas propriedades.

Além do envelhecimento por armazenagem, deve-se considerar as alterações decorrentes de variações nos intervalos de tempo entre passos de processamento. A tabela 2.11, seguindo a nomenclatura da tabela 2.2, apresenta as condições de processamento e os resultados obtidos. A figura 2.15 apresenta as curvas de contraste obtidas.

**TABELA 2.11** Intervalos de tempo empregados para a determinação da influência dos tempos de espera no contraste e sensibilidade do resiste SAL601-ER7.

Amostra	SB (s@°C)	EXPOSIÇÃO				PEB (s@°C)	t <sub>3</sub> (h)	Dt (min@N)	γ	S (μC/cm <sup>2</sup> )
		t <sub>1a</sub> (h)	t <sub>1b</sub> (h)	t <sub>2a</sub> (h)	t <sub>2b</sub> (h)					
EB54	60@105	0,5	0,5	16,0	1,0	60@110	0,1	3,0@0,27	3,4±0,1	1,32±0,10
EB59	60@105	0,5	10,5	6,0	1,0	60@110	72,0	3,0@0,27	3,0±0,1	1,35±0,10
EB60*	60@105	0,5	12,5	4,0	72,0	60@110	72,0	3,0@0,27	3,5±0,1	1,47±0,10
EB61	60@105	0,5	14,5	2,0	72,0	60@110	72,0	3,0@0,27	2,3±0,1	1,82±0,10
EB62	60@105	0,5	16,0	0,5	1,0	60@110	0,1	3,0@0,27	3,5±0,1	1,46±0,10

\* A lâmina EB60 foi exposta à luz ambiente após a exposição e antes do peb por 72h

Comparando-se as amostras EB62 (referência) e EB54, onde a diferença encontra-se no intervalo de tempo de permanência em vácuo antes (t<sub>1b</sub>) e depois da exposição (t<sub>2a</sub>), observa-se que a sensibilidade melhorou cerca de +10%. Embora não tenham sido feitas medidas de largura de linha, sabe-se que na prática este efeito é tolerável pois o contraste não variou e o ajuste na dose de trabalho é muito menor (conseqüentemente a largura final das linhas pouco varia).

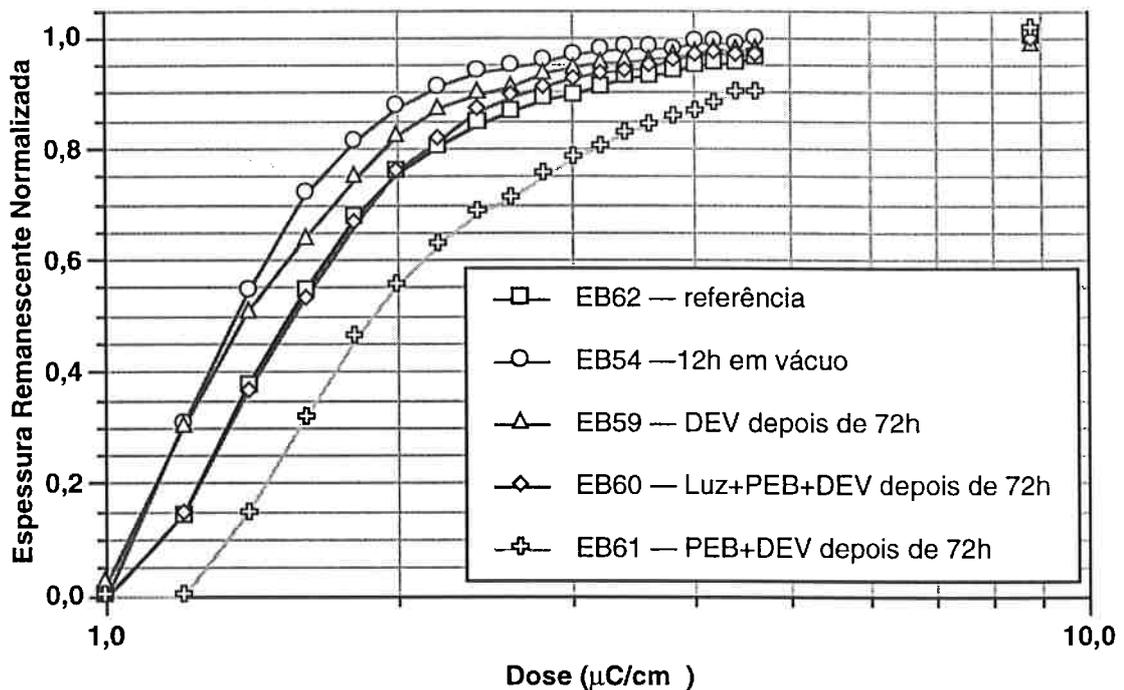


FIG. 2.15 Curvas de contraste para amostras processadas da mesma forma, apenas modificando-se o tempo de espera entre passos de processamento. Condições gerais: 60s@105°C de SB, 60s@110°C de PEB, 6min@0,32N em MF312 de revelação.

Comparando-se as amostras EB62 e EB59, onde a diferença encontra-se no intervalo de tempo para efetuar a revelação ( $t_3$ ), observa-se que a sensibilidade melhorou cerca de +7% e o contraste piorou cerca de -15%. Logo, a demora ou inconstância no intervalo entre PEB e revelação pode levar a instabilidades no processo. Como recomendação, sugere-se que a revelação seja feita logo após o PEB (aguardando o tempo mínimo para resfriamento das amostras).

As amostras EB62 e EB61, onde a diferença encontra-se no intervalo de tempo entre exposição e PEB ( $t_{2b}$ ), piorou a sensibilidade em cerca de -25% e o contraste em cerca de -35%, como era esperado devido à difusão do ácido catalizador. Este é o efeito mais pronunciado e torna o processo totalmente inaceitável. Portanto, é imperioso estabelecer um intervalo de tempo  $t_{2b}$  ótimo para este processo e adotá-lo rigorosamente.

As amostras EB62 e EB60 são equivalentes ao conjunto EB62 e EB61 sendo que a única diferença foi que a amostra EB60 foi exposta à luz ambiente durante as 72 horas do intervalo entre o descarregamento e o PEB ( $t_{2b}$ ). Surpreendentemente, não houve diferença entre as duas amostras o que implica que o efeito de redistribuição do ácido catalizador é bloqueado pela luz ambiente por algum mecanismo desconhecido e não reportado em literatura. Embora apresentando uma potencialidade interessante, este passo adicional (exposição à luz ambiente) não foi explorado para verificar

se poderia eventualmente neutralizar de uma forma eficiente (isto é, manter a qualidade das linhas geradas) os efeitos de redistribuição do ácido catalizador.

O efeito de  $t_{2b}$  foi melhor investigado. Para isso, amostras foram processadas nas mesmas condições modificando-se apenas  $t_{2b}$ . Este tempo foi ajustado para 30min, 1h, 2h, 3h, 6h, 8h e 24h. A seguir, clivou-se as lâminas para se observar os perfis obtidos. Os resultados obtidos são mostrados nas figuras 2.16 e 2.17.

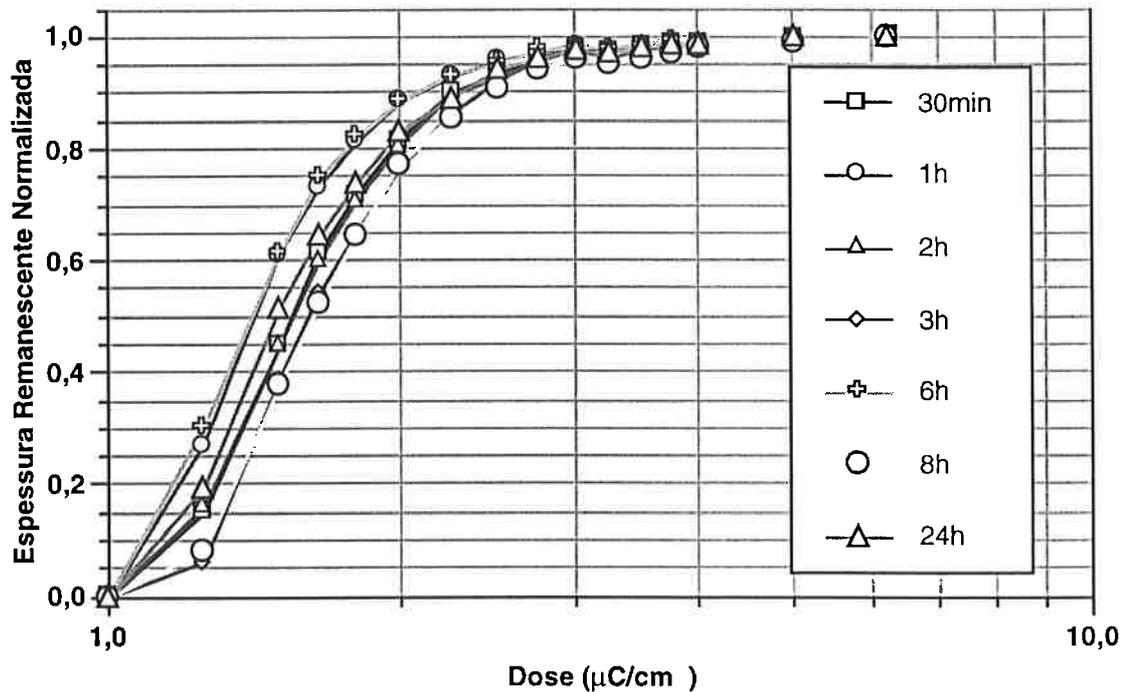


FIG. 2.16 Curvas de contraste para quatro amostras de resiste SAL601-ER7 para diferentes tempos de armazenamento a 5°C.

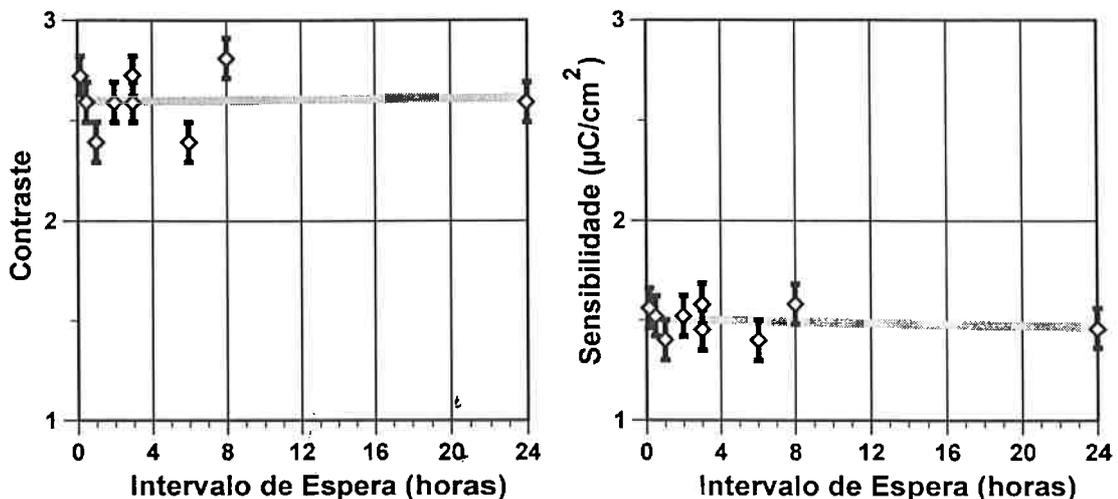


FIG. 2.17 Variação do Contraste e da Sensibilidade do resiste SAL601-ER7 para diferentes tempos de armazenamento a 5°C.

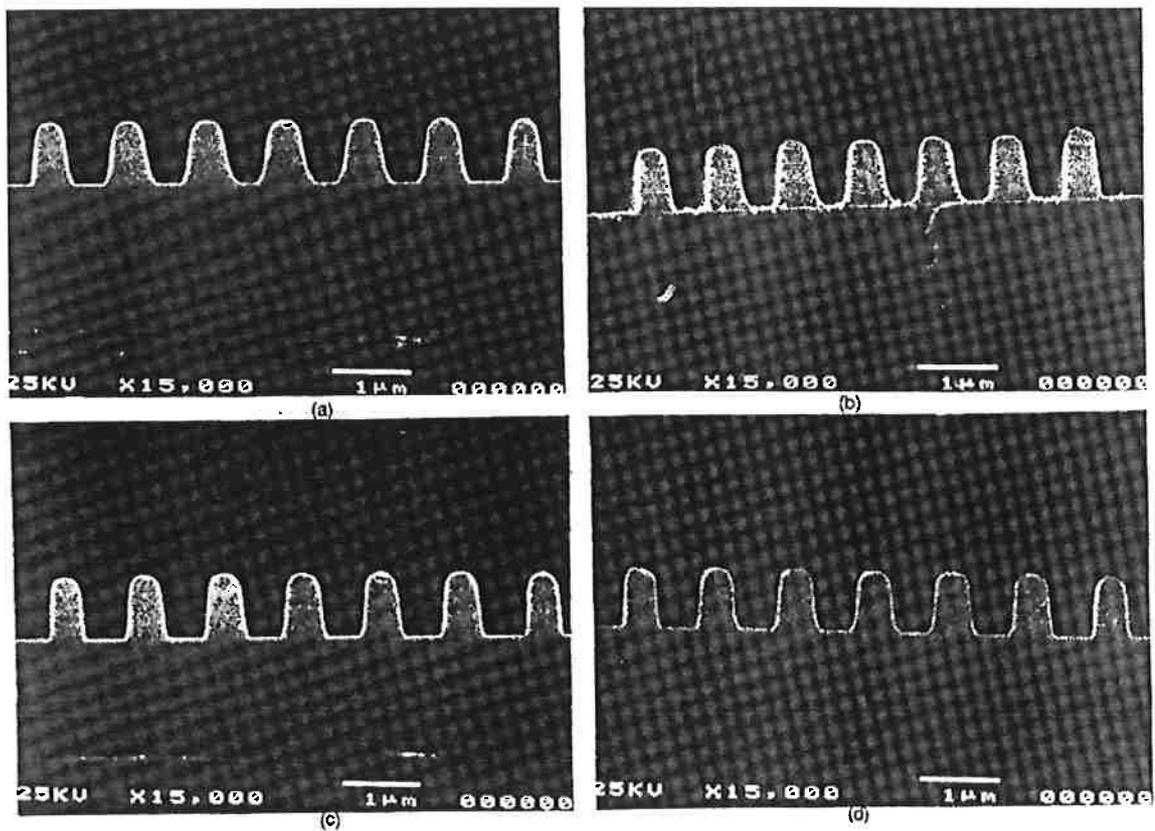


FIG. 2.18 Micrografias de perfis de linhas e espaços de  $0,5\mu\text{m}$  para diferentes intervalos de tempo entre exposição e PEB: a) 30min; b) 1 hora; c) 2 horas; d) 24 horas. Condições gerais:  $60\text{s}@105^\circ\text{C}$  de SB,  $60\text{s}@110^\circ\text{C}$  de PEB,  $6\text{min}@0,32\text{N}$  em MF312 de revelação e dose de exposição de  $5,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Embora as medidas macroscópicas da figura 2.17 não demonstrem uma degradação na qualidade do processo litográfico, os perfis apresentados na figura 2.18 mostram que há degradação do perfil tanto para tempos de espera curtos quanto para tempos de espera muito longos, sendo que o tempo ideal, para as condições de processamento aqui adotadas, é da ordem de 2 horas.

### **2.3.5 Substituição das Placas Quentes (Hot Plates) por Fornos (Ovens)**

Para substratos espessos ou de forma quadrada, como por exemplo máscaras de quartzo, não se utilizam placas quentes pois estas normalmente são automatizadas e em caso de máscaras de quartzo poderiam danificá-las. Além disso, as placas de quartzo são espessas e de baixa condutibilidade térmica e portanto o aquecimento em placas quentes não teria a uniformidade suficiente. Nestes casos, deve-se optar pela utilização de fornos de convecção (*ovens*) ao invés de placas quentes (*hot*

plates). Também deve-se notar que para a fabricação de máscaras não há necessidade do resiste ser espesso uma vez que não há variações na topografia da superfície, sendo recomendadas espessuras da ordem de 400 nm. Para a realização dos experimentos a seguir utilizou-se um forno de convecção forçada *Imperial IV* com controle de temperatura microcomputadorizado, o que garante uma uniformidade de temperatura de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Estudou-se detalhadamente a execução das etapas de aquecimento de pré-exposição e de pós-exposição em forno de convecção. Deve-se observar que enquanto o processo de aquecimento em uma placa quente é rápido e por condução (gradiente de temperatura placa – substrato – filme), o processo de aquecimento por forno é lento e por convecção (gradiente de temperatura paredes do forno – atmosfera do forno – filme – substrato)<sup>66</sup>. Isto implica em um completo ajuste de parâmetros para as etapas de aquecimento pré-exposição e pós-exposição.

Como o processo para placas quentes já foi otimizado, o objetivo é obter o mesmo desempenho litográfico substituindo-se as placas quentes por fornos. Utilizou-se uma abordagem inovadora, estimando-se a equivalência do pacote térmico por placa quente e por forno. Esta metodologia permite reduzir drasticamente o tempo de desenvolvimento do novo processo (com forno), sem a necessidade de repetir o grande número de experimentos já realizados no desenvolvimento do processo anterior (placa quente).

O papel principal da etapa de aquecimento de pré-exposição é a remoção de solvente do filme que, por sua vez, acarreta uma redução na espessura final. Assim, pode-se ajustar a temperatura e tempo de aquecimento em forno comparando-se as espessuras finais do filme de resiste. A figura 2.19 mostra os resultados de espessura final obtidos para um conjunto de amostras submetidas a diferentes cargas térmicas em placa quente e em forno.

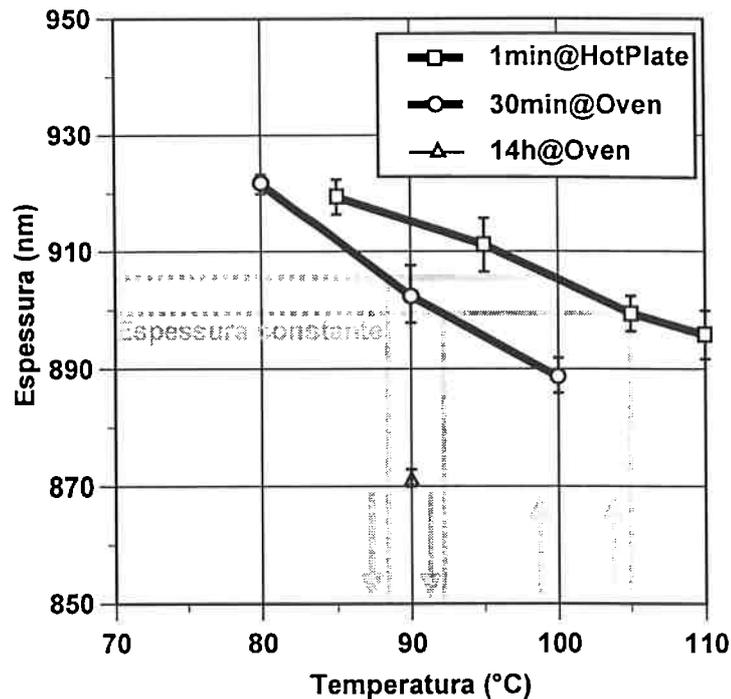


FIG. 2.19 Variação da espessura final de resiste em função das condições de aquecimento (em forno ou placa quente).

Verifica-se por essa figura que, em termos de redução da quantidade de solvente no filme, uma etapa de 1 minuto a 105°C em placa quente corresponde a uma etapa de 30 minutos a 92°C em forno de convecção. A utilização de tempos longos em fornos de convecção visa garantir a uniformidade de processo devido a sua lenta estabilização.

Da mesma forma que para o aquecimento de pré-exposição, embora hajam processos químicos envolvidos e a etapa de pós exposição seja em si uma etapa crítica, pode-se fazer uma estimativa inicial para o seu ajuste considerando que uma etapa de 1 minuto a 110°C em placa quente corresponde do ponto de vista térmico, para efeito de comparação, a uma etapa de 30 minutos a 95°C em forno de convecção.

Embora esses ajustes tenham por objetivo adequar o processo a máscaras de quartzo, estes primeiros testes foram realizados em lâminas de silício para se poder observar os perfis obtidos. As curvas de contraste comparativas entre os dois casos estão apresentadas na figura 2.20 e os valores de contraste e sensibilidade estão resumidos na tabela 2.12. Estes dois últimos levantamentos foram realizados tanto para espessuras de aproximadamente 900 nm quanto para 450 nm.

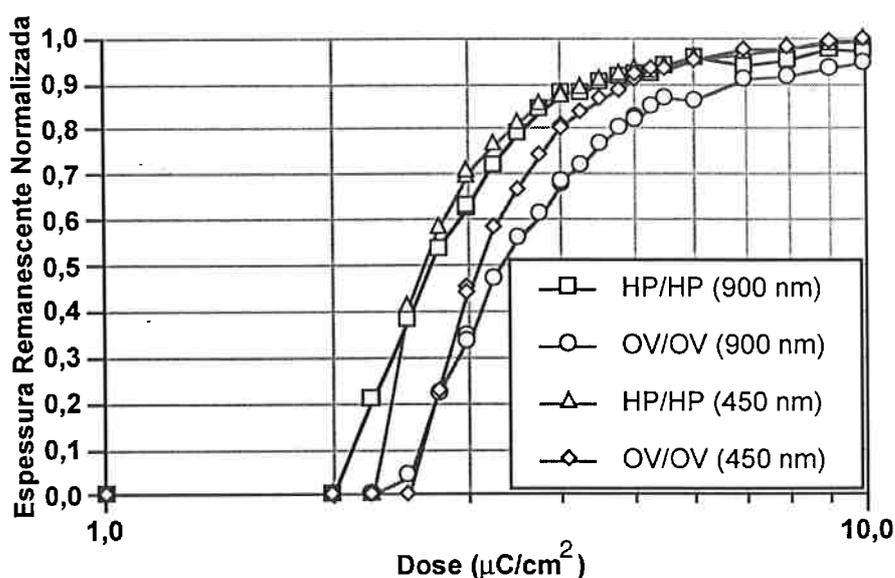


FIG. 2.20 Curvas de Contraste para resistes de 900nm e 450nm de espessura aquecidos em fornos de convecção (OV) ou placas quentes(HP).

TABELA 2.12 Resultados de Sensibilidade e Contraste para resistes de diferentes espessuras processados em fornos de convecção ou placas quentes.

	Espessura (nm)	SB-T (°C)	SB-t (min)	PEB-T (°C)	PEB-t (min)	Contraste	Sensibilidade ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
<b>Placa</b>	450 ± 10	105 ± 2	1,00 ± 0,02	110 ± 2	1,00 ± 0,02	3,9 ± 0,1	2,6 ± 0,1
	900 ± 10	105 ± 2	1,00 ± 0,02	110 ± 2	1,00 ± 0,02	2,4 ± 0,1	2,7 ± 0,1
<b>Forno</b>	450 ± 10	95 ± 2	30,0 ± 0,2	100 ± 2	30,0 ± 0,2	3,9 ± 0,1	3,1 ± 0,1
	900 ± 10	95 ± 2	30,0 ± 0,2	100 ± 2	30,0 ± 0,2	2,1 ± 0,1	3,2 ± 0,1

Ocorreu uma redução de contraste para as amostras de 900nm, tanto aquecidas em placas quentes quanto em forno, mostrando que houve alguma flutuação no processo que não foi considerada. Por outro lado, no sentido comparativo, as amostras processadas em forno e em placa quente apresentaram contrastes semelhantes, com uma piora de sensibilidade da ordem de 15% para os processos em forno. Assim, pode-se prever um bom desempenho do processo incluindo etapas em fornos.

A figura 2.21 apresenta o resultados obtidos para estruturas de 0,25 $\mu\text{m}$  em resiste com espessura de 450nm. Embora não se tenha preparado em placas quentes amostras com 450nm de espessura de resiste,

acredita-se que o desempenho litográfico de ambos os processos seja muito semelhante.

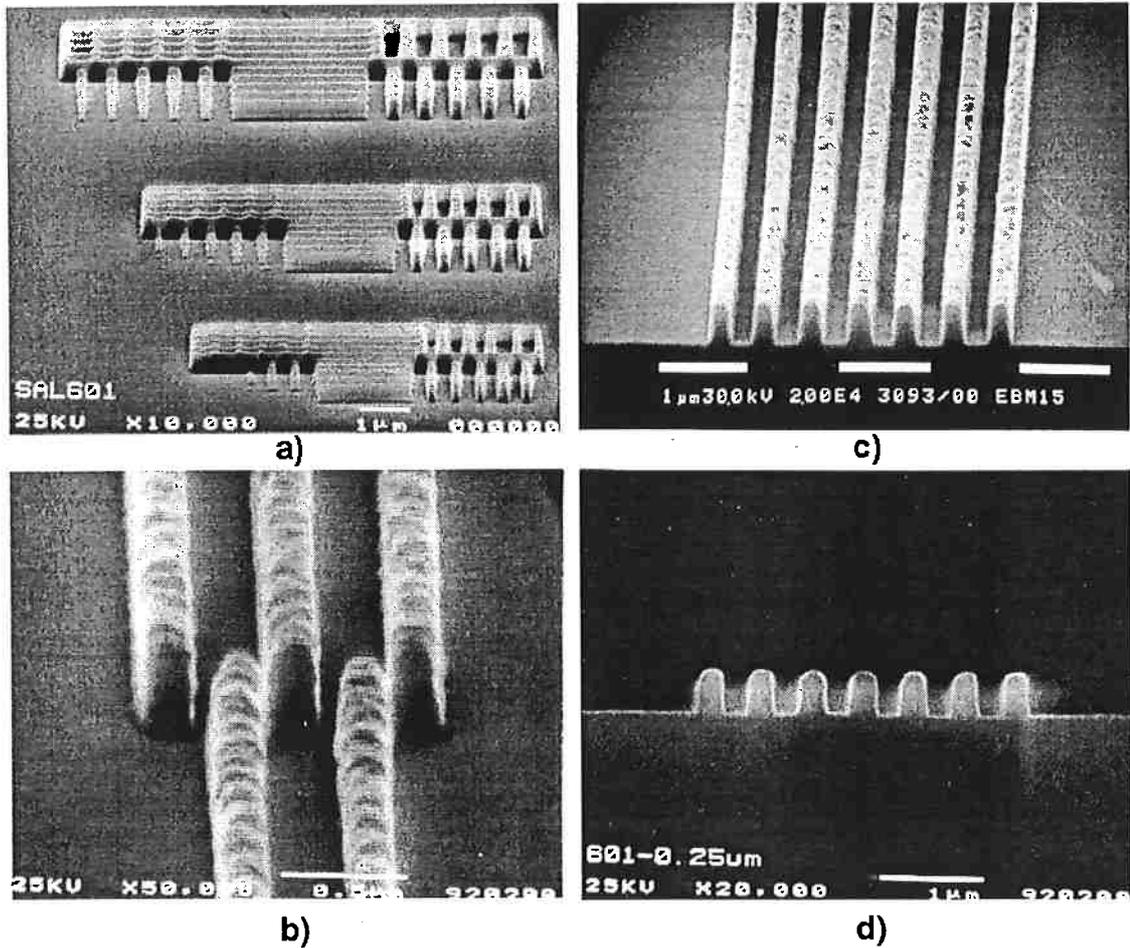


FIG. 2.21 Micrografias SEM de linhas e espaços de  $0,25\mu\text{m}$  em resiste SAL601-ER7 com espessura de  $450\text{nm}$  processado em forno de convecção: a) Linhas e espaços contínuos; b) linhas e espaços intercalados; c) linhas/espaços/janelas/pilares.

## **2.4 Conclusões**

Neste capítulo foram abordados os aspectos básicos para o desenvolvimento de um processo litográfico para o resiste amplificado quimicamente SAL601-ER7.

Mostrou-se que as principais etapas que afetam o desempenho do resiste SAL601-ER7 são as etapas de pós-aquecimento e revelação. Empregou-se o método estatístico de experimentos para a primeira fase da análise reduzindo o número de experimentos necessários. A seguir foram feitos ajustes no processo baseados no comportamento esperado do resiste e nos resultados obtidos na análise dos perfis em microscópio eletrônico de varredura.

Investigou-se a influência de parâmetros secundários de processamento, notadamente temperatura de pré-aquecimento e tempos de espera. Concluiu-se que com o aumento da temperatura de pré-aquecimento e mantendo-se o intervalo de tempo (a condição ambiente) entre exposição e pós-aquecimento rigorosamente constante, aumenta-se consideravelmente a resolução e estabilidade do processo.

Mostrou-se também que o resiste SAL601-ER7 é um candidato potencial para a confecção de máscaras, apresentando alta resolução e adequação a etapas em fornos de convecção.

## **2.5 Referências Bibliográficas**

1. FEDYNYSHYN, T.H.; SZMANDA, C.R.; BLACKSMITH, R.F.; HOUCK, W.E.; AND ROOT, J.C. Relationship between resist performance and reaction order in a chemically amplified resist system. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B11, n.6, pp.2798-806, Nov./Dec. 1993.
2. WALLRAFF, G.M.; ALLEN, R.D.; HINSBERG, W.D.; LARSON, C.F.; JOHNSON, R.D.; DIPIETRO, R.; BREYTA, G.; AND HACKER, N. Single-layer chemically amplified photoresists for 193 nm lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B11, n.6, pp.2783-8, Nov./Dec. 1993.
3. THACKERAY, J.W.; ORSULA, G.W.; BOHLAND, J.F.; AND MCCULLOUGH, A.W. Approaches to deep ultraviolet photolithography utilizing acid hardened resin photoresist systems. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B7, n.6, pp.1620-3, Nov./Dec. 1989.
4. KUBIAK, G.D.; KNEEDLER, E.M.; HWANG, R.Q.; SCHULBERG, M.T.; BERGER, K.W.; BJORKHOLM, J.E.; AND MANSFIELD, W.M. Characterization of chemically amplified resists for soft x-ray projection lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B10, n.6, pp.2593-9, Nov./Dec. 1992.
5. UMBACH, C.P.; BROERS, A.N.; WILLSON, C.G.; KOCH, R.; AND LAIBOWITZ, R.B. Nanolithography with an acid catalyzed resist. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B6, n.1, pp.319-22, Jan./Feb. 1988.
6. KIHARA, N.; USHIROGOUCHI, T.; TADA, T.; NAITO, T.; SAITO, S.; AND SASAKI, O. Novel Chemical Amplification Positive Resist Material for EB Lithography. **Proceedings of the SPIE**. v.1672, pp.194-203, 1992.
7. CEKAN, E.; FALLMANN, W.; FRIZA, W.; PASCHKE, F.; STANGL, G.; HUDEK, P.; BAYER, E.; AND KRAUS, H. Sub-0.25 $\mu$ m ion projection lithography (IPL) in PMMA- and novolak- based resist materials (RAY-PF, RAY-PN, SAL603). **Microelectronic Engineering**. v.17, pp.241-4, 1992.
8. LIU, H.; SEEGER, J.; POON, E.; OLSEN, R.J.; GRAZIANO, K.A.; AND ANDERSON, S.E. Study of ageing effects in a chemical amplification resist: SAL601-ER7. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B7, n.6, pp.1740-4, Nov./Dec. 1989.
9. MURAI, F.; NAKAYAMA, Y.; SAKAMA, I.; AND OKAZAKI, S. Electron Beam Direct Writing Technology for 64-Mb DRAM LSIs. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.29, n.11, pp.2590-5, Nov. 1990.
10. TOMO, Y.; KASUGA, T.; SAITO, M.; SOMEYA, A.; AND TSUMORI, T. 0.35 $\mu$ m rule device pattern fabrication using high absorption-type novolac photoresist in single layer deep ultraviolet lithography: Surface image transfer for contact hole fabrication. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B10, n.6, pp.2576-80, Nov./Dec. 1992.
11. YOSHIMURA, T.; AOKI, M.; ISHII, T.; AND OKAZAKI, S. Fabrication of 0.1 $\mu$ m Complementary Metal-Oxide-Semiconductor Devices. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.30, n.11B, pp.3277-81, Nov. 1991.
12. LAMOLA, A.A.; SZMANDA, C.R.; AND THACKERAY, J.W. Chemically Amplified Resists. **Solid State Technology**. v.34, n.8, pp.53-60, Aug. 1991.
13. WILLSON, C.G.; ITO, H.; FRÉCHET, J.M.J.; TESSIER, T.G.; AND HOULIHAN, F.M. Approaches to the Design of Radiation-Sensitive Polymeric Imaging Systems with Improved Sensitivity and Resolution. **Journal of The Electrochemical Society**. v.133, n.1, pp.181-7, Jan. 1986.
14. O'TOOLE, M.M.; D GRANDPRE, M.P.; AND FEELY, W.E. A Negative, Deep-UV Resist for 248 nm Lithography. **Journal of The Electrochemical Society**. v.135, n.4, pp.1026-7, Apr. 1988.

15. LIU, H.; D GRANDPRE, M.P.; AND FEELY, W.E. Characterization of a high-resolution novolak based negative electron-beam resist with  $4\mu\text{C}/\text{cm}^2$  sensitivity. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B6, n.1, pp.379-83, Jan./Feb. 1988.
16. D GRANDPRE, M.; GRAZIANO, K.; AND THOMPSON, S.D. High resolution, novolak based negative tone electron beam resist. **Proceedings of the SPIE**. pp.158-71, 923.
17. *Interuniversitair Micro-Elektronicca Centrum* vzw, Kapeldreef 75, B-3030, Leuven, Belgium.
18. BLUM, L.; PERKINS, M.E.; AND LIU, H.Y. A study of the effect of key processing variables on the lithographic performance of Microposit SAL601-ER7 resist. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B6, n.6, pp.2280-, Nov./Dec. 1988.
19. TAKAHASHI, H.; WAKUI, K.; HERR, D.J.C.; PETERSEN, J.S.; FEDYNYSHYN, T.H.; AND CRONIN, M.F. An advanced chemically amplified resist. **Proceedings of the SPIE**. v.1263, pp.330-42, 1990.
20. SHIPLEY EUROPE, LMTD. SAL601-ER7 Material Safety Data Sheet. **Shipley Company Inc.** pp.7, 1990.
21. FEDYNYSHYN, T.H.; CRONIN, M.F.; POLI, L.C.; AND KONDEK, C., "Process optimization of the ANR electron beam Microposit® SAL603™ e-beam resist," , 1991.
22. FEDYNYSHYN, T.H.; CRONIN, M.F.; POLI, L.C.; AND KONDEK, C. Process optimization of the advanced negative electron resist SAL605. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B8, n.6, pp.1454-60, Nov./Dec. 1990.
23. SHIPLEY EUROPE, LMTD. SAL603 Material Safety Data Sheet. **Shipley Company Inc.** pp.7, 1990.
24. SHIPLEY EUROPE, LMTD. SAL605 Material Safety Data Sheet. **Shipley Company Inc.** pp.6, 1990.
25. DAMMEL, R.; LINDLEY, C.R.; PAWLOWSKI, G.; SCHEUNEMANN, U.; AND THEIS, J. Highly sensitive x-ray and electron-beam resists using chemical amplification. [s.n.t.].
26. DAMMEL, R.; DOSSEL, K.F.; LINGNAU, J.; THEIS, J.; HUBER, H.; AND OERTEL, H. Photocatalytic novolak-based positive resist for X-ray lithography — kinetics and simulation —. **Microelectronic Engineering**. v.6, pp.503-9, 1987.
27. BALLHORN, R.U.; DAMMEL, R.; DAVID, H.H.; ECKES, C.; FICKE-DAMM, A.; KREUER, K.; PAWLOWSKI, G.; AND PRZYBILLA, K. Performance Optimization of the Chemically Amplified Resist RAY-PF. [s.n.t.]. ???.
28. KRASNOPEKOVA, A.A.; TURNER, S.W.; OCOLA, L.; AND CERRINA, F. Effect of low-solubility surface layer on development of AZ-PF514. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B11, n.6, pp.2829-33, Nov./Dec. 1993.
29. MENSCHIG, A.; FORCHEL, A.; DAMMEL, R.; LINGNAU, J.; SCHEUNEMANN, U.; THEIS, J.; AND PONGRATZ, S. High sensitivity positive tone x-ray resist: RAY-PF-performance under e-beam exposure. **Microelectronic Engineering**. v.9, pp.571-4, 1989.
30. MESCHEDER, U.; LIFKA, U.M.H.; DAMMEL, R.; PAWLOWSKI, G.; AND THEIS, J. Application of positive and negative tone X-ray resist for  $0.5\mu\text{m}$  CMOS device fabrication. **Microelectronic Engineering**. v.11, pp.481-5, 1990.
31. GRIMM, J.; CHLEBEK, J.; SCHULZ, T.; AND HUBER, H.L. The influence of resist processing on linewidth control in X-ray lithography: Post exposure bake. **Proceedings of the SPIE**.
32. WEIB, M.; OERTEL, H.K.; AND KRAUSER, J. Simulation of Resist Development on Wafer Topography in X-ray Lithography. **Microelectronic Engineering**. v.17, pp.409-12, 1992.

33. PONGRATZ, S.; DEMMELER, R.; EHRLICH, C.; KOHLMANN, K.; REIMER, K.; DAMMEL, R.; HESSEMER, W.; LINGNAU, J.; SCHEUNEMANN, U.; AND THEIS, J. E-beam application of highly sensitive positive and negative-tone resists for x-ray mask making. **Proceedings of the SPIE**. v.1089, pp.303-16, 1989.
34. HOECHST AG, Fax Message. **Hoechst AG**. pp.5, Apr. 1991.
35. LIU, H. AND OWEN, G. The effect of resist contrast on linewidth error induced by e-beam proximity exposure. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B8, n.6, pp.1872-6, Nov./Dec. 1990.
36. WOLF, S. AND TAUBER, R.N. **Silicon Processing for the VLSI Era: Process Technology**. Lattice Press, 1987. v.1, p.410.
37. VOLLENBROEK, F.A., *Microelectronic Lithography*, Course Notes, July 1988, p.39, .
38. SHIPLEY COMPANY INC., "*Microposit® SAL® 600 E-BEAM PROCESS*," L16, 1988.
39. AZUMA, T.; MASUI, K.; TAKIGAMI, Y.; SASAKI, H.; SAKAI, K.; NOMAKI, T.; KATO, Y.; AND MORI, I. Prebake Effects in Chemical Amplification Electron-Beam Resist. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.30, n.11B, pp.3138-41, Nov. 1991.
40. LEE, Y.H.; BROWNING, R.; AND PEASE, R.F.W. E-Beam Lithography at Low Voltages. **Proceedings of the SPIE**. v.1671, pp.155-, 1992.
41. FEDYNYSHYN, T.H.; CRONIN, M.F.; AND SZMANDA, C.R. The relationship between critical dimension shift and diffusion in chemically amplified resist systems. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B9, n.6, pp.3380-6, Nov./Dec. 1991.
42. YOSHIMURA, T.; NAKAYAMA, Y.; AND OKAZAKI, S. Acid-diffusion effect on nanofabrication in chemical amplification resist. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B10, n.6, pp.2615-9, Nov./Dec. 1992.
43. FEDYNYSHYN, T.H.; CRONIN, M.F.; POLI, L.C.; AND KONDEK, C. Process Optimization of the ANR Electron resist SAL605. [s.n.t.].
44. FEDYNYSHYN, T.H. Comparison of the Lithographic Performance of SAL601-ER7, SAL603, and SAL605 Electron Beam ANR Resists. **techinal report, Shipley Company Inc.** pp.14, 1990.
45. FEDYNYSHYN, T.H.; CRONIN, M.F.; POLI, L.C.; AND KONDEK, C. Process optimization of the ANR electron beam Microposit® SAL605™ e-beam resist. **techinal report, Shipley Company Inc.** pp.12, 1991.
46. KOSTELAK, R.L.; RESNICK, D.J.; KUNG, E.H.; CUMMINGS, K.D.; AND VAIDYA, S. *The use of a chemically amplified resist for e-beam lithography*. In: *Microlithographic Seminar*, 1990. **Proceedings**. KTI Chemicals, Inc.. p.39-52. L16.
47. ROSSEAUX, F.; HAGHIRI-GOSNET, A.M.; KEBABI, B.; CHEN, Y.; AND LAUNOIS, H. Fabrication of sub-100 nm linewidth x-ray masks and replication using synchrotron radiation at SUPER-ACO. **Microelectronic Engineering**. v.17, pp.157-60, 1992.
48. HARTNEY, M.A.; SHAVER, D.C.; SHEPARD, M.I.; HUH, J.S.; AND MELNGAILIS, J. Surface Imaging of Focused Ion Beam Exposed Resists. ?????. ?????.
49. DEGUCHI, K.; MIYOSHI, K.; ISHII, T.; AND MATSUDA, T. Patterning Characteristics of a Chemically-Amplified Negative Resist in Synchrotron Radiation Lithography. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.31, n.9A-part1, pp.2954-8, Sept. 1992.
50. MATSUI, S.; KOJIMA, Y.; OCHIAI, Y.; AND HONDA, T. High-resolution focused ion beam lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B9, n.5, pp.2622-32, Sept./Oct. 1991.

51. KUMAR, R. AND FUJII, K. Thermal stability improvement in novolak based resist by synchrotron radiation hardening process. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B9, n.5, pp.2523-5, Sept./Oct. 1991.
52. BERNSTEIN, G.H.; LIU, W.P.; KHAWAJA, Y.N.; KOZICKI, M.N.; FERRY, D.K.; AND BLUM, L. High-resolution electron beam lithography with negative organic and inorganic resists. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B6, n.6, pp.2298-302, Nov./Dec. 1988.
53. DECKERT, C.A. AND PETERS, D.A. Processing Latitude in Photoresist Patterning. **Solid State Technology**. v.23, n.1, pp.76-80, Jan. 1980.
54. BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; AND HUNTER, J.S. **Statistics for Experimenters**. John Wiley & Sons, 1978. (Probability and Mathematical Statistics).
55. MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments**. 2nd Ed.. New York, John Wiley & Sons, 1984.
56. YIN, G.Z. AND JILLIE, D.W. Orthogonal Design for Process Optimization and its Application in Plasma Etching. **Solid State Technology**. v.30, n.5, pp.127-32, May 1987.
57. JENKINS, M.W.; MOCELLA, M.T.; ALLEN, K.D.; AND SAWIN, H.H. The Modeling of Plasma Etching Processes Using Response Surface Methodology. **Solid State Technology**. v.29, n.4, pp.175-82, Apr. 1986.
58. CORPORATION, B.N.S.P. *Bolt Berenak and Newman Corp.*, 10 Fawcett Street, Cambridge, MA 02238, USA.
59. FUKUDA, H. AND OKAZAKI, S. Kinetic Model and Simulation of Chemical Amplified Resists. **Journal of The Electrochemical Society**. v.137, n.2, pp.675-9, Feb. 1990.
60. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.332.
61. SCHLEGEL, L.; UENO, T.; HAYASHI, N.; AND IWAYANAGI, T. Determination of acid diffusion in chemical amplification positive deep ultraviolet resists. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B9, n.2, pp.278-89, Mar./Apr. 1991.
62. VACHETTE, T.; PANIEZ, P.J.; AND MADORE, M. Silylation and dry development of three component resists for half-micron lithography.
63. ISHII, T. AND MATSUDA, T. Contrast Enhancement of SAL Resist by Reducing Residual Solvent at Prebake. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.30, n.7A, pp.L1215-L1217, July 1991.
64. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.333.
65. NAKAMURA, J.; BAN, H.; AND TANAKA, A. Influence of Acid Diffusion on the Lithographic Performance of Chemically Amplified Resists. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.31, n.12B-Pt.1, pp.4294-4300, Dec. 1992.
66. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.331.

# **DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO TRIPLA CAMADA EMPREGANDO RESISTE AMPLIFICADO QUIMICAMENTE**

# **3**

## **3.1 Motivação**

Como salientado no Capítulo 1, processos tripla camada, embora complexos do ponto de vista de processamento, apresentam algumas vantagens que os tornam adequados a certas aplicações. Estas aplicações estão quase sempre associadas à área de pesquisa e desenvolvimento<sup>1,2,3</sup>, sendo que na literatura consultada é mencionado apenas um caso onde um processo de litografia multicamadas foi utilizado em produção<sup>4</sup>.

No caso específico de litografia por feixe de elétrons, as principais vantagens do processo tripla camada são:

- a) maior resistência a etapas de processamento posteriores, tais como corrosão por plasma;
- b) redução acentuada dos efeitos de proximidade, aumentando a resolução efetiva do processo;
- c) redução da variação da largura de linha ao passar por degraus acentuados (melhor controle de dimensão crítica).

Os processos tripla camada podem empregar tanto resistes positivos quanto negativos. O IMEC utiliza um processo tripla camada positivo que emprega o resiste DR60 da Toray Soda e um processo tripla camada negativo que emprega o resiste CMS-EX(R) da Toyo Soda. Em ambos os casos emprega-se o resiste positivo JSR-PFR3003A como camada de planarização e *spin-on glass* (SOG) como camada intermediária.

### **3.2 Processo Tripla Camada empregando Resiste Negativo CMS-EX(R)**

O processo tripla camada negativo emprega o resiste JSR-PFR3003A (viscosidade 18 cP) da UCB-JSR Electronics Inc. como camada inferior, o *spin-on glass* (SOG) AccuGlass-103 da Allied Signal como camada intermediária e o elétron resiste negativo CMS-EX(R) da Toyo Soda como camada superior.

O resiste positivo JSR-PFR3003A foi escolhido pois sua formulação, além da formulação DQN, emprega poliimida na matriz polimérica o que permite que sua estabilidade térmica<sup>5</sup> seja estendida a 200°C ao invés dos 150°C da formulação DQN tradicional. Isto é um fator importante pois o processamento<sup>6</sup> do SOG impõe o uso de temperaturas superiores a 150°C que tornam os resistes DQN tradicionais potencialmente quebradiços<sup>7</sup> devido ao surgimento de tensões internas.

O processamento tripla camada inicia-se desidratando-se a lâmina em forno de convecção por 30 minutos a 250°C. A seguir espalha-se o resiste JSR-PFR3003A durante 90 segundos a 3500 rpm para se obter uma espessura de 1,0 µm em um módulo de processamento integrado para litografia (*wafer track*). Faz-se a cura para eliminação do solvente do resiste aquecendo-se o filme na chapa quente (*hot plate*) do módulo integrado por 1 minuto a 95°C seguido de um aquecimento em forno de convecção por 60 minutos a 95°C. A seguir, para realizar enrigecimento (*thermal crosslinking*) do resiste faz-se um novo aquecimento no mesmo forno de convecção por 60 minutos a 200°C.

O espalhamento e a cura do *spin-on glass* (SOG) AccuGlass-103 são feitos no módulo de processamento integrado. Espalha-se o SOG durante 30 segundos a 5000 rpm para se obter uma espessura de 0,1µm (emprega-se um filtro para reter particulados). A cura é feita inicialmente por 60 segundos a 95°C na placa quente do módulo integrado para a remoção de solventes e a seguir por 60 segundos a 170°C na mesma placa quente para a cura do filme.

Para melhorar a aderência do resiste da camada superior ao SOG, realiza-se um processo de plasma de O<sub>2</sub> de curta duração (*O<sub>2</sub> plasma flash*) em um equipamento de corrosão por plasma do tipo magnetron RIE modelo MIE720 da Materials Research Corporation (MRC). Faz-se uma corrosão de 35 segundos empregando-se 80 sccm de O<sub>2</sub> a uma potência de 1

kW. Nestas condições a pressão de processo é de 6 mTorr e a tensão de autopolarização de substrato ( $V_{DC}$ ) é de  $-100$  V.

A seguir realiza-se uma nova etapa de desidratação em forno de convecção, iniciando-se o processo de desidratação a  $80^{\circ}\text{C}$ , colocando-se a lâmina no forno e ajustando-o para atingir a temperatura de  $130^{\circ}\text{C}$  em 15 minutos e nela permanecer por mais 15 minutos. Não se expõe a lâmina diretamente à temperatura de  $130^{\circ}\text{C}$  para se evitar trincas na camada de SOG. Aguarda-se cerca de 5 minutos para resfriar a lâmina e em seguida faz-se o espalhamento do resiste CMS-EX(R) da camada superior no módulo de processamento integrado. Espalha-se o resiste durante 60 segundos a 3000 rpm para se obter uma espessura de  $0,4\mu\text{m}$ . A cura é feita no forno de convecção por 30 minutos a  $120^{\circ}\text{C}$ .

Em nenhuma etapa utiliza-se promotor de aderência. Além disso, caso a camada de SOG seja espalhada sobre a lâmina após 4 ou mais horas desde a preparação da camada inferior, antes executa-se um passo adicional de desidratação em forno de convecção por 15 minutos a  $200^{\circ}\text{C}$ . Todas as etapas no forno de convecção são realizadas em ambiente de nitrogênio.

A exposição é realizada no equipamento tanto a  $20\text{keV}$  quanto a  $40\text{keV}$  de energia. No primeiro caso a dose de trabalho é em torno de  $35\mu\text{C}/\text{cm}^2$  (compatível com os valores de literatura<sup>8, 9</sup>) e no segundo caso a dose de trabalho é em torno de  $60\mu\text{C}/\text{cm}^2$  para traçados densos contendo linhas e espaços de  $0,25\mu\text{m}$  (*0,25 $\mu\text{m}$  equal lines and spaces – 1/s*).

Após a exposição o resiste CMS-EX(R) é revelado a temperatura ambiente em três banhos: 3 minutos de revelação em isoamilacetato/dinormalbutiletoxi (iAAc/DnBE) 1:1; 1 minuto de revelação/interrupção em iAAc/DnBE 1:3 e 2 minutos de lavagem (*rinse*) em álcool n-propílico.

Em seguida é feito um pós-aquecimento (*postbake*) em forno de convecção iniciando-se em  $80^{\circ}\text{C}$  e permanecendo em  $130^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos para remoção de solventes e para enrigecimento (*hardening*) do resiste.

Uma vez feita a litografia da camada superior passa-se a corrosão da camada de SOG. Este processo é feito em um equipamento de corrosão por plasma Tegal 903 a uma pressão de 2,2 Torr, uma potência de 600W e empregando-se uma mistura de gases  $\text{CHF}_3$  (20 sccm),  $\text{C}_2\text{F}_6$  (10

sccm) e He (65 sccm) por um tempo de 45 segundos. Este tempo corresponde a uma porcentagem de *overetching* de 30%.

A seguir é feita a corrosão da camada inferior no equipamento de corrosão por plasma modelo MRC-MIE720. Faz-se uma corrosão de aproximadamente 40 segundos empregando-se 80 sccm de O<sub>2</sub> a uma potência de 2 kW. Isto corresponde a uma porcentagem de *overetching* de 50%.

Após estas etapas, a lâmina está pronta para processamento posterior. A figura 3.1 apresenta algumas estruturas obtidas por este processo.

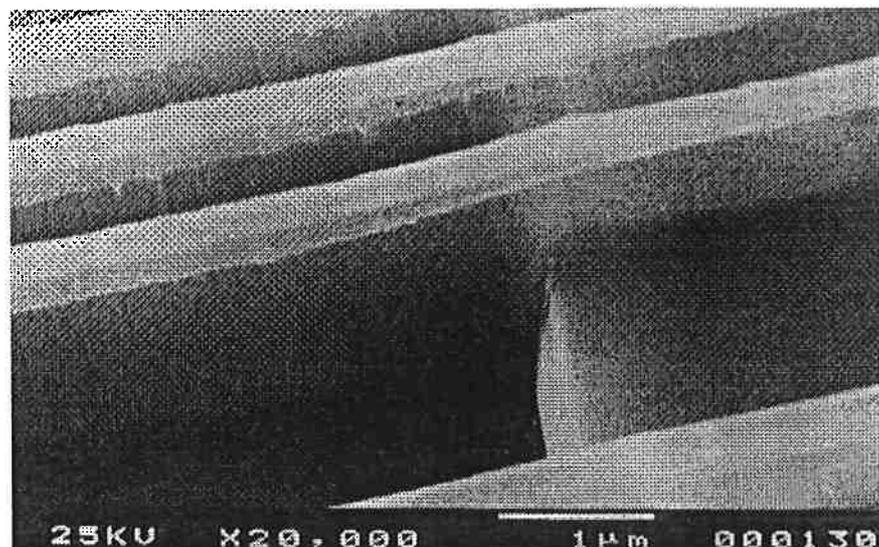


Figura 3.1 Linhas de 0,5µm de largura sobre topografia obtidas pelo processo de tripla camada empregando resiste CMS-EX(R). A exposição foi realizada com energia de 20keV e dose de 36,8µC/cm<sup>2</sup>.

### **3.3 Processo Tripla Camada empregando Resiste Negativo SAL601**

O desenvolvimento de um processo tripla camada empregando resiste SAL601 visou explorar a alta resolução deste resiste negativo e comparar o desempenho do processo desenvolvido com o desempenho do processo empregando resiste CMS-EX(R). Empregou-se o resiste SAL601 da Shipley Co. tanto como camada inferior (planarização) quanto como camada superior. Da mesma forma que no processo tripla camada com CMS-EX(R), empregou-se o *spin-on glass* (SOG) AccuGlass-103 da Allied Signal como camada intermediária.

O processamento é iniciado da mesma forma que o processamento de tripla camada empregando resiste CMS-EX(R), isto é, desidratando-se a lâmina em forno de convecção por 30 minutos a 250°C. A seguir espalha-se o resiste SAL601 (diluído 1:1 em MICROPOSIT THINNER®) durante 60 segundos a 1500 rpm para se obter uma espessura de 1,1 µm ou a 3500 rpm para se obter uma espessura de 0,7 µm no módulo de processamento integrado para litografia (*wafer track*). Faz-se a cura para eliminação do solvente aquecendo-se o filme na chapa quente (*hot plate*) do módulo integrado por 1 minuto a 105°C.

A principal função do resiste da camada inferior é ao mesmo tempo planarizar a superfície da lâmina e servir de máscara para as etapas de processo posteriores. Ele também deve servir como suporte mecânico das camadas superiores. A fim de preencher todos estes requisitos e não degradar termicamente o resiste, empregou-se uma etapa de aquecimento em forno de convecção por 30 minutos a 220°C que é a maior temperatura de processamento sugerida pelo fabricante<sup>10</sup>. Desta forma garante-se que o resiste sofreu inicialmente escoamento e a seguir enrigecimento por ligações cruzadas devido a processos térmicos (*thermal crosslinking*) e que conseqüentemente teve suas características de planarização, resistência a plasma e rigidez mecânica melhoradas.

O espalhamento e a cura do *spin-on glass* (SOG do tipo silicato) AccuGlass-103 são feitos no módulo de processamento integrado exatamente da mesma forma que para o processo tripla camada com CMS-EX(R). Espalha-se o SOG durante 30 segundos a 5000 rpm para se obter uma espessura de 0,15 µm (emprega-se um filtro para reter particulados). A cura é feita inicialmente por 60 segundos a 95°C na placa quente do módulo integrado para a remoção de solventes e a seguir por 60 segundos a 170°C na mesma placa quente para a cura do filme. Utiliza-se também a mesma etapa para melhorar a aderência do resiste da camada superior ao SOG no equipamento de corrosão por plasma MRC-MIE720 fazendo-se uma corrosão (*plasma flash*) de 35 segundos empregando-se 80 sccm de O<sub>2</sub> a uma potência de 1 kW. Nestas condições obtém-se as mesmas leituras que no caso anterior, ou seja, a pressão de processo é de 6 mTorr e a tensão de autopolarização de substrato (V<sub>DC</sub>) é de -100 V.

Realiza-se então a nova etapa de desidratação em forno de convecção, iniciando-se o processo de desidratação a 80°C, colocando-se a lâmina no forno e ajustando-o para atingir a temperatura de 130°C e nela

permanecer por 30 minutos. Aguarda-se cerca de 5 minutos para resfriar a lâmina e em seguida faz-se o espalhamento e cura do resiste SAL601 da camada superior no módulo de processamento integrado. Espalha-se o resiste durante 60 segundos a 1800 rpm para se obter uma espessura de 0,45 $\mu$ m. A cura é feita no próprio módulo integrado por 60 segundos a 105°C. O processamento da camada superior obedece os parâmetros definidos no capítulo 2 deste trabalho.

Novamente, todas as etapas no forno de convecção são realizadas em ambiente de nitrogênio, não se utilizou promotor de aderência e executou-se um passo adicional de desidratação em forno de convecção por 15 minutos a 200°C caso a camada de SOG seja espalhada sobre a lâmina após 4 ou mais horas desde a preparação da camada inferior.

A exposição é realizada no equipamento tanto a 20keV quanto a 40keV de energia. No primeiro caso a dose de trabalho é em torno de 8  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> e no segundo caso a dose de trabalho é em torno de 13 $\mu$ C/cm<sup>2</sup> para traçados densos contendo linhas de 0,25 $\mu$ m.

Após a exposição o resiste SAL601 sofre um pós-aquecimento (*postexposure bake*) por 60 segundos a 110°C e a seguir é revelado em revelador MF312 (TMAH 0.32N) por 4 minutos a temperatura ambiente e lavado em água deionizada até atingir-se 18M $\Omega$ .

Este processo, quando realizado a 40keV, deu origem a curva de contraste apresentada na figura 3.2.

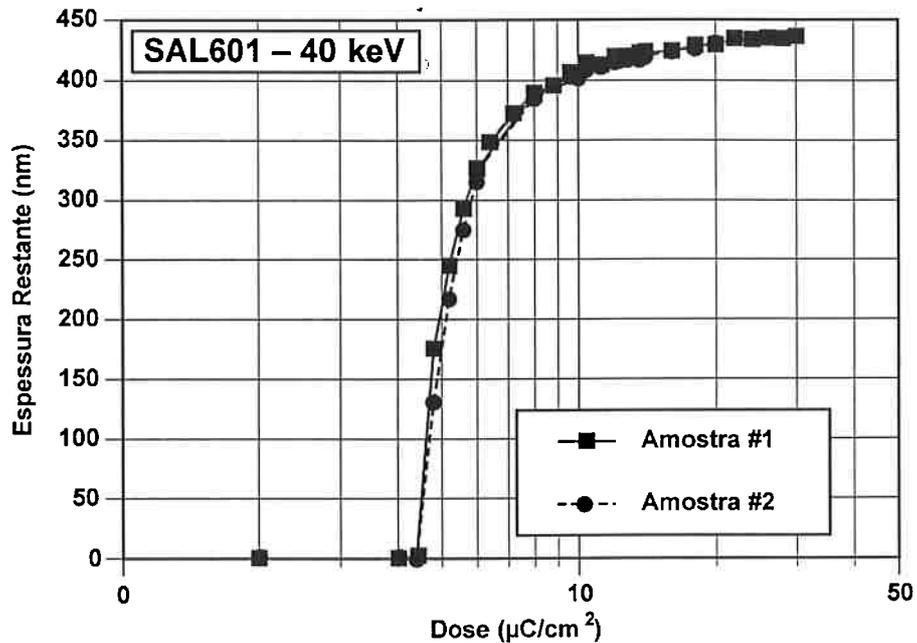


Figura 3.2 Curvas de contraste para amostras com SAL601 submetidas a um feixe de elétrons com energia de 40keV. Principais parâmetros: resiste com espessura de  $0,44\mu\text{m}$ , pré-aquecimento de  $60\text{s}@105^\circ\text{C}$ , pós aquecimento de  $60\text{s}@110^\circ\text{C}$ , revelação de 4 min em MIF312-0,32N. Para a medida utilizou-se a mesma escada com 40 doses do Capítulo 2.

Em linhas de dimensões muito pequenas é comum haver a presença de regiões que não estão completamente reveladas ou que apresentam traços de resiste (*scum*) na base das estruturas, tanto por efeito de proximidade como pela dificuldade do revelador em atingir tais regiões. A figura 3.3 ilustra tal problema.

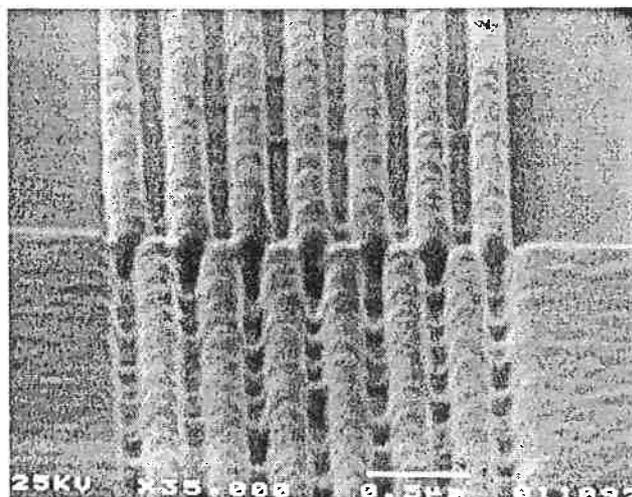


Figura 3.3 Estruturas de  $0,15\mu\text{m}$  em resiste SAL601 sobre SOG que apresentam traços de resiste nas regiões entre linhas que deveriam estar completamente reveladas. Principais parâmetros: resiste com espessura de  $0,44\mu\text{m}$ , pré-aquecimento de  $60\text{s}@105^\circ\text{C}$ , pós aquecimento de  $60\text{s}@110^\circ\text{C}$ , revelação de 4 min em MIF312-0,32N. Feixe com energia de 40 keV e dose de exposição de  $18,0\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Assim, costuma-se realizar uma etapa de corrosão por plasma que tem o objetivo de remover uma espessura pequena do filme em toda a extensão da lâmina, tipicamente em torno de 50nm. Com isso, reduz-se significativamente o efeito de traços de resiste na base das estruturas e o efeito de pontes (*bridges*) entre estruturas adjacentes. Com este objetivo testou-se dois processos padrão de corrosão a seco a fim de determinar qual deles surtia melhor efeito. O resultado do primeiro processo (MRC-MIE720, 40sccm de O<sub>2</sub>, 500W, 10 segundos) pode ser visto na figura 3.4a enquanto o resultado do segundo processo (MRC-MIE720, 25sccm de O<sub>2</sub>, 500W, 5 segundos) pode ser visto na figura 3.4b.

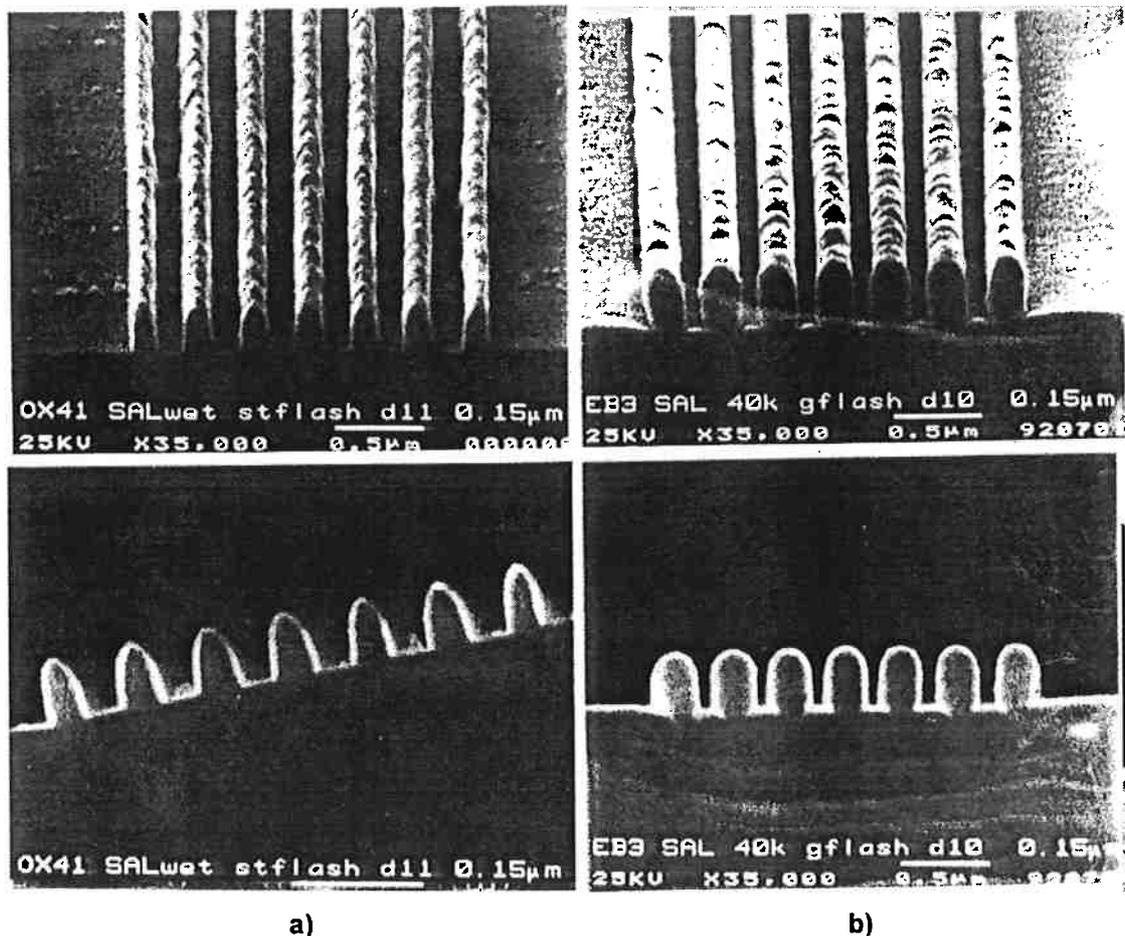


Figura 3.4 Comparação entre dois processos para redução de pontes (*bridges*) e traços de resiste (*scum*) na base das estruturas com espessura inicial de 440nm: a) MRC-MIE720, 40sccm de O<sub>2</sub>, 500W, 10 segundos, com redução de 143nm na espessura; b) MRC-MIE720, 25sccm de O<sub>2</sub>, 500W, 5 segundos, com redução de 60nm na espessura.

O processo da figura 3.4a apresenta uma deformação significativa das estruturas de 0,15 $\mu$ m. Isto pode ocorrer devido ao fenômeno de facetamento das bordas do resiste<sup>11</sup> quando este é submetido a corrosão por plasma. A espessura de resiste removida é da ordem de 143nm,

como medida por perfilometria. Portanto removeu-se mais de 30% da espessura inicial de resiste, o que é considerado excessivo. Por estes motivos este processo foi descartado.

O segundo processo, apresentado na figura 3.4b mostra perfis mais abruptos e uma remoção do filme significativamente menor, em torno de 60nm. Inspeccionando-se as estruturas de 0,15 $\mu$ m não se encontraram resíduos de resiste entre as linhas, o que mostra a adequação deste processamento. Assim, adotou-se esta etapa como uma etapa padrão adicional para este processo tripla camada.

Em seguida faz-se um outro pós-aquecimento em forno de convecção por 30 minutos a 120°C para remoção de solventes e para enrijecimento (*hardening*) do resiste.

A figura 3.5 mostra a imagem da camada superior assim obtida.

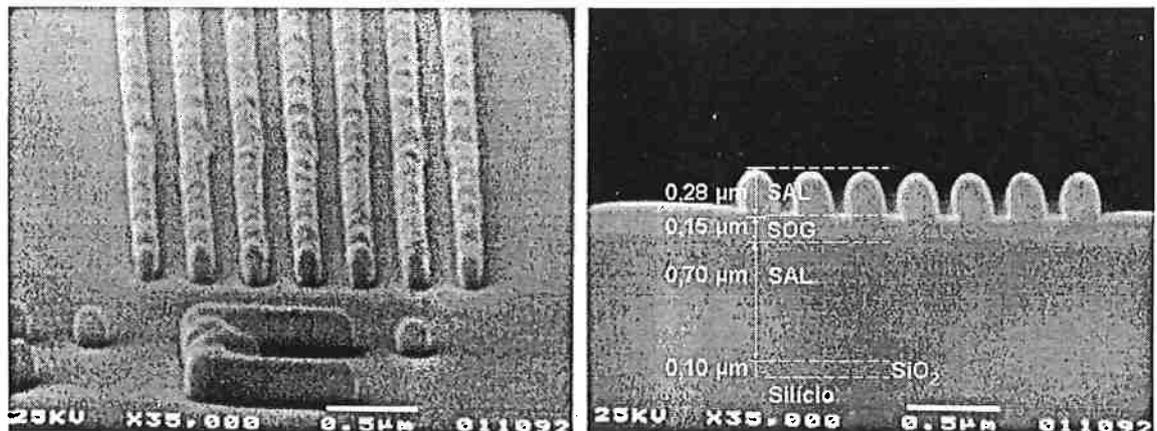


Figura 3.5 Linhas e espaços de 0,15 $\mu$ m obtidos na camada superior do processo de tripla camada empregando SAL601. A exposição foi realizada com energia de 40keV e dose de 16,5 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>.

Uma vez feita a litografia da camada superior passa-se à corrosão da camada de SOG. Este processo é idêntico ao utilizado para o processo tripla camada com CMS-EX(R). Ele é feito no equipamento de corrosão por plasma Tegal 903 a uma pressão de 2,2 Torr, uma potência de 600W e empregando-se uma mistura de gases CHF<sub>3</sub> (20 sccm), C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (10 sccm) e He (65 sccm) por um tempo de 45 segundos. Este tempo corresponde a uma porcentagem de *overetching* de 30%.

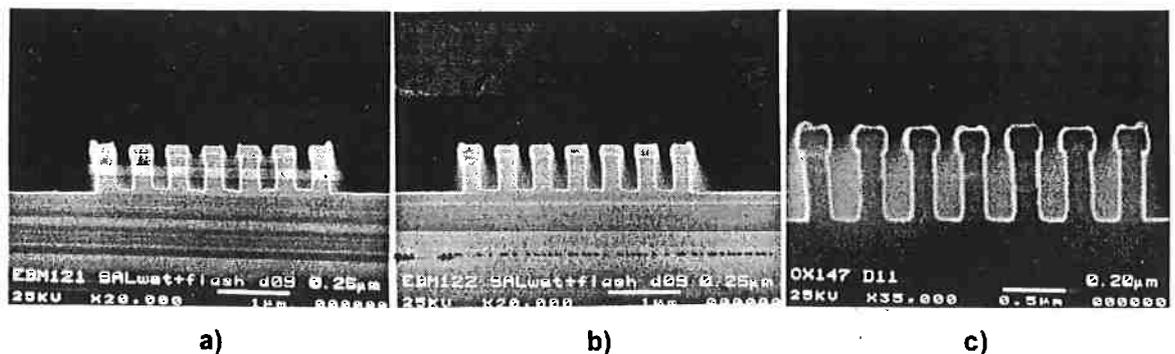
A seguir é feita a corrosão da camada inferior no equipamento de corrosão por plasma modelo MRC-MIE 720. Como esta também era uma nova etapa, uma vez que não se havia utilizado o resiste SAL601 nesta camada anteriormente, procedeu-se a uma otimização da etapa de corrosão

por plasma da camada inferior empregando sugestões de processamento utilizados em outras etapas de revelação a seco, como mostra a tabela 3.1.

**Tabela 3.1** Processamentos do processo tripla camada testados para a corrosão a seco no equipamento MRC-MIE720 da camada inferior de 700 nm de resiste SAL601.

Processamento	Parâmetros de Processo			Comentários
	Fluxo de O <sub>2</sub> (sccm)	Potência (kW)	Tempo de corrosão (s)	
<i>n1</i>	60	1,0	45	P = 5,5mTorr Vdc = -85V
<i>n2</i>	80	1,0	35	P = 6,6mTorr Vdc = -85V
<i>n3</i>	80	1,5	25	P = 6,3mTorr Vdc = -110V

Analisando-se amostras semelhantes às aquelas apresentadas nas figuras 3.6a) e 3.6b), tanto o processamento *n1* quanto o processamento *n2* apresentaram efeito de carga nos vãos entre as estruturas e um arredondamento das paredes laterais da camada de resiste. Portanto conclui-se que há a necessidade de um aumento do bombardeamento iônico durante a corrosão. No equipamento MRC-MIE720 este aumento de bombardeamento é mais facilmente obtido pelo aumento da potência. Aumentando-se a potência para 1,5kW, de acordo com o processamento *n3*, obteve-se as estruturas da figura 3.6c). Este último processamento foi considerado o mais adequado. O aumento da potência poderia levar a uma deterioração da camada de SOG, fato este não observado para tempos de 25 segundos. Nos três processamentos, os tempos de corrosão foram ajustados considerando-se um *overetching* de 33%. Foram feitas tentativas com um *overetching* de 50% mas neste caso observou-se a degeneração da camada de SOG.



**FIG. 3.6** Etapa de revelação a seco (corrosão por plasma) da camada inferior de resiste (SAL601 com espessura de 700nm). Parâmetros de revelação para o equipamento MRC-MIE720: a) 60 sccm de O<sub>2</sub> a 1,0 kW por 45 segundos; b) 80 sccm de O<sub>2</sub> a 1,0 kW por 35 segundos; a) 80 sccm de O<sub>2</sub> a 1,5 kW por 25 segundos. A exposição das estruturas foi realizada com energia de 20keV e dose de 8 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>.

Após estas etapas, a lâmina está pronta para processamento posterior.

### **3.4 Comparação entre os Processos empregando Resiste CMS-EX(R) e Resiste SAL601**

Os dois processos de tripla camada apresentados nos itens 3.3 e 3.4 têm o objetivo de fabricar estruturas com dimensões abaixo do quarto de micron empregando resistes de tom negativo. A tabela 3.2 foi preparada para facilitar a comparação dos processos empregando resiste CMS-EX(R) e resiste SAL601-ER7. Convém destacar que o processo empregando resiste CMS-EX(R) foi desenvolvido anteriormente ao processo com resiste SAL601-ER7 e por isso obedece ciclos térmicos um pouco diferentes (notadamente durante a desidratação e a densificação da camada de SOG).

Essa tabela mostra que os dois processos apresentam o mesmo número de etapas básicas (19 etapas). Portanto, nenhum dos dois apresenta vantagens neste aspecto. Por outro lado é importante observar que o número de 19 etapas é excessivamente elevado quando comparado ao processo de camada simples apresentado no Capítulo 2, que consta de 8 etapas. Além disso, o processo de camada simples é facilmente realizado dentro da área de litografia de uma sala limpa em sua totalidade enquanto os processos de tripla camada possivelmente exijam a transferência das lâminas em processamento para outras áreas que não a de litografia (principalmente a área de corrosão por plasma, que é responsável por quatro das etapas listadas).

**TABELA 3.2** Etapas envolvidas na preparação dos processos tripla camada empregando resiste CMS-EX(R) e resiste SAL601 na camada superior, ambos de tom negativo.

<b>PROCESSOS TRIPLA CAMADA</b>		
	<b>COM RESISTE CMS-EX(R) NA CAMADA SUPERIOR</b>	<b>COM RESISTE SAL601-ER7 NA CAMADA SUPERIOR</b>
<b>Desidratação</b>	Método: Forno de Convecção (N <sub>2</sub> ) Temperatura: 250°C Tempo: 30 minutos	Método: Forno de Convecção (N <sub>2</sub> ) Temperatura: 200°C Tempo: 30 minutos
<b>Promotor de aderência</b>	Não	Não
<b>Espalhamento da camada inferior</b>	Material: Resiste JSR-PFR3003A Parâmetros: 3500 rpm, 90s, máxima aceleração Espessura: 1,0 µm	Material: resiste SAL601-ER7 Parâmetros: 3500 rpm, 60s, máxima aceleração Espessura: 0,70 µm
<b>Remoção de solventes da camada inferior (I)</b>	Método: Placa Quente Temperatura: 95°C Tempo: 60s	Método: Placa Quente Temperatura: 105°C Tempo: 60s
<b>Remoção de solventes da camada inferior (II)</b>	Método: Forno de Convecção (N <sub>2</sub> ) Temperatura: 95°C Tempo: 60 minutos	Não
<b>Imidização/ Enrriquecimento da camada inferior</b>	Método: Forno de Convecção (N <sub>2</sub> ) Temperatura: 200°C Tempo: 60 minutos	Método: Forno de Convecção (N <sub>2</sub> ) Temperatura: 220°C Tempo: 30 minutos
<b>Espalhamento da camada intermediária (SOG)</b>	Material: SOG AccuGlass 103 Parâmetros: 5000 rpm, 30 s, máxima aceleração Espessura: 0,15µm	Material: SOG AccuGlass 103 Parâmetros: 5000 rpm, 30 s, máxima aceleração Espessura: 0,15µm
<b>Insolubilização da camada intermediária (SOG)</b>	Método: Placa Quente Temperatura: 95°C Tempo: 60s	Método: Placa Quente Temperatura: 95°C Tempo: 60s
<b>Densificação da camada intermediária (SOG)</b>	Método: Placa Quente Temperatura: 170°C Tempo: 60s	Método: Placa Quente Temperatura: 200°C Tempo: 3 minutos
<b>Flash da camada intermediária (SOG)</b>	Método: Corrosão por Plasma Equipamento: MRC-MIE720 Parâmetros: 80 sccm O <sub>2</sub> , 1kW Tempo: 35s	Método: Corrosão por Plasma Equipamento: MRC-MIE720 Parâmetros: 80 sccm O <sub>2</sub> , 1kW Tempo: 35s
<b>Desidratação para aplicação da camada superior</b>	Método: Forno de Convecção (N <sub>2</sub> ) Temperatura: rampa 80°C → 130°C Tempo: 15 minutos Temperatura: 130°C, Tempo: 15 minutos	Método: Forno de Convecção (N <sub>2</sub> ) Temperatura: rampa 80°C → 130°C Tempo: 15 minutos Temperatura: 130°C, Tempo: 15 minutos

*Desenvolvimento de um processo tripla camada empregando resiste amplificado quimicamente*

<b>Espalhamento da camada superior</b>	Material: Resiste CMS-EX(R) Parâmetros: 3000 rpm, 60s, máxima aceleração Espessura: 0,40 µm	Material: SAL601-ER7 2:1 Parâmetros: 3000 rpm, 60s, máxima aceleração Espessura: 0,35 µm
<b>Cura da camada superior</b>	Método: Forno de Convecção (N <sub>2</sub> ) Temperatura: 120°C Tempo: 30 minutos	Método: Placa Quente Temperatura: 105°C Tempo: 60s
<b>Exposição da camada superior</b>	Energia do feixe: 20 KeV Dose de exposição l/s: 37µC/cm <sup>2</sup> ou  Energia do feixe: 40 KeV Dose de exposição l/s: 62µC/cm <sup>2</sup>	Energia do feixe: 20 KeV Dose de exposição l/s: 8µC/cm <sup>2</sup> ou  Energia do feixe: 40 KeV Dose de exposição l/s: 13µC/cm <sup>2</sup>
<b>Pós-aquecimento da camada superior</b>	Não	Método: Placa Quente Temperatura: 110°C Tempo: 60s
<b>Revelação da camada superior</b>	Revelador: iAAc/DnBE 50/50 Tempo de revelação: 3 minutos Método: Imersão/Agitação Manual Temperatura: Ambiente (21°C)	Não
<b>Revelação intermediária da camada superior</b>	Revelador: iAAc/DnBE 25/75 Tempo de revelação: 1 minuto Método: Imersão/Agitação Manual Temperatura: Ambiente (21°C)	Revelador: MF312, 0,32N Tempo de revelação: 4 minutos Método: Imersão/Agitação Manual Temperatura: Ambiente (21°C)
<b>Lavagem da camada superior</b>	Agente: Álcool n-propílico Tempo: 2 minutos Método: Imersão/Agitação Manual Temperatura: Ambiente (21°C)	Agente: Água DI 18MΩ Tempo: automático Método: Cascata Temperatura: Ambiente (21°C)
<b>Enrigecimento e secagem da camada superior</b>	Método: Forno de Convecção (N <sub>2</sub> ) Temperatura: 130°C Tempo: 30 minutos	Método: Placa Quente Temperatura: 120°C Tempo: 30s
<b>Decapagem superficial da camada superior</b>	Não	Método: Corrosão por Plasma Equipamento: MRC-MIE720 Parâmetros: 25 sccm O <sub>2</sub> , 500W Tempo: 5s Espessura removida: 60nm
<b>Corrosão a seco da camada intermediária</b>	Método: Corrosão por plasma Equipamento: Tegal 903 Parâmetros: 20sccm CHF <sub>3</sub> , 10sccm C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , 65 sccm He; 600W; 2,2 Torr Tempo: 45s	Método: Corrosão por plasma Equipamento: Tegal 903 Parâmetros: 20sccm CHF <sub>3</sub> , 10sccm C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , 65 sccm He; 600W; 2,2 Torr Tempo: 45s
<b>Corrosão a seco da camada inferior</b>	Método: Corrosão por Plasma Equipamento: MRC-MIE720 Parâmetros: 80 sccm O <sub>2</sub> , 1,5kW Tempo: 35s	Método: Corrosão por Plasma Equipamento: MRC-MIE720 Parâmetros: 80 sccm O <sub>2</sub> , 1,5kW Tempo: 25s

Comparando-se novamente os dois processos tripla camada observa-se que o processo com resiste SAL601-ER7 é exposto em um tempo

4,5 vezes menor que o processo com resiste CMS-EX(R) para as mesmas condições de energia de exposição. Em termos práticos isto significa que uma pastilha contendo o traçado apresentado na figura 2.2 leva cerca de 2 minutos para ser exposta no caso do resiste SAL601-ER7 e cerca de 9 minutos no caso do resiste CMS-EX(R). Na hipótese de se replicar a pastilha por toda uma lâmina de silício de 100mm de diâmetro que contém aproximadamente 150 pastilhas de 3,2 mm × 3,2 mm, estes tempos situam-se em torno de 5 h/lâmina para o primeiro caso e de 22 h/lâmina para o segundo caso. Claramente o processo empregando resiste SAL601-ER7 é superior neste aspecto.

Do ponto de vista de resolução, considerando-se o melhor caso para os dois processos (exposição a 40keV), determinou-se<sup>12</sup> por inspeção com o microscópio eletrônico que o processo com resiste SAL601-ER7 define adequadamente linhas de 0,20µm de largura para áreas com alta densidade de estruturas e o processo com resiste CMS-EX(R) define adequadamente linhas de 0,30µm de largura para áreas equivalentes. No caso de linhas isoladas, o primeiro processo é capaz de definir estruturas com 0,15µm de largura, como mostra a figura 3.7 e o segundo processo pode definir linhas com 0,20µm de largura.

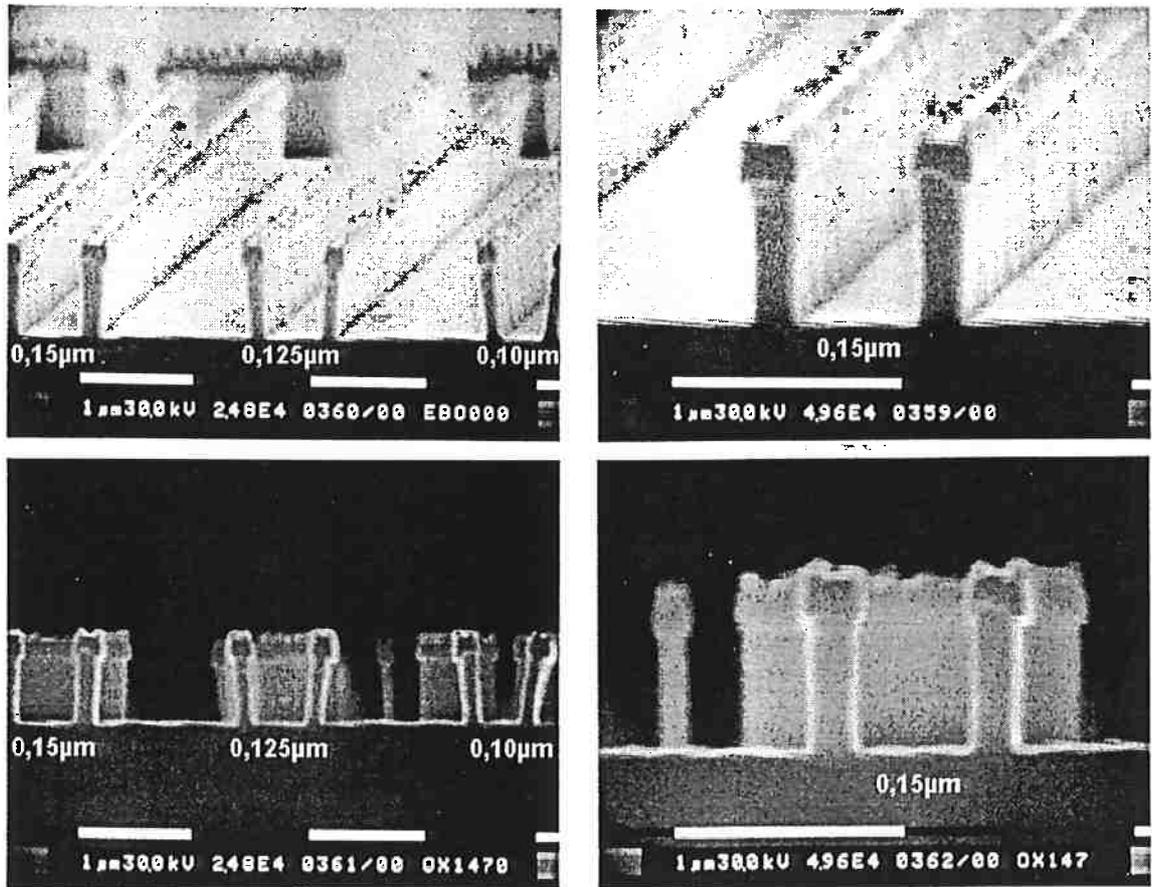


FIG. 3.7 Linhas isoladas de 0,15µm de largura obtidas pelo processo de tripla camada empregando resiste SAL601-ER7 como camada superior. A exposição foi realizada a 40keV e com dose de 18µC/cm<sup>2</sup>.

Além da resolução, comparou-se também a linearidade de ambos os processos, como pode ser visto na figura 3.8. As medidas de largura de linha foram realizadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura de baixa tensão<sup>13</sup> (LVSEM) modelo Hitachi S6100 destinado a essa finalidade e que possui uma reprodutibilidade de medição de ±20nm ou 1% da dimensão medida (a que for maior). Através da figura 3.8 observa-se que o processo de tripla camada empregando resiste SAL601 é mais linear que o processo tripla camada empregando resiste CMS-EX(R) pois apresenta o mesmo desvio percentual na largura de linha tanto para linhas de grandes dimensões (2,5µm) quanto para linhas de pequenas dimensões (0,25µm). Este melhor desempenho pode ser explicado considerando-se que o resiste SAL601 é composto por uma matriz novolac que por sua vez, como foi dito no Capítulo 2 deste trabalho, não sofre efeitos de inchamento (*swelling*). Já o resiste CMS-EX(R) é um resiste que sofre o efeito de inchamento<sup>14</sup> que por sua vez vai afetar em maior grau (do ponto

de vista proporcional) as estruturas de pequenas dimensões do que as estruturas de maiores dimensões.

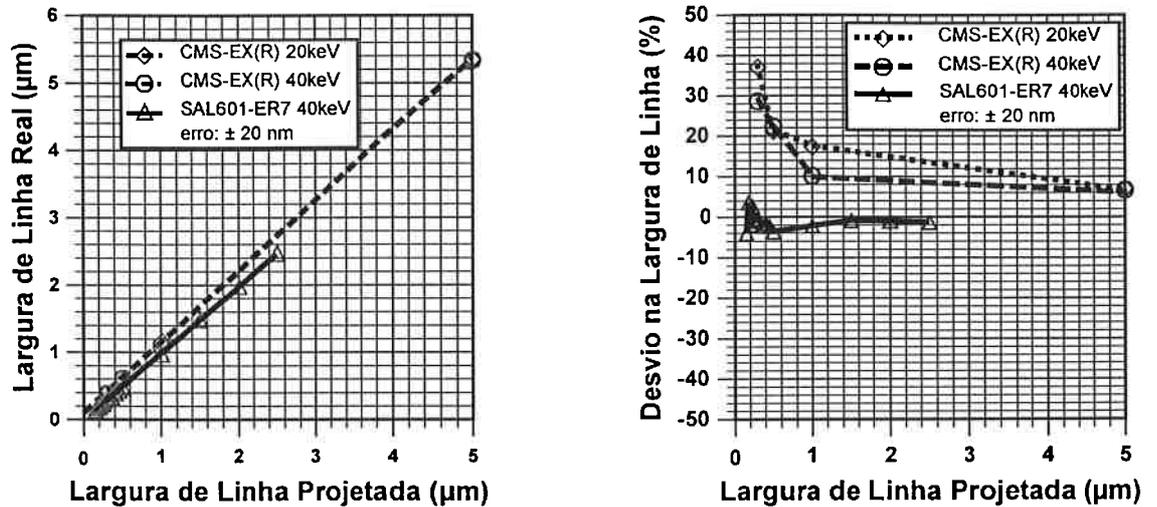


FIG. 3.8 Comportamento da largura de linha real em relação a largura de linha projetada para estruturas de linhas/espacos de igual dimensão definidas pelos processos de tripla camada empregando:  $\diamond$  CMS-EX(R) a 20keV com dose de  $37\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ;  $\circ$  CMS-EX(R) a 40keV com dose de  $62\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ;  $\Delta$  SAL601-ER7 a 40keV com dose de  $13\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

O processo empregando SAL601-ER7 apresenta uma variação da largura de linha em função da dose de  $16\text{nm}/[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$  para o processo com dose de exposição de  $13\mu\text{C}/\text{cm}^2$  como mostra a figura 3.9 . Isto corresponde aproximadamente a uma variação de  $\pm 21$  nm para uma variação de 10% na dose de exposição. Este dado está de acordo com a literatura, que para fabricação de dispositivos CMOS com  $0,1\mu\text{m}$  de largura de porta<sup>3</sup>, apresenta uma variação de largura de linha de  $3\text{nm}/[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$  para um processo com dose de exposição de  $85\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , correspondendo aproximadamente a uma variação de  $\pm 25$  nm para uma variação de 10% na dose de exposição.

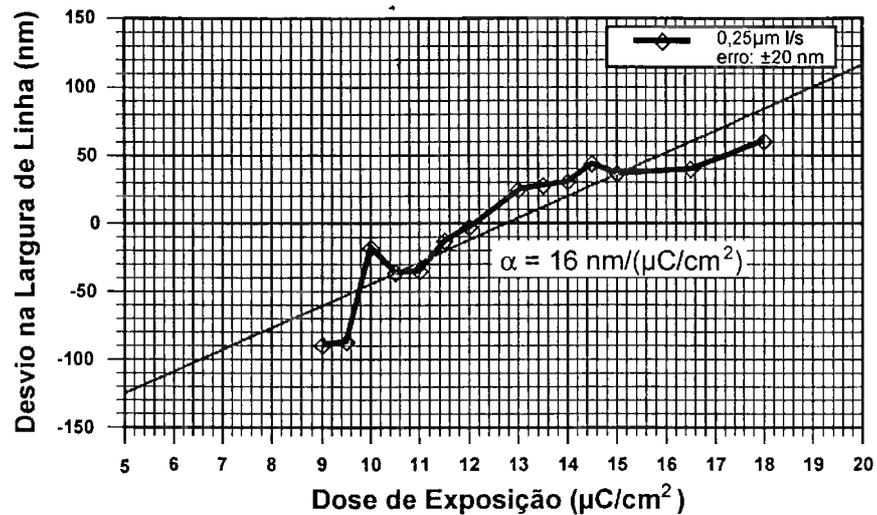


FIG. 3.9 Comportamento da largura de linha real em função da dose de exposição para estruturas de linhas/espacos de igual dimensão definidas pelo processo de tripla camada empregando SAL601-ER7 a 40keV.

Além dessas características observou-se também um fenômeno importante envolvendo a camada de SOG. O processo empregando CMS-EX(R) apresentava em algumas amostras rachaduras na camada de SOG como mostra a figura 3.10. Além deste processo, outros processos empregando SOG e o resiste JSR-PFR3003A utilizados pelo IMEC apresentavam o mesmo problema (embora não com muita freqüência).

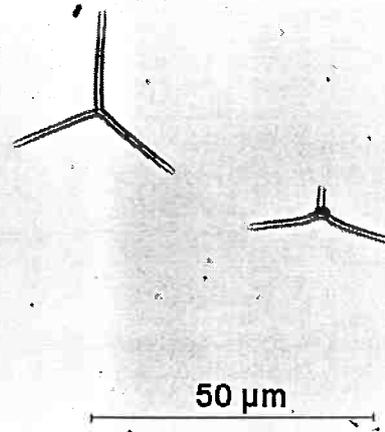


FIG. 3.10 Fotografia da superfície de uma lâmina de silício recoberta com uma camada de  $1 \mu\text{m}$  de espessura de resiste JSR-PFR3003A e uma camada de  $150 \text{ nm}$  de SOG AccuGlass 103. As rachaduras ocorrem na camada de SOG.

Durante o transcorrer dos experimentos não se observou esse comportamento em amostras que empregavam o resiste SAL601-ER7. O que

possibilitou fazer tal afirmativa é que nos testes comparativos as amostras eram fabricadas em paralelo. Assim, eram submetidas às etapas coincidentes conjuntamente.

Portanto, o problema envolve a camada de resiste inferior e o processamento do SOG. O fabricante<sup>6</sup> do SOG salienta que SOGs não dopados (silicatos), como o aqui utilizado, apresentam baixa resistência a rachaduras. Isto pode ser aliviado reduzindo-se a espessura da camada de SOG. Por outro lado, observou-se claramente que as rachaduras não surgiram no processamento envolvendo SAL601-ER7 para a mesma espessura de SOG o que sugere que as rachaduras estão relacionadas ao tipo de resiste utilizado na camada inferior.

A razão específica para a ocorrência das rachaduras é de difícil identificação pois o aquecimento acima de 150°C de resistes baseados em DQN causa mudanças físicas e químicas na sua estrutura<sup>15</sup>. Estas mudanças ocorrem simultaneamente e incluem a volatilização e decomposição do sensibilizador DQ, reações intermoleculares e intramoleculares entre a resina novolac e o sensibilizador e a oxidação do resiste. Da mesma forma, a possibilidade de densificar o SOG a temperaturas mais elevadas (200°C no caso do resiste SAL601-ER7 contra 170°C no caso do resiste CMS-EXR) facilita o escoamento e o relaxamento de tensões internas no SOG. No entanto o fabricante não comenta se uma diferença de 30°C pode surtir este efeito. Pode-se afirmar no entanto que o resiste SAL601-ER7 não causa essas rachaduras.

Para comprovar esta observação passou-se a utilizar regularmente o resiste SAL601-ER7 como resiste preferencial para a aplicação na camada de planarização em processos tripla camada, inclusive o processo com CMS-EX(R). A partir desse momento também pôde-se elevar a temperatura de processamento do SOG para 200°C. Com a substituição do resiste a a alteração na temperatura de cura não mais se observou o aparecimento de rachaduras no filme.

Embora o processo tripla camada com resiste SAL601-ER7 tenha alcançado um grau elevado de desenvolvimento, não foram realizados testes sobre superfícies com desníveis para avaliar o seu desempenho.

### **3.5 Conclusões**

Neste capítulo desenvolveu-se um processo tripla camada empregando o resiste de tom negativo SAL601-ER7 do tipo amplificado quimicamente. Este novo processo foi comparado com o processo tripla camada disponível anteriormente no IMEC.

Como vantagens do novo processo deve-se citar:

a) Sua melhor sensibilidade (cerca de 4,5 vezes mais sensível, reduzindo proporcionalmente o tempo de exposição) por empregar o efeito de amplificação química;

b) Sua maior linearidade na definição de estruturas com larguras de diversos tamanhos por ser um resiste negativo que não sofre o efeito de inchamento uma vez que emprega uma matriz polimérica do tipo novolac;

c) Sua tolerância a variações na dose de exposição compatível com a tolerância observada em processos CMOS com portas de 0,1 $\mu$ m de largura;

d) Sua alta compatibilidade com SOGs não dopados do tipo silicato devido à sua capacidade de suportar temperaturas até 220°C sem apresentar efeitos de degradação, o que evita o surgimento de rachaduras nos filmes SOGs.

### **3.6 Referências Bibliográficas**

1. MORIIZUMI, K.; TAKEUCHI, S.; FUJINO, T.; AOYAMA, S.; YONEDA, M.; MORIMOTO, H.; AND WATAKABE, Y. Electron Beam Direct Writing Technologies for 0.3 $\mu$ m ULSI Devices. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.29, n.11, pp.2584-9, Nov. 1990.
2. NOMURA, N.; KAWAKITA, K.; HIRAI, Y.; SAKASHITA, T.; HARAFUJI, K.; HASHIMOTO, K.; KOIZUMI, T.; HAMAGUCHI, H.; MISAKA, A.; AND TAKEMOTO, T. An E-Beam Direct Write Process for 16M-Bit DRAMs. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.28, n.12, pp.2615-23, Dec. 1989.
3. YOSHIMURA, T.; AOKI, M.; ISHII, T.; AND OKAZAKI, S. Fabrication of 0.1 $\mu$ m Complementary Metal-Oxide-Semiconductor Devices . **Japanese Journal of Applied Physics**. v.30, n.11B, pp.3277-81, Nov. 1991.
4. WOLF, S. AND TAUBER, R.N. **Silicon Processing for the VLSI Era: Process Technology**. Lattice Press, 1987. v.1, p. 423.
5. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.552.
6. ALLIED CHEMICALS, INC. , “*Spin-on and Cure of Allied SOG Materials*,” , Application Note, no. 01, 1989.
7. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.551.
8. TONO-OKA, Y.; SAKAMOTO, K.; HONDA, T.; MATSUMOTO, H.; AND IIDA, Y. Charge-Up Prevention Process for E-beam Direct Writing With Multilayer Resist. **Proceedings of the SPIE**. v.1263, pp.199-208, 1990.
9. ITOH, H.; NAKAMURA, K.; AND HAYAKAWA, H. Charging effects on trilevel resist with an e-beam lithography system. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B8, n.6, pp.1893-7, Nov./Dec. 1990.
10. SHIPLEY COMPANY, INC. , “*Microposit® SAL® 600 E-BEAM PROCESS*,” 1988.
11. SEABRA, A.C. **Construção e Caracterização de um Equipamento de Corrosão por Plasma**. 1990. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da USP.
12. SEABRA, A.C.; JONCKHEERE, R.; AND VAN DEN HOVE, L. E-beam Direct Write using a Chemically Amplified Negative Tone Resist. **Anais do IX Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica**. v.1, pp.680-4, 1994.
13. *Instruction Manual for Model S-6100 Field Emission CD Measurement Scanning Electron Microscope*, Hitachi, Ltd. 1990, Japan, 1990.
14. HELBERT, J. Resist Technology – Design, Processing and Applications. In: GLENDINNING, W.B. AND HELBERT, J.N. **Handbook of VLSI Microlithography: Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1991. Cap. 2, p. 67.
15. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.549.

# DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE SILILAÇÃO EMPREGANDO RESISTE AMPLIFICADO QUIMICAMENTE 4

## 4.1 Introdução

Como visto no Capítulo 3, o processo tripla camada apresenta uma combinação de características importantes: alta resolução, planarização da superfície, estabilidade térmica e resistência à corrosão por plasma. No entanto, o número de etapas de processamento é cerca de três vezes maior que o número de etapas de um processo de camada simples. Logo, o processo tripla camada é complexo e muito susceptível a ter um baixo rendimento de fabricação.

Técnicas litográficas de imagem na superfície como descritas no item 1.3.2.3b, empregam tradicionalmente apenas uma camada de resiste e procuram formar a imagem latente apenas na superfície desse resiste (como se fosse na camada superior do processo tripla camada) e a seguir esta imagem é transferida para o restante do resiste por meio de corrosão por plasma (semelhantemente ao passo de corrosão por plasma da camada inferior do processo tripla camada). Portanto, as técnicas de imagem na superfície podem ser vistas como um meio de se incorporar as vantagens do processo tripla camada em um processo de camada simples.

A técnica DESIRE (*diffusion enhanced silylated resist process*)<sup>1</sup> e suas variantes são técnicas de imagem na superfície que exploram estas vantagens e já foram aplicadas em litografia óptica de linha-g (436 nm), linha-i (365 nm) ou DUV (248nm) e em litografia por feixe de elétrons.

A figura 4.1 mostra a seqüência de um processo de litografia óptica tradicional<sup>2</sup> e de um processo empregando a técnica DESIRE<sup>1</sup> de sililação. As etapas enquadradas por um retângulo tracejado não são sempre necessárias.

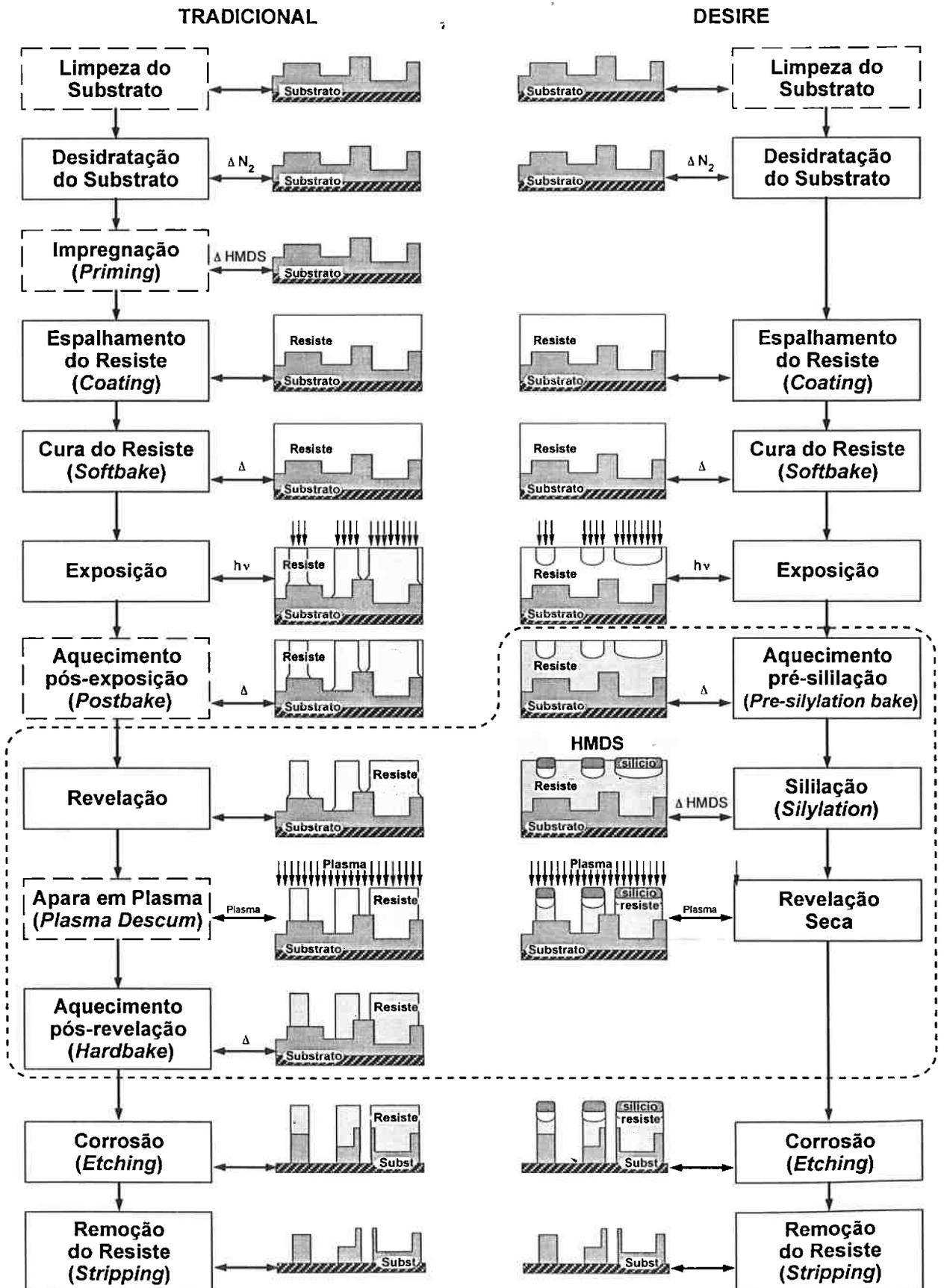


FIG. 4.1 Comparação entre seqüências de processamento em litografia óptica: a) tradicional; b) utilizando processo de sililação DESIRE.

Observa-se que até a exposição os dois processos apresentam praticamente a mesma seqüência, embora a dose de exposição no processo DESIRE seja menor<sup>1</sup>. Logo após a exposição, o processo tradicional pode envolver uma etapa de aquecimento (*postbake* ou *post-exposure bake* – PEB) que é muito semelhante à etapa de aquecimento de pré-sililação (*pre-silylation bake*) que ocorre na técnica DESIRE. Embora tenham funções bastante diferentes dentro do processamento, estas duas etapas de aquecimento podem ser consideradas de igual complexidade.

A grande diferença entre os dois processos encontra-se na forma de fixação e revelação da imagem. No processo tradicional a revelação é feita em meio líquido, sofrendo *a posteriori* um aquecimento pós-revelação. No processo DESIRE primeiramente ocorre a etapa de sililação onde silício é incorporado seletivamente (regiões expostas / não expostas) no filme de resiste e a seguir é feita uma revelação em um equipamento de corrosão por plasma. As etapas de sililação e de revelação seca por plasma adicionam complexidade ao processo e são totalmente novas no procedimento litográfico tradicional, além de implicarem na necessidade de aquisição de equipamentos específicos e onerosos.

Em contrapartida, os ganhos em termos de resolução e redução na exigência de profundidade de foco (DOF), aliados à redução nos problemas de reflexão do substrato e maior tolerância à topografia irregular na superfície da lâmina, mais do que justificam o interesse no aprimoramento desse processo para litografia óptica.

Da mesma forma, processos de imagem na superfície podem ser empregados em litografia por feixe de elétrons onde a grande vantagem é o aumento da resolução do processo e a redução dos efeitos de proximidade.

Neste capítulo será apresentada uma técnica de imagem na superfície oriunda da técnica DESIRE para ser empregada com o resiste negativo SAL601-ER7 em litografia por feixe de elétrons. O objetivo dessa técnica é obter o mesmo desempenho do processo tripla camada descrito no Capítulo 3, utilizando porém um número muito menor de etapas de processamento.

Como técnicas de imagem na superfície são relativamente novas, inicialmente serão apresentadas em maiores detalhes as etapas de sililação e revelação seca.

### 4.1.1 O Processo de Sililação em Litografia Óptica

Formalmente<sup>3</sup>, a sililação é definida como a substituição de um átomo de hidrogênio ativo de uma base de Brønsted-Löwry (–OH, –NH, –SH) por um átomo de silício (–OSi, –NSi, –SSi). A idéia básica da etapa de sililação, que pode ser acompanhada pela figura 4.1 mostrada anteriormente, é que após a exposição e aquecimento do resiste este apresente diferentes características de difusão entre as regiões expostas e as regiões não expostas de tal forma a garantir que durante a etapa de sililação o agente contendo silício difunda-se seletivamente. Com isso, durante a etapa de revelação seca obtém-se diferentes taxas de corrosão entre as regiões que incorporaram silício e as regiões que não incorporaram silício, dando origem às estruturas desejadas.

Além do resiste, deve-se selecionar cuidadosamente o agente de sililação utilizada e a forma de exposição. Os agentes de sililação mais empregados na literatura estão apresentados na tabela 4.1.

**TABELA 4.1 Agentes de sililação comumente empregados. (ADAPTADO DE: K-HO BAIK ET AL.<sup>4</sup>)**

Agente de Sililação	Abreviatura	Peso Molecular	Ponto de Ebulição (°C)	Referência
bis(dimetilamino)dimetilsilana	B[DMA]DS	146	128	4, 5
bis(dimetilamino)metilsilana	B[DMA]MS	132	112	4
dimetilsilildimetilamina	DMSDMA	103	68	4, 6, 7, 8
hexametilciclotrisilazana	HMCTS	220	186	3, 4, 9, 10, 11, 12, 13
hexametildisilazana	HMDS	161	126	4, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 18
1,1,3,3-tetrametildisilazana	TMDS	133	99	21, 4, 7, 22
trimetilsilildimetilamina	TMSDA	117	84	23
n,n-dietilaminotrimetilsilana	TMSDEA	145	126	4, 5, 24, 25
dimetilaminotrimetilsilana	TMSDMA	117	87	4,23, 26

O mecanismo de formação da imagem por sililação em litografia óptica é diferente dependendo do comprimento de onda utilizado. A seguir são descritos os mecanismos para exposição a 436nm/365nm (linha-g/linha-i do espectro do mercúrio) no ultravioleta próximo (*near UV* – NUV) e para exposição a 248nm (laser de excímeros de KrF) no ultravioleta profundo (*deep UV* – DUV).

#### 4.1.1.1 Exposição a 436 nm (linha-g) e a 365 nm (linha-i)

A figura 4.2 mostra a seqüência de processamento e de reações químicas mais importantes nas regiões expostas e não-expostas (para litografia NUV convencional e para litografia NUV empregando DESIRE) partindo-se da exposição do resiste a 436 nm ou 365 nm até a sua revelação. Geralmente não se faz uma distinção entre resistes positivos para 436 nm e para 365 pois ambos são resistes DQN, isto é, baseados<sup>27,28</sup> em uma resina novolac (N) e no composto fotoativo (*photo active compound* – PAC) diazoquinona (DQ).

Partindo-se do resiste DQN, após a exposição óptica em linha g ou linha i, o sensibilizador DQ das regiões expostas transforma-se em ácido indeno-carboxílico (*indene carboxylic acid* – ICA) tanto para litografia convencional como para litografia empregando a sililação (figura 4.2a e figura 4.2b). Na litografia convencional, após a exposição, geralmente o resiste está pronto para ser revelado.

Na litografia óptica empregando sililação, como mencionado no item 1.3.2.3b, a técnica mais utilizada é a DESIRE (*diffusion enhanced silylated resist process*). Esta técnica emprega resistes DQN fabricados pela UCB Electronics especialmente desenvolvidos para corrosão a seco e que recebem a designação genérica de Plasmask®.

Na técnica DESIRE, após a exposição realiza-se o aquecimento pré-sililação (*pre-silylation bake* – PSB). Durante o PSB (figura 4.2b), nas regiões não expostas, que contém a resina novolac e o sensibilizador DQ em seu estado original, ocorrem ligações cruzadas induzidas por aquecimento (*thermal crosslinks*) entre a resina novolac e o sensibilizador DQ. Nas regiões expostas, como o sensibilizador DQ transformou-se na maior parte em ICA, o efeito do aquecimento de pré-sililação é a decarboxilação (*decarboxylation*) desse ICA.

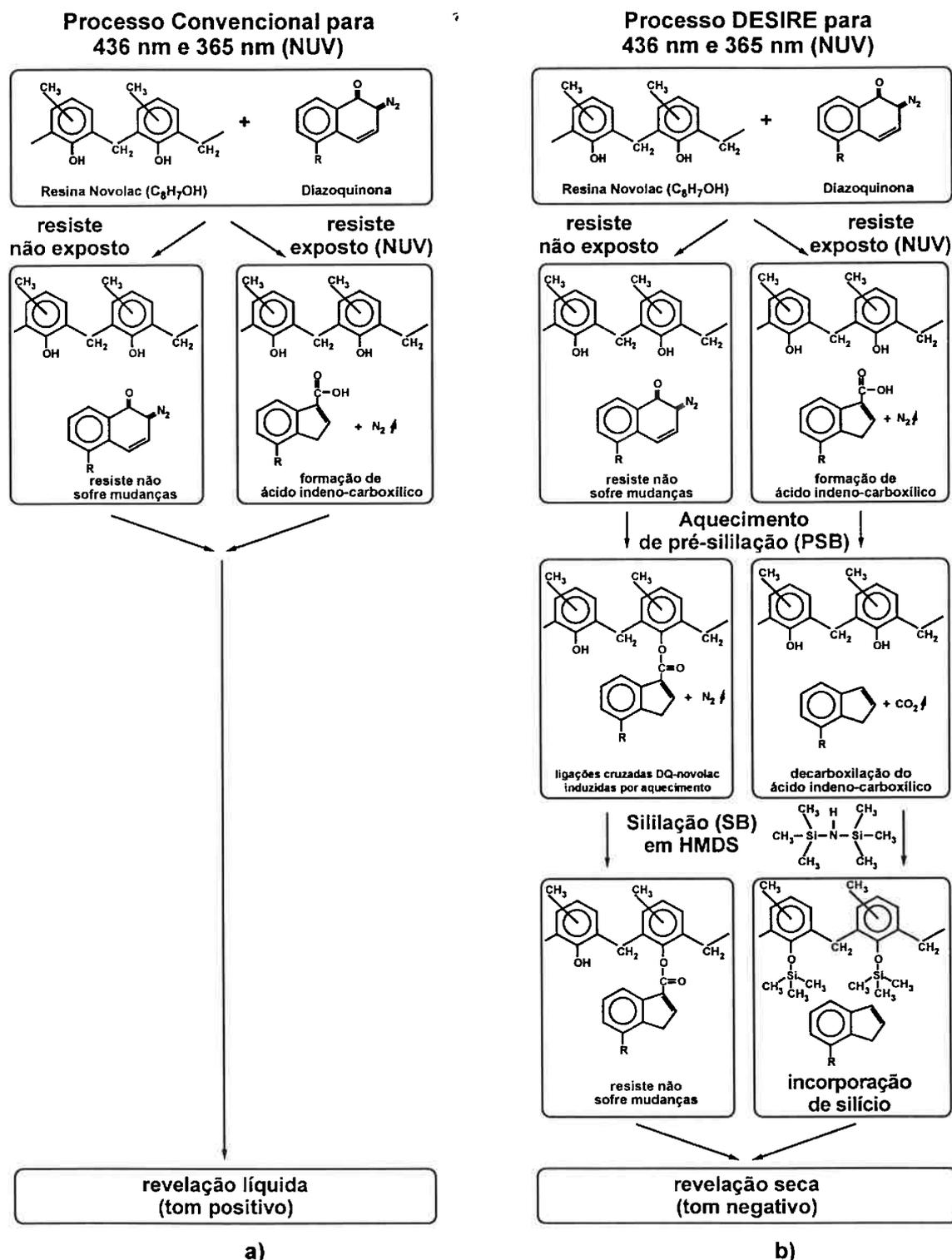


FIG. 4.2 Sequência de processamento e reações químicas desde a exposição óptica a 436 nm (linha-g) ou 365 nm (linha-i) até a revelação para: a) processo óptico convencional; b) processo óptico empregando sililação (DESIRE). (ADAPTADO DE: M. OP DE BEECK ET AL. 29)

O surgimento das ligações cruzadas entre DQ e novolac nas regiões não expostas torna estas regiões menos propícias à difusão do agente de sililação além de reduzir a quantidade de radicais hidróxi -OH que

promovem a ligação das moléculas contendo silício eventualmente incorporadas à resina novolac. É importante observar que, para resistes DQN tradicionais, as ligações cruzadas PAC-novolac só ocorrem para temperaturas acima de 120°C, competindo com o processo de escoamento (*flowing*) do resiste<sup>30</sup>. Para temperaturas abaixo de 120°C ocorrem as ligações PAC-novolac através da formação de pontes de hidrogênio que são menos eficientes no bloqueio à difusão e ligação do agente de sililação<sup>29</sup>.

A seguir executa-se a etapa de sililação. O processo de sililação na prática é realizado tanto em fase gasosa como em fase líquida. No processo por fase gasosa, a lâmina é colocada em uma câmara à vácuo aquecida até a temperatura de sililação. A seguir introduz-se nessa câmara um gás que contenha silício (tabela 4.1), notadamente HMDS<sup>1</sup>, TMDS<sup>4,31</sup>, DMSDMA<sup>6,32</sup> cujas fórmulas são apresentadas na figura 4.3.

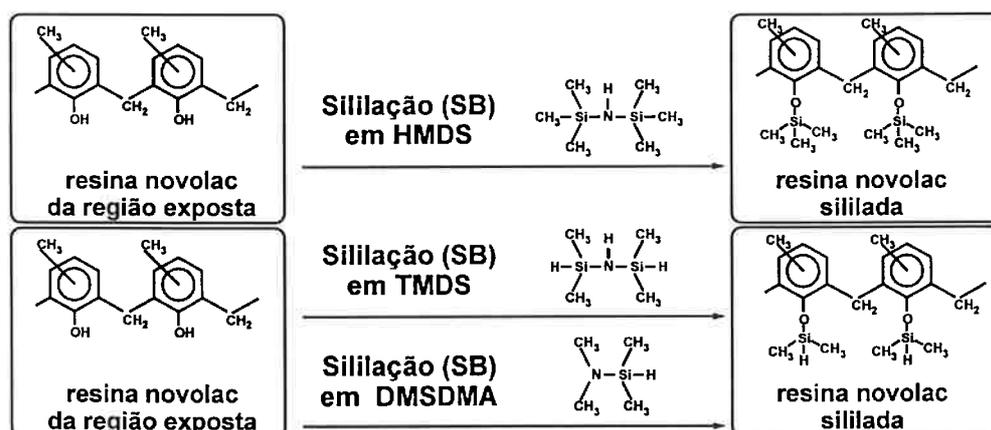


FIG. 4.3 Formulações dos principais agentes de sililação em fase gasosa e sua forma de ligação à resina novolac durante a sililação.

Durante a sililação, a lâmina é exposta a uma atmosfera com o agente contendo silício por alguns minutos a uma temperatura<sup>29</sup> entre 150°C e 180°C no caso de empregar-se o HMDS como agente de sililação. Durante o tempo de sililação ( $t_{\text{sililação}}$ ) ocorre a difusão das moléculas do gás para o interior do resiste. Na região exposta a difusão é facilitada pela inexistência de ligações cruzadas e pelas possíveis microporosidades criadas quando da liberação de CO<sub>2</sub> durante o aquecimento de pré-sililação<sup>33</sup>. Na região não exposta, como mencionado anteriormente, este processo de difusão é inibido devido tanto às ligações cruzadas PAC-novolac geradas durante o aquecimento de pré-sililação<sup>33</sup> como à redução no número de radicais -OH. Esta diferença nas taxas de difusão e na disponibilidade de radicais -OH entre regiões expostas e não

expostas é que dá origem à agregação seletiva de silício no resiste. O mecanismo de difusão nas regiões expostas depende do tipo de agente empregado, sendo que no caso de empregar-se o HMDS a profundidade de difusão é função de  $\sqrt{t_{\text{sililação}}}$  (lei de Fick) enquanto para o TMDS nos dois minutos iniciais (aproximadamente) a profundidade de difusão é função linear do tempo de sililação passando então a ser função de  $\sqrt{t_{\text{sililação}}}$  (conhecida como difusão caso II segundo T. ALFREY *et al. apud* K. H. BAIK<sup>33</sup>). Ao difundir-se para dentro da região exposta do resiste, o agente de sililação reage com os radicais hidróxi (-OH) da resina novolac<sup>15</sup>, ligando-se eficientemente a ela. Uma incorporação de silício ao novolac da ordem de 9 wt% é considerada como típica<sup>34</sup> para o processo de sililação em fase gasosa empregando HMDS. Este valor de 9 wt% pode também ser considerado como uma condição necessária para que um processo de sililação seja bem sucedido.

No processo de sililação em fase líquida, realiza-se o aquecimento de pré-sililação em uma placa quente em ar. A seguir efetua-se a sililação em um béquer contendo um agente de sililação (neste caso notadamente HMCTS<sup>3,9,11,13</sup> e B[DMA]DS<sup>34</sup>), um promotor de difusão (n-metil-2-pirrolidina - NMP) e um solvente (xileno) tipicamente na proporção 10 wt% HMCTS; 0,5 wt% NMP em xileno ou 30 wt% B[DMA]DS; 2 wt% NMP em xileno. A solução é mantida aquecida a uma temperatura entre 40°C e 60°C e o tempo de sililação é da ordem de alguns minutos. Uma incorporação de silício ao novolac da ordem de 20 wt% é considerada como típica<sup>34</sup> para o processo de sililação em fase líquida. As vantagens do processo de sililação em fase líquida são a menor complexidade dos equipamentos envolvidos, maior uniformidade de sililação e maior seletividade à revelação seca entre as áreas expostas e não expostas<sup>34</sup>. Como desvantagens cita-se a menor maturidade do processo e o consumo elevado de reagentes. Note que a figura 4.2 exemplifica apenas o caso da sililação em fase gasosa.

#### 4.1.1.2 Exposição a 248 nm (DUV)

Na exposição tradicional em DUV não se empregam resistes baseados em DQN pois estes apresentam um coeficiente de absorção elevado o que impede que o resiste seja sensibilizado em toda a sua espessura<sup>35</sup>. Resistes positivos amplificados quimicamente baseados em desproteção e conseqüente solubilização da resina em solução aquosa permitiram o

desenvolvimento de uma alternativa ao sistema DQN para o uso em DUV<sup>36,37</sup>. Atualmente, virtualmente todos os resistes em uso para litografia em DUV pertencem à classe dos resistes amplificados quimicamente<sup>37</sup>. Neste aspecto só é possível a utilização de resistes DQN neste comprimento de onda através de técnicas especiais<sup>38</sup>, destacando-se entre elas a sililação. A figura 4.4 mostra os mecanismos de reação nas regiões expostas e não-expostas desde a exposição do resiste a 248 nm até a sua revelação tanto para litografia convencional como para litografia empregando a sililação.

Para o caso da litografia DUV convencional, a figura 4.4a ilustra o uso de um resiste amplificado quimicamente de dois componentes composto da resina poli(*t*-butoxicarbonil)estireno, chamada de poli(*t*-BOCestireno) ou PBOCST, e de um gerador de ácido sensível à radiação (*acid generator* – AG). Na presença do AG a resina PBOCST é estável até a temperatura de 200°C e insolúvel em meio aquoso<sup>39</sup>. A exposição em DUV libera um ácido catalisador ( $H^{\oplus}X$ ). A seguir, durante o aquecimento de pós-exposição (PEB) o ácido transforma o PBOCST em PHOST, isto é, poli(*p*-hidroxiestireno), que é solúvel em meio aquoso<sup>37</sup>.

Para o caso da sililação de resiste DQN exposto em DUV, naturalmente a região não exposta comporta-se da mesma forma que para o caso da exposição em NUV (item 4.1.1.1), como visto na figura 4.4b. Por outro lado, nas regiões expostas os mecanismos são diferentes daqueles descritos para a exposição NUV, como também mostra a figura 4.4.

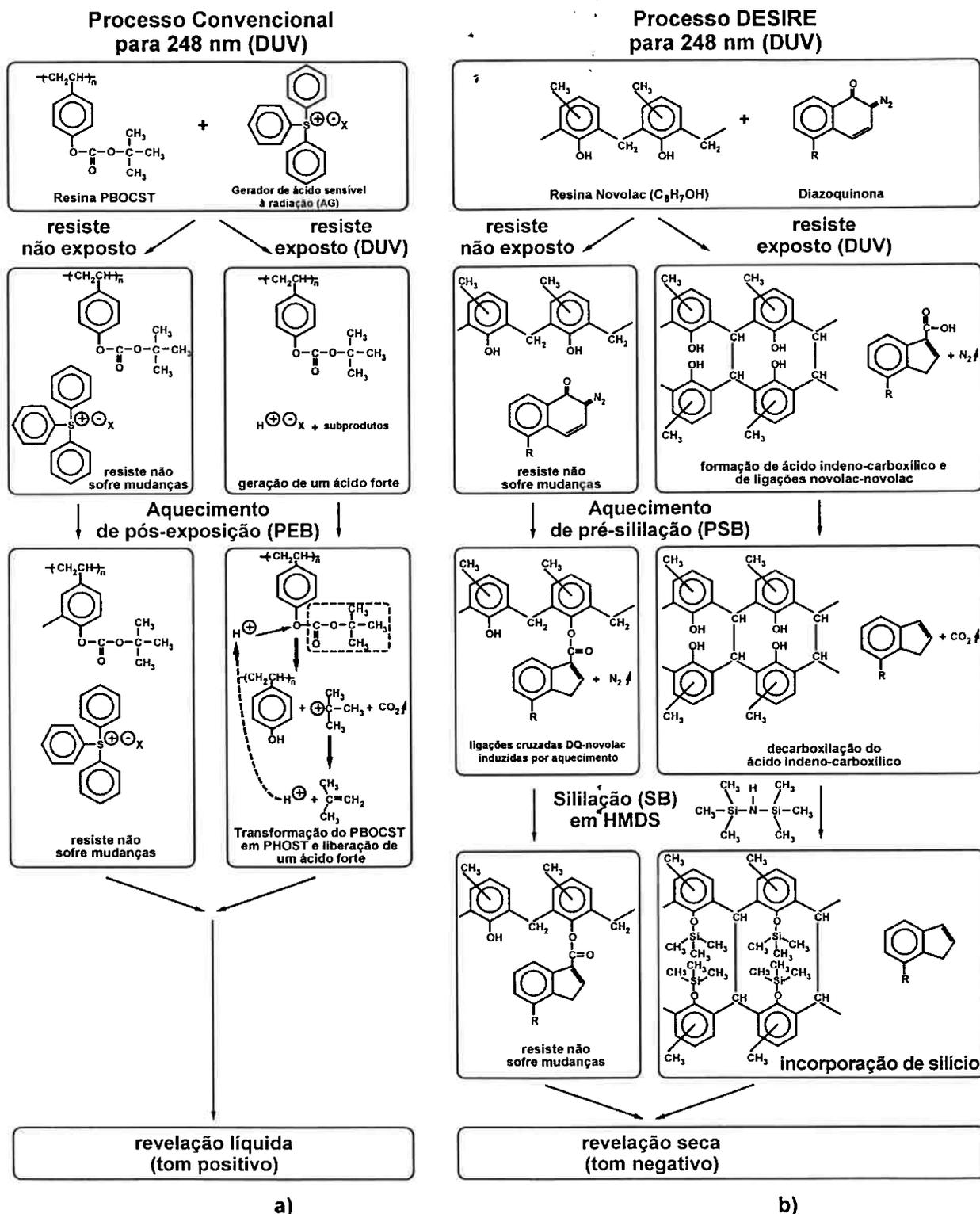


FIG. 4.4 Seqüência de processamento e reações químicas desde a exposição óptica a 248 nm até a revelação para: a) processo óptico DUV convencional empregando resiste amplificado quimicamente; b) processo óptico DUV empregando sililação (DESIRE) e resiste DQN

Nas regiões expostas (DUV), o sensibilizador DQ transforma-se em ICA apenas nas regiões superficiais da camada de resiste<sup>40,35</sup> devido ao

alto coeficiente de absorção da resina novolac neste comprimento de onda. Além dessa transformação, durante a exposição, ocorrem ligações cruzadas novolac-novolac<sup>41,29</sup>. Nas regiões expostas, o aquecimento de pré-sililação promove a decarboxilação do ICA, liberando CO<sub>2</sub> e eventualmente criando microporosidades que facilitam a difusão do agente de sililação. Durante a sililação, este agente de sililação vai se difundir no resiste exposto enquanto no resiste não exposto ele é bloqueado eficientemente pelas ligações cruzadas PAC-novolac. Uma vez que o número de radicais hidróxi (-OH) disponíveis para ligação com o silício permanece o mesmo que aquele do item 4.1.1.1, espera-se uma mesma concentração de silício tanto para exposição em linha-g/linha-i quanto para DUV<sup>29</sup>. No entanto, as ligações novolac-novolac geradas pela exposição DUV dificultam a difusão do agente de sililação e portanto há uma redução na quantidade de silício incorporado<sup>29</sup>. Para que a concentração de silício atinja os mesmos níveis encontrados na exposição em linha-g/linha-i, costuma-se elevar a temperatura de sililação para valores entre 170°C e 200°C no caso de empregar-se o HMDS como agente de sililação.

O processo de sililação em DUV utiliza basicamente os mesmos agentes de sililação empregados em linha-g/linha-i. Em fase gasosa<sup>17,29,42,23</sup> tipicamente emprega-se HMDS, TMDS ou TMSDA e em fase líquida<sup>11,12</sup> emprega-se HCMTS.

#### **4.1.2 Sililação em Litografia por Feixe de Elétrons**

O processo de sililação também pode ser aplicado em litografia por feixe de elétrons. Existem exemplos de aplicação tanto em fase gasosa<sup>18,21,20,43</sup> como em fase líquida<sup>13</sup>. A figura 4.5a apresenta a seqüência de etapas e de reações químicas do processo desenvolvido no Capítulo 2 deste trabalho<sup>44</sup> empregando resiste negativo amplificado quimicamente SAL601-ER7. A figura 4.5b apresenta a seqüência de etapas e de reações químicas do processo empregando sililação utilizado neste Capítulo<sup>21</sup>, que também utiliza o resiste SAL601-ER7. A sililação é realizada em fase gasosa empregando TMDS como agente de sililação.

O resiste SAL601-ER7 é composto de três componentes: uma resina novolac tradicional que garante bom desempenho em processos de corrosão por plasma, a melamina que é um agente promotor de ligações

cruzadas (*melamine crosslinker* – M) e um composto gerador de ácido que é sensível à radiação (*acidic generator* – AG). Na figura 4.5 o composto gerador de ácido é denotado por  $Y^{\oplus}X$  pois trata-se de segredo industrial<sup>45</sup>. No entanto, sabe-se que durante a exposição, o composto gerador de ácido AG é parcialmente convertido para um ácido forte  $H^{\oplus}X$ . Durante o aquecimento de pós-exposição este ácido age como catalizador de ligações cruzadas entre a resina novolac e a melamina, como mostra a figura 4.5a. Note que após a reação de ligação o  $H^{\oplus}$  é liberado para efetuar uma nova reação, dando origem ao processo de amplificação química descrito por WILLSON E ITO<sup>46</sup>. Por outro lado, a região não exposta permanece com a resina novolac intacta, sem ligações cruzadas, pois a temperatura de PEB é menor que a necessária para induzir ligações cruzadas por aquecimento. Durante a revelação líquida há uma diferença de solubilidade das regiões expostas para as regiões não expostas, resultando nos traçados desejados (tom negativo).

Os resistes do tipo amplificado quimicamente apresentam acentuada sensibilidade devido à regeneração do ácido responsável pela transformação química do polímero. Este ácido torna-se disponível para reações adicionais (a sensibilidade situa-se tipicamente entre  $1\mu C/cm^2$  e  $10\mu C/cm^2$ , enquanto para o resiste tradicional polimetilmetacrilato, PMMA, ela é da ordem de  $100\mu C/cm^2$ ). A figura 4.5b apresenta a seqüência de processamento e as principais reações quando se emprega a sililação do resiste SAL601-ER7 exposto por feixe de elétrons.

Na região exposta o aquecimento de pré-sililação desempenha exatamente o mesmo papel que o aquecimento pós-exposição, ou seja, ele promove ligações cruzadas novolac-melamina. Portanto, a função dos aquecimentos PEB e PSB são exatamente as mesmas e assim devem ser realizados na mesma faixa de temperatura. Durante a sililação, as ligações cruzadas novolac-melamina têm o duplo papel de bloquear eficientemente a difusão do agente de sililação e de suprimir radicais –OH necessários a uma eventual reação de sililação. Portanto, a região exposta não é sililada.

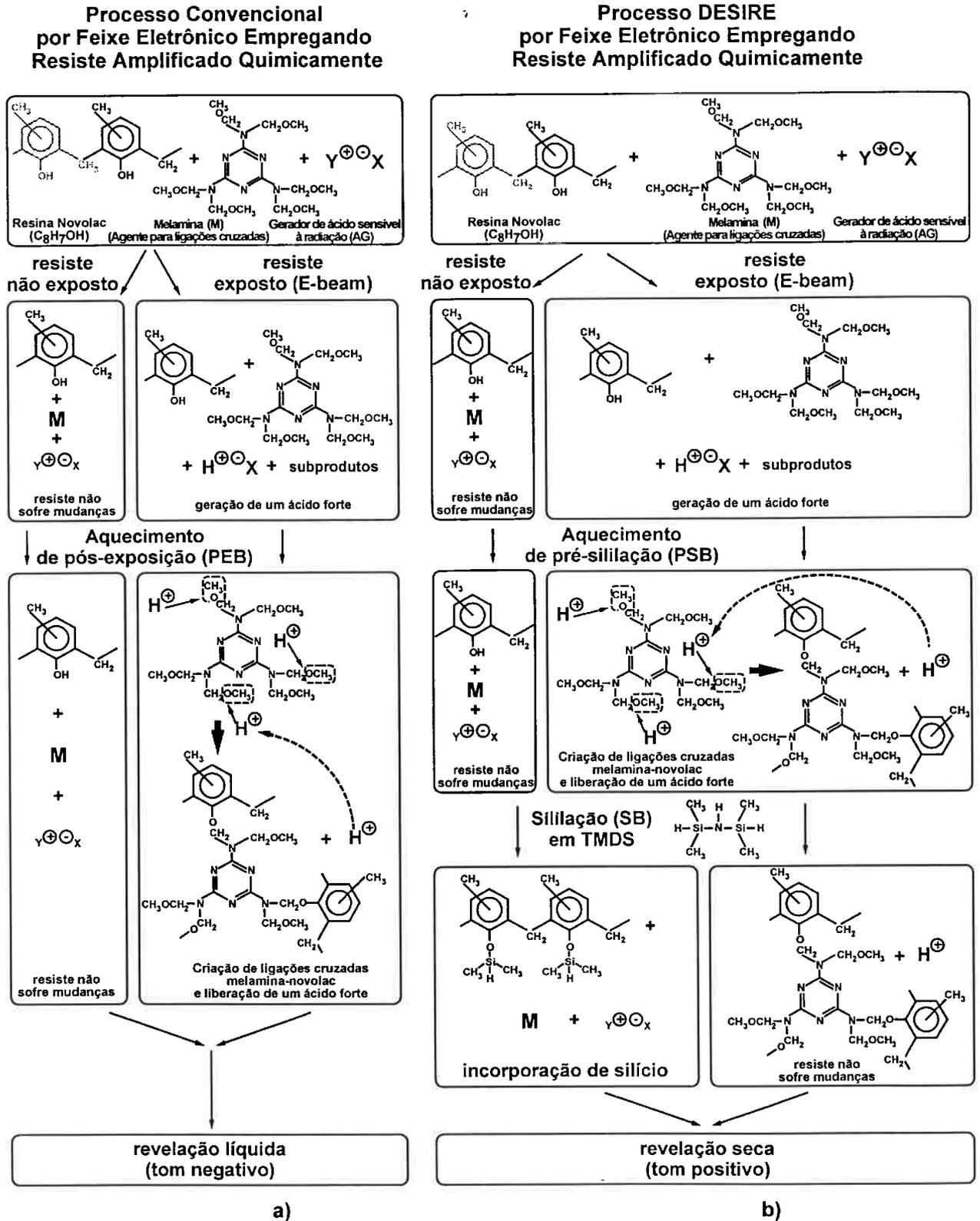


FIG. 4.5 Seqüência de processamento e reações químicas desde a exposição por feixe de elétrons até a revelação para: a) processo convencional empregando resiste amplificado quimicamente; b) processo empregando sililação e resiste amplificado quimicamente.

Na região não exposta, durante a exposição e o aquecimento de pré-sililação, o comportamento é o mesmo que para o caso tradicional (figura 4.5a) e portanto a resina novolac encontra-se em seu estado original. Durante a etapa de sililação há a incorporação de silício na região não exposta seguindo o mesmo mecanismo que o processo de sililação em litografia óptica de linha-g/linha-i (figura 4.2b).

Historicamente, o primeira técnica a empregar sililação em litografia por feixe de elétrons foi chamada de PRIME<sup>18</sup> (*Positive Resist Image by dry Etching*) empregando resiste positivo DQN (Plasmask<sup>®</sup>) e HMDS como agente de sililação. Sua seqüência de processamento é apresentada na figura 4.6.

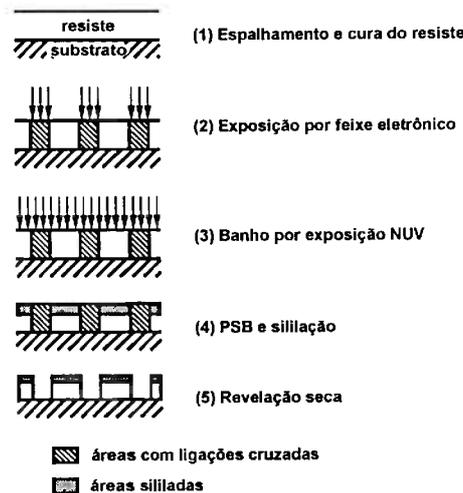


FIG. 4.6 Seqüência de processamento da técnica PRIME<sup>18</sup>.

Esta técnica é baseada no fato de que o comportamento do resiste depende do tipo de radiação de exposição. Segundo o grupo que desenvolveu essa técnica<sup>18,47,48,49,50</sup> da mesma forma que a exposição em DUV (item 4.1.1.2), a exposição por feixe de elétrons promove o surgimento de ligações cruzadas novolac-novolac<sup>18</sup>. Em seguida, o banho por exposição em NUV (*NUV flood exposure*) de toda a camada de resiste leva a geração de ácido indeno-carboxílico (ICA). Posteriormente, a aquecimento de pré-sililação é ajustado para promover a decarboxilação de todo o ICA. A seguir é feita a sililação a temperatura de 160°C que incorpora mais silício nas regiões não expostas ao feixe de elétrons que nas regiões expostas. Neste processo as exposições são realizadas com uma dose de 60-90 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  em 20keV e 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  em 50keV.

Outra técnica empregando sililação em litografia por feixe de elétrons foi chamada de SIMPLE<sup>20</sup> (*Silylating resist using chemical amplification for electron beam*) empregando um resiste negativo amplificado quimicamente de propriedade da Mitsubishi Electric Co. A técnica SIMPLE segue a mesma seqüência de processo apresentada na figura 4.5 e emprega HMDS como agente de sililação a uma temperatura de 110°C por 2 a 3 minutos. A temperatura de sililação nesse processo é limitada pelas ligações cruzadas melamina-novolac induzidas por aquecimento que ocorrem na região não exposta e que deterioram as características do resiste<sup>20</sup>.

A terceira técnica reportada em literatura, desenvolvida por T. VACHETTE ET AL.<sup>19,51,43</sup> utiliza o resiste SAL601-ER7 e também segue a seqüência de processo apresentada na figura 4.5. O aquecimento de pré-sililação é realizado a uma temperatura de 130°C. Também a sililação é realizada a essa temperatura pois, da mesma forma que na técnica SIMPLE, a partir desta temperatura ocorrem ligações cruzadas melamina-novolac induzidas por aquecimento na região não exposta<sup>19</sup>. Como agente de sililação, emprega-se o HMDS. Para obter a máxima concentração de silício, este processo necessita de um tempo de sililação de 15 minutos<sup>19</sup> enquanto que uma concentração aceitável de silício ocorre para tempos de 10 minutos.

#### **4.1.3 Revelação Seca para uso com o Processo de Sililação**

Não só a etapa de sililação é importante para os processos de imagem na superfície. A etapa de revelação seca também é responsável pela qualidade das estruturas obtidas.

Geralmente os processos de revelação seca empregam equipamentos de corrosão por plasma convencionais, isto é, utilizados para corroer outros materiais de microeletrônica. Na maioria das vezes os equipamentos utilizados empregam uma descarga magnetron<sup>1,43</sup> (*magnetron ion etching* – MIE), plasmas acoplados por transformador<sup>42</sup> (*transformer coupled plasma* – TCP) ou plasmas acoplados por ressonância ciclôtrônica de elétrons<sup>52</sup> (*electron cyclotron resonance* – ECR). que geram plasmas densos e a baixa pressão (tipicamente menor que 20 mTorr/2,7 Pa) e que apresentam taxas de corrosão de resiste da ordem de 0,5–1µm/min. Estes processos de corrosão por plasma utilizam potenciais de polarização

DC moderados, da ordem de  $100V$ , que garantem uma seletividade maior que 8:1 entre regiões não sililadas e regiões sililadas do resiste e alto grau de anisotropia. Para uma definição destes termos é conveniente consultar a literatura específica<sup>53</sup>. Na literatura consultada há referência a um equipamento desenvolvido apenas para realizar etapas de revelação seca de processos de imagem na superfície, fabricado pela Japan Synthetic Rubber Co. (JSR)<sup>20</sup>, que associou-se a UCB Electronics, fabricante do Plasmask®.

De uma forma geral, cada grupo de pesquisa utiliza os equipamentos de corrosão que estão disponíveis para efetuar a etapa de revelação seca. Para que haja uma boa reprodutibilidade do processo, estes equipamentos acabam sendo dedicados apenas aos processos de revelação seca.

Para que se possa melhor compreender o papel da etapa de revelação seca, é necessário observar com maior atenção o perfil de distribuição do silício na camada de resiste. A figura 4.7 mostra um perfil típico.

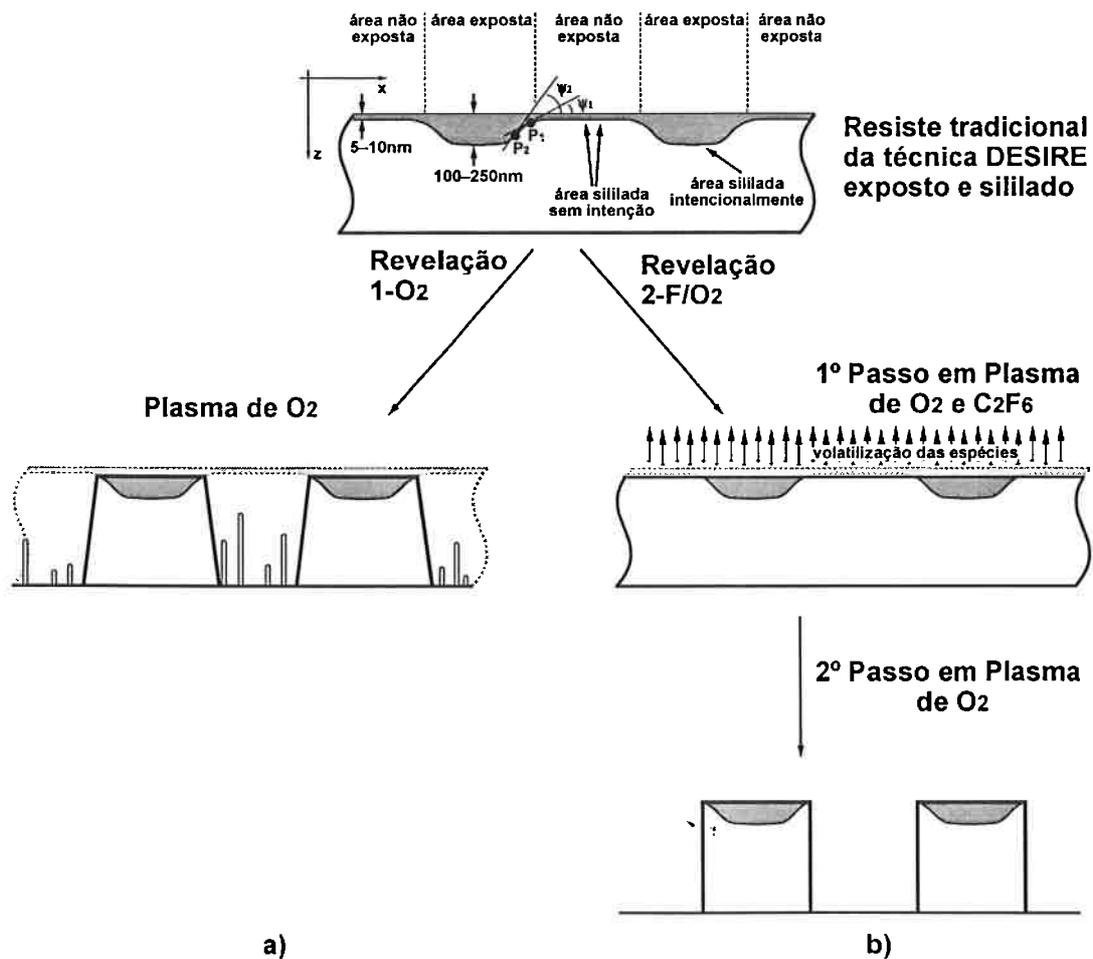


FIG. 4.7 Perfis da incorporação de silício e sua influência na qualidade das estruturas obtidas para: a) Processo de revelação seca em um passo de O<sub>2</sub> – observe-se a formação de resíduos nas regiões não sililadas; b) Processo de revelação seca em um passo de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> seguido de um passo em O<sub>2</sub>.

Pode-se observar que nas áreas sililadas intencionalmente ocorre incorporação de silício até a profundidade de 100–250nm, enquanto nas áreas ditas não sililadas ocorre uma incorporação de silício não intencional numa profundidade típica de 5–10nm<sup>1</sup>. Além disso, deve-se observar que a profundidade de incorporação de silício ( $z$ ) é função da posição  $x$ . Para se analisar esta estrutura costuma-se utilizar como parâmetro o ângulo  $\psi$  ( $0 \leq \psi \leq 90^\circ$ ) que é a tangente do perfil de incorporação de silício em um dado ponto da fronteira entre região sililada e região não sililada. Quanto maior este ângulo, melhor a qualidade do processo. No caso ideal onde  $\psi = 90^\circ$  a interface entre regiões expostas e não expostas situa-se sempre na mesma posição  $x$  independente da profundidade  $z$ . No entanto  $\psi < 90^\circ$  em um perfil real e além disso ele varia de acordo com a profundidade, como exemplificado na figura 4.7 pelos pontos P1 e P2. Em geral, nos primeiros 100nm de profundidade, pode-se dizer que  $\psi$  diminui ao aproximar-se da superfície da camada de resiste. Esta característica tem implicações sérias no tipo de processo de revelação a ser utilizado e na qualidade das estruturas obtidas.

Basicamente, dois tipos de processos de revelação seca são utilizados<sup>54</sup>. O primeiro tipo emprega um único passo em plasma de O<sub>2</sub> (*single step O<sub>2</sub> development* ou 1-O<sub>2</sub>) para revelar a região não sililada. Este processo é simples e de alta seletividade (tipicamente 13:1) o que ajuda a obter perfis anisotrópicos. No entanto, pode-se observar na figura 4.7a que nas regiões não sililadas a fina camada contendo silício (5-10nm) é removida por bombardeamento iônico de uma forma irregular, dando origem a resíduos entre as estruturas. Além disso, a largura das estruturas finais é função do ângulo  $\psi$ . No processo 1-O<sub>2</sub> remove-se uma espessura muito fina de resiste (cerca de 100nm) onde o ângulo  $\psi$  tem valores pequenos e conseqüentemente a largura das estruturas é pouco reprodutível e o perfil obtido não é totalmente anisotrópico.

Empregando-se um processo de revelação seca de dois passos resolve-se esse problema consideravelmente<sup>54</sup>. Durante o primeiro passo utiliza-se um processo de curta duração pouco seletivo ou não seletivo (seletividade 1:1) que remove aproximadamente a mesma espessura em toda a extensão da superfície do resiste, em torno de 50-100nm. Com isso, remove-se de maneira mais homogênea a camada de 5-10nm que incorporou silício nas regiões não sililadas e atinge-se uma região onde o ângulo  $\psi$  é

maior. A seguir emprega-se um segundo passo altamente seletivo (pode ser o mesmo passo do processo 1-O<sub>2</sub>) que revela as estruturas. Este processo de dois passos reduz eficientemente a ocorrência de resíduos, aumenta a reprodutibilidade na largura das estruturas e torna o perfil obtido mais anisotrópico, pois  $\psi_2 > \psi_1$  (figura 4.7).

No processo de dois passos, ambos os passos podem empregar apenas O<sub>2</sub> como gás de processo, ajustando-se a seletividade através do fluxo de O<sub>2</sub>, pressão e potência de processo para no primeiro passo ser baixa e no segundo ser alta. Este processo é comumente chamado de revelação de dois passos em O<sub>2</sub> (*two step O<sub>2</sub> development* ou 2-O<sub>2</sub>). Embora mais eficiente, este processo ainda utiliza o bombardeamento iônico para remover os átomos de silício. Uma segunda possibilidade é utilizar durante o primeiro passo uma mistura de O<sub>2</sub> e um gás fluorado tal como o C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. Neste caso, ilustrado na figura 4.7, o C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> remove eficientemente o silício e dióxido de silício e o O<sub>2</sub> remove eficientemente o resiste, ambos através de reações químicas que formam compostos voláteis. Neste primeiro passo é possível ajustar-se os parâmetros de processo para se obter seletividade 1:1. Em seguida utiliza-se um passo em O<sub>2</sub> de alta seletividade. Este processo é conhecido como revelação de dois passos em gás fluorado (*two step F development* ou 2-F/O<sub>2</sub>).

O processo de revelação seca de dois passos empregando gás fluorado C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> é considerado o mais adequado do ponto de vista de processo<sup>54</sup>. No entanto, como será discutido no item 4.1.3.3, ele é mais difícil de ser implementado. Neste trabalho utilizou-se tanto o processo 2-O<sub>2</sub> como o processo 2-F/O<sub>2</sub>.

O processo de revelação seca pode ser acompanhado *in situ* observando-se a quantidade de CO presente no plasma. Este CO é formado a partir de uma seqüência de eventos. Inicialmente, as moléculas de O<sub>2</sub> dissociam-se no plasma gerando átomos de oxigênio (O) e/ou ionizam-se gerando O<sub>2</sub><sup>+</sup> e O<sup>+</sup>. Esses átomos e íons reagem com os átomos de carbono (C) e hidrogênio (H) do resiste formando produtos voláteis tais como CO e CO<sub>2</sub> que uma vez atingindo a região de plasma podem ser excitados gerando por exemplo CO\*, CO<sub>2</sub>\*. Estas moléculas excitadas, por sua vez, podem emitir fótons quando ocorre sua relaxação, isto é, quando voltam ao seu estado básico. Esses fótons emitidos geram um espectro específico que pode ser usado para identificar a espécie que o gerou. Através da técnica de espectroscopia óptica de emissão (*optical emission spectroscopy*) é possível

acompanhar a intensidade dessas emissões que é proporcional à concentração das espécies que a geraram. Por sua vez, a concentração de espécies geradas é função da taxa de revelação e da área a ser revelada. Acompanhando a evolução no tempo de uma linha espectral representativa da espécie que se deseja observar (por exemplo CO) obtém-se curvas de emissão como mostra a figura 4.8.

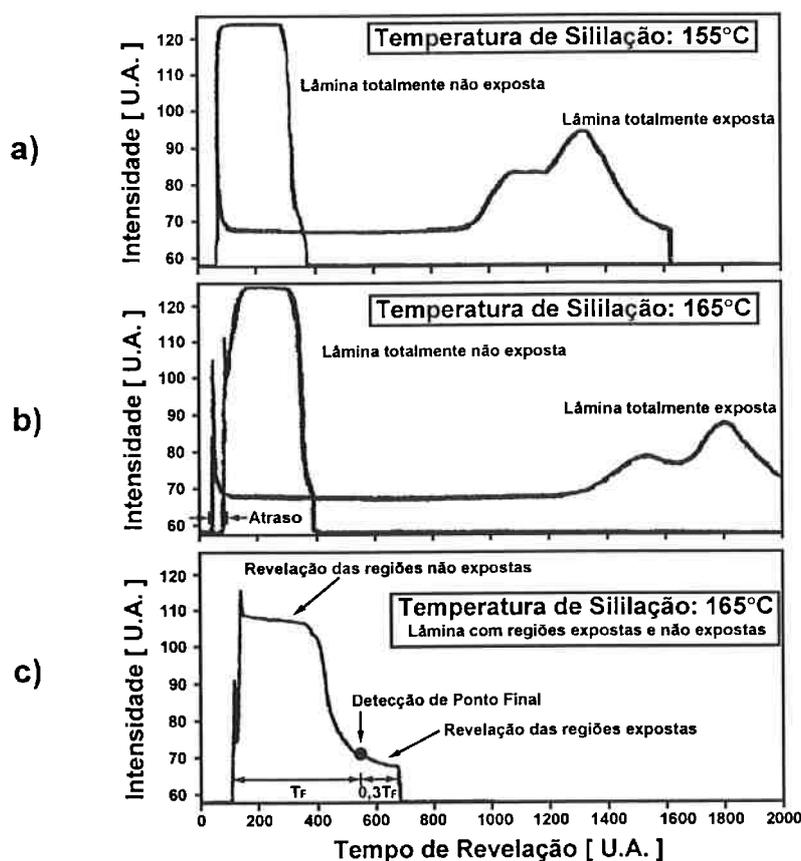


FIG. 4.8 Curvas de emissão de CO monitoradas por espectroscopia óptica de emissão para lâminas processadas segundo a técnica DESIRE para NUV: a) para lâminas inteiramente sililadas e lâminas inteiramente não sililadas a 155°C; b) para lâminas inteiramente sililadas e lâminas inteiramente não sililadas a 165°C; c) para lâminas contendo regiões sililadas e não sililadas a 165°C.

Neste trabalho utilizou-se o acompanhamento da emissão de CO pois esta molécula só está presente no plasma quando há resiste (ou C) disponível para reagir. Tomando-se a figura 4.8a como exemplo, observa-se que no início de um processo de revelação empregando plasma de  $O_2$ , para a lâmina totalmente não exposta (não sililada), há a produção acentuada de CO que atinge um nível estável durante a revelação para a seguir praticamente desaparecer quando o resiste é totalmente revelado. Já para a lâmina totalmente exposta (sililada), a intensidade de emissão no início é menor devido à incorporação de silício e conseqüente redução na taxa de

corrosão. Assim que o resiste sililado é totalmente consumido, a produção de CO aumenta (atinge-se a região onde há resiste não sililado) para a seguir diminuir (quando o resiste é totalmente revelado).

Quando se aumenta a temperatura de sililação (figura 4.8b), observa-se um atraso na emissão de CO para as regiões não sililadas. Este atraso entre o início do processo de revelação e a emissão de CO ocorre porque aumentando-se a temperatura de sililação a camada onde se incorpora silício nas regiões não sililadas aumenta. Após remover-se esta camada a intensidade de emissão de CO aumenta, significando que o processo de revelação está removendo o resiste das áreas não sililadas. A seguir observa-se que a emissão de CO diminui da mesma forma que no caso anterior.

A figura 4.8c mostra a curva de emissão de CO em um caso real, onde a lâmina possui tanto regiões sililadas quanto não sililadas. Neste caso, o patamar de maior intensidade de emissão está relacionado à revelação das regiões não sililadas (não expostas), observando-se a seguir uma queda na intensidade para um segundo patamar de menor intensidade (que representa o fim da remoção de resiste nas regiões não sililadas e está identificado pelo ponto de “detecção de ponto final – *end point detection*” na figura 4.8c). Este segundo patamar refere-se à revelação das regiões sililadas (expostas). Costuma-se utilizar um tempo de revelação de 30% a 60% superior ao tempo de ponto final, ou seja, realiza-se uma revelação em excesso (*overetching*) a fim de remover possíveis resíduos de resiste e também para compensar desuniformidades no processo.

Como dito, a emissão de CO é função da taxa de corrosão e da área a ser revelada. Em processos de revelação negativa (note que a técnica DESIRE é uma técnica de revelação negativa baseada em um resiste de tom positivo) na maior parte das vezes o resiste não sililado ocupa uma área apreciável da amostra e tem-se uma diferença significativa na emissão de CO das regiões não sililadas e das regiões sililadas (figura 4.8c). Neste caso, como as regiões não sililadas têm maior área e apresentam uma maior taxa de corrosão o aumento na emissão de CO é favorecido. Já as regiões não sililadas têm menor área e apresentam uma menor taxa de corrosão; estas duas características favorecem a redução na emissão de CO. Em processos de revelação positiva (a técnica desenvolvida neste Capítulo é uma técnica de revelação positiva baseada em um resiste de tom negativo), onde a maior parte do resiste é sililado, não se tem uma diferença significativa na emissão

de CO das regiões não sililadas e das regiões sililadas, como mostra a figura 4.9. A lâmina utilizada para obtenção da curva de emissão dessa figura apresenta uma área não sililada menor que 10% da área total da lâmina e o processo de revelação empregado constitui-se de dois passos de O<sub>2</sub>. Neste caso, durante o segundo passo de O<sub>2</sub>, não é possível identificar o ponto final de corrosão.

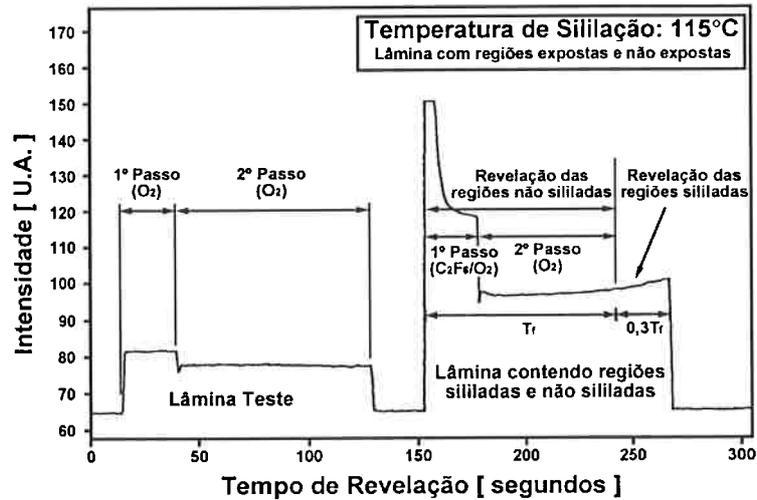


FIG. 4.9 Curvas de emissão de CO monitoradas por espectroscopia óptica de emissão para uma lâmina empregando a técnica de sililação utilizada neste Capítulo.

## **4.2 Procedimento Experimental**

### **4.2.1 Preparação da Amostra**

Excetuando-se as etapas de aquecimento de pré-sililação, sililação e a etapa de revelação seca, as lâminas de silício de 125 mm de diâmetro sofriam um processamento semelhante ao descrito no Capítulo 2. Este processamento está detalhado na tabela 4.2.

**TABELA 4.2 Parâmetros de processo empregados para os testes de sililação.**

<b>Parâmetro de Processo</b>	<b>Especificação</b>
Desidratação	Forno de convecção, 30 min @ 150°C
Promotor de Adesão	Não
Espalhamento de resiste	SAL601-ER7 puro, 60s @ 1800 rpm (1,0 µm)
Cura do resiste	Módulo de aquecimento com placa quente, 60s @ 85°C
Exposição	Cambridge EBMF 10.5, 20 keV, I: 1,0 nA; campo: 819,2 µm; grade: 0,05µm; tempo por lâmina ≈ 1 hora  doses de trabalho: 2,5 µC/cm <sup>2</sup> ; 3,0 µC/cm <sup>2</sup> ; 3,5 µC/cm <sup>2</sup> ; 4,0 µC/cm <sup>2</sup> ; 4,5 µC/cm <sup>2</sup> ; 5,0 µC/cm <sup>2</sup> ; 5,5 µC/cm <sup>2</sup> ; 6,0 µC/cm <sup>2</sup> ; 6,5 µC/cm <sup>2</sup> ; 7,0 µC/cm <sup>2</sup> ; 7,5 µC/cm <sup>2</sup> ; 8,0 µC/cm <sup>2</sup> ; 9,0 µC/cm <sup>2</sup> ; 10,0 µC/cm <sup>2</sup> ; 11,0 µC/cm <sup>2</sup> ; 12,0 µC/cm <sup>2</sup>
Aquecimento pós-exposição	Vide comentários

O aquecimento pós-exposição (PEB) pode ser entendido também como aquecimento de pré-sililação (PSB). Na técnica DESIRE convencional o PSB é feito na própria unidade de sililação pois não costuma fazer parte do ciclo normal de processamento do resiste. No caso do resiste SAL601-ER7, o PEB é um procedimento rotineiro, dando a opção de ser realizado no módulo de processamento integrado (*wafer track*) descrito no item 2.1 ou na unidade de sililação que será descrita a seguir. Nos testes iniciais de sililação optou-se por realizar o aquecimento na unidade de sililação (chamando-o então de PSB) sendo que *a posteriori* optou-se por uma procedimento diferente, realizando parte do aquecimento no módulo de processamento integrado (chamando-o de PEB) e parte do aquecimento na unidade de sililação

(chamando-o de PSB). Assim, em alguns casos o aquecimento de pós-exposição era dividido em duas etapas.

## **4.2.2 Aparato Experimental para Sililação/Revelação**

Os agentes de sililação disponíveis, os equipamentos utilizados durante a sililação e durante a revelação seca são descritos a seguir.

### **4.2.2.1 Agentes de Sililação**

Como visto no item 4.1.2, existem basicamente três técnicas de sililação para litografia por feixe de elétrons: a técnica PRIME, a técnica SIMPLE e a técnica desenvolvida por T. VACHETTE ET AL.

A técnica PRIME<sup>18</sup>, que emprega HMDS e resiste novolac Plasmask<sup>®</sup>, apresenta um inconveniente sério que é a alta dose de exposição necessária para gerar as estruturas. Esta dose situa-se na faixa de  $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$  (20keV) a  $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$  (50keV).

A técnica SIMPLE<sup>20</sup> emprega HMDS e um resiste negativo amplificado quimicamente proprietário. Nesta técnica a dose de exposição pode ser tão baixa quanto  $4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . No entanto, a temperatura de sililação é da ordem de  $110^\circ\text{C}$  e não pode ser aumentada pois favorece a ocorrência de ligações cruzadas melamina-novolac induzidas por aquecimento. Como a temperatura ideal de sililação<sup>29</sup> com HMDS situa-se acima de  $150^\circ\text{C}$  para a técnica DESIRE (a técnica SIMPLE é baseada também em resiste novolac), pode-se supor que a incorporação de silício está aquém da desejada, embora consiga-se definir estruturas de  $0,8\mu\text{m}$  de largura. Isto é comprovado de certa forma pela equipe que desenvolveu esta técnica pois eles afirmam que a máxima concentração de silício incorporado é da ordem de 7 wt%, concentração esta abaixo da concentração tradicional de 9 wt% do processo DESIRE.

A técnica desenvolvida por T. VACHETTE ET AL.<sup>19</sup> emprega HMDS e o resiste SAL601-ER7 empregado neste trabalho. Da mesma forma que na técnica SIMPLE, esta técnica usa o HMDS como agente de sililação, o que não é adequado também para o resiste SAL601-ER7 que sofre ligações cruzadas melamina-novolac para temperaturas acima de  $130^\circ\text{C}$ .

Portanto, como crítica a estes processos pode-se dizer que o agente de sililação escolhido foi baseado na tradição representada pela técnica DESIRE e não tanto por uma escolha fundamentada na análise das limitações do resiste empregado.

A tabela 4.1 (item 4.1.1) apresenta algumas opções de agente de sililação. A tabela 4.3 apresenta alguns desses agentes de sililação que foram exaustivamente analisados no IMEC quanto a sua adequação<sup>4</sup> à técnica DESIRE e a técnica utilizada neste Capítulo.

**TABELA 4.3 Agentes de sililação e seu desempenho na técnica DESIRE** FONTE: KI-HO BAIK ET AL.<sup>4</sup>

Agente de Sililação	Abreviatura	Ponto de ebulição (°C)	Temp. de sililação (°C)	Rugosidade da superfície	Inchamento lateral	Resíduos	Seletividade
dimetilsilildimetilamina	DMSDMA	68	80-85	0	0	sim	—
1,1,3,3-tetrametildisilazana	TMDS	99	110-120	0	0	não	15
dimetilaminatrimetilsilana	TMSDMA	87	115-125	1	3	não	13
n,n-dietilaminotrimetilsilana	TMSDEA	126	135-145	3	6	não	13
hexametildisilazana	HMDS	126	155-165	4	6	não	11
heptametildisilazana	HeptaMDS	148	155-165	5	4	sim	6

NOTA: 0 significa superfície pouco rugosa ou pouco inchamento lateral; 5 significa superfície muito rugosa ou muito inchamento lateral.

Os agentes de sililação que apresentam um desempenho satisfatório a baixas temperaturas são o DMSDMA, o TMDS e o TMSDMA. É interessante observar que a temperatura de sililação ótima está correlacionada com o ponto de ebulição e o número de grupos metil associados ao átomo de silício (figura 4.10), isto é, ao tamanho da molécula. Quanto menor a molécula, menor a temperatura de sililação<sup>4</sup>. A tabela 4.3 destaca o comportamento do inchamento lateral (*lateral swelling*) que ocorre em sililação devido a incorporação dos grupos metilsilil na cadeia novolac<sup>56</sup>. Este fenômeno guarda semelhança com o inchamento (*swelling*) observado em resistes negativos revelados em líquido e tem as mesmas implicações negativas de variação na dimensão das estruturas que se deseja produzir.

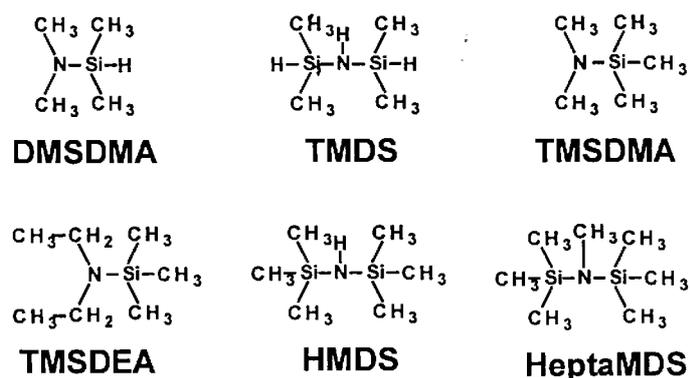


FIG. 4.10 Formulações dos agentes de sililação avaliados para a técnica utilizada neste Capítulo<sup>4</sup>.

Quando se empregam agentes de sililação de baixa temperatura no processo DESIRE, o aquecimento de pré-sililação deve ser realizado a uma temperatura diferente da sililação (acima de 140°C-150°C) para garantir a existência das ligações cruzadas PAC-novolac nas regiões não expostas. Isto trás um inconveniente adicional à etapa de sililação.

Por outro lado, o estudo do Capítulo 2 mostrou que a formação da imagem no resiste SAL601-ER7 é otimizada quando se utilizam temperaturas de pré-aquecimento (*softbake*) e de pós-exposição (*postexposure bake*) na faixa de 105°C a 115°C. Assim, o uso de temperaturas de sililação nessa faixa é extremamente conveniente e certamente não degrada a qualidade da imagem no resiste, preservando o perfil das regiões onde ocorrem as ligações cruzadas melanina-novolac.

Embora o perfil das regiões com ligações cruzadas que é ótimo para a revelação líquida pode não ser ótimo para as revelações secas, a faixa de temperatura adequada em ambos os casos deve ser coincidente pois ela está diretamente ligada à formação do ácido que vai gerar as ligações melanina-novolac. Por esse motivo, escolheu-se o TMDS (1,1,3,3-tetrametildisilazana) como agente de sililação.

Uma outra alternativa seria a utilização da sililação em fase líquida. No entanto, como não tínhamos experiência com essa técnica, optou-se por não adotá-la.

#### 4.2.2.2 Forno e Unidade de Sililação

Após a exposição das lâminas, realizava-se a etapa de pré-sililação/sililação na mesma sala em que se encontravam os outros equipamentos de processamento de litografia por feixe de elétrons.

O forno de sililação deve possibilitar o aquecimento da lâmina a uma temperatura aproximada de 120°C na ausência do agente de sililação (aquecimento de pós-exposição) e na sua presença (sililação). Para isso utilizou-se o aparato mostrado na figura 4.11. O processamento é realizado lâmina a lâmina.

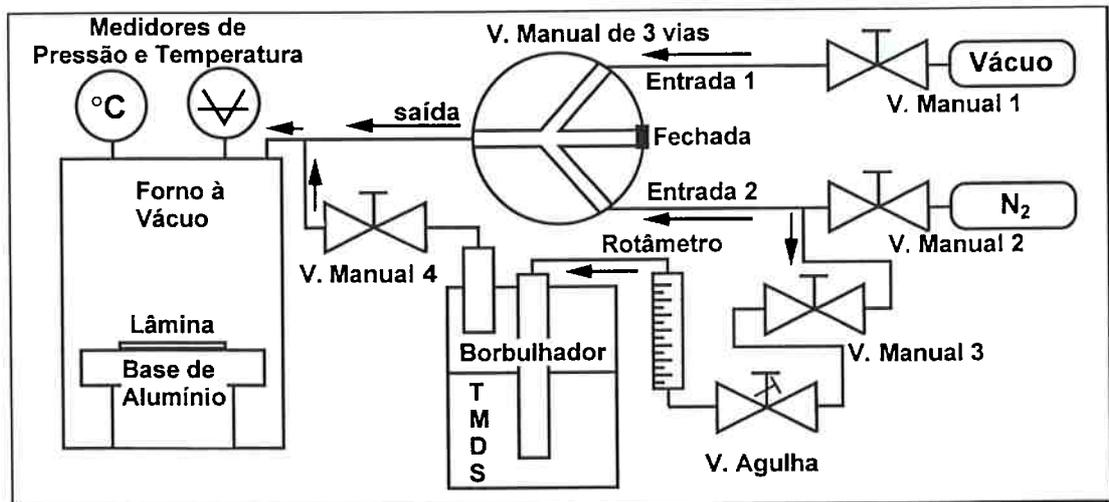


FIG. 4.11 Diagrama esquemático do forno de sililação.

O procedimento de utilização inicia-se colocando as válvulas manuais 1, 2, 3 e 4 na posição fechada (V1, V2, V3 e V4 respectivamente) e a válvula manual de 3 vias (VT) com a *Entrada 1* ligada (vácuo). Em seguida abrem-se V1 e V2 que disponibilizam a linha de vácuo e de nitrogênio para o sistema. Com isso o forno é evacuado a uma pressão menor que 250 Torr ( $3,3 \times 10^4$  Pa). Ajusta-se a temperatura de processo e aguardam-se em geral 15 minutos para ocorrer a estabilização. Em seguida, *sem colocar a lâmina*, abre-se V3, coloca-se VT na posição fechada e abre-se V4, admitindo-se a mistura de TMS e N<sub>2</sub> (o rotâmetro e a válvula agulha estão previamente calibrados para fornecer aproximadamente 1 grama de TMS por lâmina) até atingir a pressão de 600 Torr. Ao atingir-se esta pressão, imediatamente fecha-se V4 e ajusta-se VT para a posição de evacuação. Atingindo-se novamente a pressão de 250 Torr, o procedimento é repetido. O propósito desse procedimento é impregnar as paredes do forno com TMS, de tal forma

que na etapa subsequente, quando se introduz a lâmina, não haja uma depleção excessiva de TMS para as paredes. A seguir prepara-se a lâmina para ser introduzida no forno.

A evolução da temperatura no forno à vácuo em função do tempo pode ser vista na figura 4.12. Antes de iniciar-se a tomada de dados representada nessa figura, a porta do forno foi aberta e no tempo 0 min ela foi fechada, evacuando-se o forno imediatamente. Durante os 60 minutos subsequentes monitorou-se a temperatura. Pode-se observar que existem oscilações de temperatura com amplitude de 2°C e período de 15 minutos aproximadamente. Como foi analisado no Capítulo 2, a estabilidade da temperatura é um fato importante para a reprodutibilidade do processo no resiste SAL601-ER7. Portanto, para se minimizar tais flutuações quando da introdução da lâmina no forno, a porta do forno somente é aberta para introdução da lâmina quando a temperatura no forno está em um ponto de mínimo (por exemplo 21 minutos na figura 4.12).

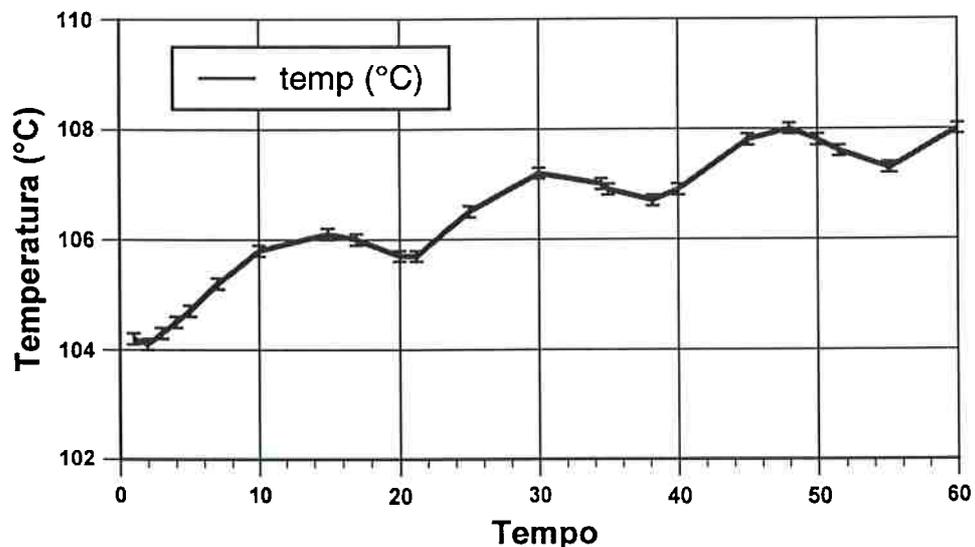


FIG. 4.12 Monitoração da evolução da temperatura no forno de sililação do instante em que sua porta é fechada (0 min).

Assim, quando o forno está em um mínimo de temperatura, coloca-se VT na posição de admitir N<sub>2</sub> para abrir a porta do forno. A lâmina é colocada no seu interior tão rápido quanto possível, fechando-se imediatamente a porta, disparando-se um cronômetro e colocando-se VT na posição de evacuar. Neste momento a lâmina está sendo submetida ao aquecimento de pós-exposição/pré-sililação. Passado o intervalo de tempo de PEB/PSB coloca-se VT na posição fechada, abrem-se V3 e V4 sequencialmente

admitindo-se a mistura  $N_2/TMDS$  e dando início à sililação. Quando a pressão no forno atinge 600 Torr ( $8,0 \times 10^4$  Pa) fecham-se V4 e V3 sequencialmente, aguardando-se o término do intervalo de tempo de sililação. Terminada a sililação, coloca-se VT na posição evacuação e quando a pressão atinge 250 Torr, admite-se nitrogênio através de VT até a pressão atingir 600 Torr. Atingida esta pressão, novamente evacua-se o forno até 250 Torr para em seguida admitir-se novamente  $N_2$ , desta vez até abrir a porta do forno e se retirar a lâmina. Estes dois últimos ciclos, que duram cerca de 100 segundos no total, são obrigatórios e visam não expor o usuário à atmosfera contendo TMDS, que, como o HMDS, é um composto cancerígeno.

Quando se usava o forno de sililação, uma série de medidas de tempo e temperatura eram realizadas para avaliar se a etapa estava seguindo o mesmo padrão térmico e de vácuo dos procedimentos anteriores, além de servir como documentação. A tabela 4.4 ilustra os resultados assim obtidos.

**TABELA 4.4** Ilustração de uma tomada de dados de PSB e SB.

Lâmina	T inicial (°C)	Início do PSB		250 Torr		Início do SB		Temperatura	
		tempo	Temp.	tempo	Temp.	tempo	Temp.	30s	60s
OX53	115.6	3s	115.1	25s	115.1	33s	115.1	115.1	115.1

600 Torr tempo	Fim do SB		250 Torr		600 Torr tempo	250 Torr		Abertura tempo
	tempo	Temp.	tempo	Temp.		tempo	Temp.	
2m19s	2m33s	115.0	2m55s	114.9	3m16s	114.7	3m40s	4m01s

A grande maioria dos experimentos foi realizada no aparato mencionado. Quando se desejava fazer uma rodada mais automatizada ou suspeitava-se de um problema de reprodutibilidade, utilizava-se uma unidade de impregnação de HMDS em fase de vapor (*vapour prime track*) modificada para ser utilizada como unidade de sililação. Neste caso, todo o procedimento era automatizado, inclusive controlando-se a temperatura do borbulhador de TMDS. A câmara de sililação constitui-se na parte mais importante desta unidade e está apresentada esquematicamente na figura 4.13.

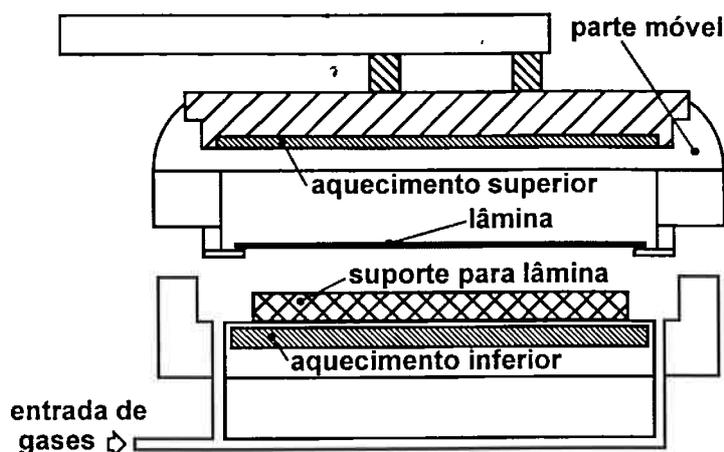


FIG. 4.13 Câmara da unidade automática de sililação<sup>42</sup>.

Nesta unidade automática<sup>42</sup>, um fluxo de  $N_2$  dosado por um controlador de fluxo de massa (*mass flow controller*) é admitido no borbulador contendo TMDS e a mistura  $N_2$ /TMDS é introduzida na câmara de processo. Além do aquecimento e controle de temperatura do agente de sililação, também as tubulações são aquecidas. A temperatura do agente de sililação pode ser utilizada para aumentar a pressão de vapor do TMDS e consequentemente aumentar a sua concentração no fluxo de  $N_2$ . A câmara é construída em aço inoxidável e sua parte superior desloca-se para cima para admitir uma lâmina em seu interior. Como o interior da câmara entra em contato com a atmosfera, tanto sua parte superior como sua parte inferior são mantidas aquecidas por meio de controladores de temperatura independentes. A lâmina só entra em contato com o sistema de aquecimento da parte inferior. Um processo de sililação típico constitui-se da introdução da lâmina na câmara, evacuação da câmara, aquecimento de PEB/PSB, injeção da mistura  $N_2$ /TMDS, sililação e remoção da lâmina da câmara. Da mesma forma que no forno à vácuo, a sililação é feita admitindo-se uma certa quantidade da mistura  $N_2$ /TMDS até se atingir a pressão de 600 Torr, quando o fornecimento da mistura é bloqueado. Portanto, parte da sililação é feita em uma atmosfera estática.

#### 4.2.2.3 Equipamentos de Revelação Seca

A revelação seca é realizada em um equipamento de corrosão por plasma do tipo magnetron (*magnetron plasma etching*) modelo MIE 720 da Materials Research Corporation que se encontrava no setor de corrosão por plasma das salas limpas.

Empregou-se tanto um processo de revelação 2-O<sub>2</sub> como um processo de revelação 2-F/O<sub>2</sub>. Monitorou-se o processo de revelação através de um espectrômetro de emissão da EG&G ajustado para acompanhar a emissão de CO na raia espectral 520 nm.

O ajuste das condições de revelação foi feito empregando-se processos de revelação padrão e ajustando-se o tempo de revelação para cada passo. Assim, no processo 2-O<sub>2</sub> empregou-se<sup>57</sup> um fluxo de 25 sccm a 1100 W para o primeiro passo (que resultava em uma pressão de processo de 2,4 mTorr e um VDC de -50V) e um fluxo de 45 sccm a 750 W para o segundo passo (que resultava em uma pressão de processo de 3,8 mTorr e um VDC de -40V).

No processo 2-F/O<sub>2</sub> empregou-se uma mistura de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> de 5sccm/30sccm a 500W para o primeiro passo (que resultava em uma pressão de processo de 3,1 mTorr e um VDC de -60V) e 60sccm de O<sub>2</sub> a 1000W para o segundo caso (que resultava em uma pressão de processo de 4,3 mTorr e um VDC de -90V).

O carregamento das lâminas no equipamento de corrosão por plasma era feito automaticamente, a partir de um cassete de entrada contendo as lâminas e um cassete de saída para receber as lâminas após o processamento. Antes porém que as lâminas de processo entrassem na câmara do equipamento, eram empregadas 5 lâminas de teste (*dummy wafers*) que sofriam o mesmo processamento que as lâminas de processo. Com isso, o equipamento estabilizava às condições de processo e o operador confirmava se o ajuste dos parâmetros estava correto. A seqüência de processamento no caso do processo 2-O<sub>2</sub> era ajustar o equipamento para realizar os dois passos em seqüência e portanto as lâminas eram carregadas no sistema uma única vez. Já no caso do processo 2-F/O<sub>2</sub>, tanto as lâminas teste quanto as lâminas de processo eram expostas à primeira etapa de revelação, uma após a outra. A seguir as lâminas eram novamente colocadas no carregador de entrega e sofriam o segundo passo do processamento. Isto era feito para aumentar a repetibilidade do processo e evitar que houvesse contaminação cruzada entre os passos de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> e O<sub>2</sub>. Como mencionado no item 4.1.3, embora mais adequado, o processo 2-F/O<sub>2</sub> exige maior cuidado na sua realização. Além disso, no início do dia de trabalho, como não se sabia ao certo quais os processos realizados no equipamento, realizava-se uma série de 5 lâminas teste empregando-se um processo de 80 sccm de O<sub>2</sub> a 2000W por 3 minutos a fim de limpar o reator.

### **4.3 Desenvolvimento do Processo empregando Sililação**

O desenvolvimento de um processo de sililação passa pela escolha do resiste e do agente de sililação como abordado anteriormente. Além disso, ele envolve um procedimento de otimização das condições de aquecimento pós-exposição, sililação e revelação seca que será analisado mais adiante. Para executar esta otimização utiliza-se uma série de técnicas de caracterização que serão descritas a seguir.

#### **4.3.1 Caracterização do Processo de Sililação**

As técnicas de caracterização do processo litográfico apresentadas na Capítulo 2 são deficientes em se tratando de analisar resistes sililados pois deve-se empregar técnicas de análise que permitam avaliar tanto o perfil de distribuição de silício no interior do resiste (lateralmente e em profundidade) como a forma de ligação do silício com a cadeia novolac. Isto é necessário para se avaliar a fidelidade do processo em termos de dimensões finais obtidas e para se introduzir modificações nesse processo.

Este trabalho empregou basicamente quatro técnicas de análise de incorporação de silício no resiste: espectroscopia de infra-vermelho, espectrometria por retroespalhamento de Rutherford, medidas de espessura e tingimento (*staining*) da seção de corte do resiste.

##### **4.3.1.1 Espectroscopia de Infra-Vermelho (IR)**

A espectroscopia de absorção no infra-vermelho (*InfraRed Spectroscopy* – IR) permite a identificação da estrutura das ligações químicas em um composto do qual se conhece os elementos constituintes. Empregou-se uma variante desta técnica, a espectroscopia de absorção no infra-vermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR) que requer menos tempo de análise (<1 min) e possui maior sensibilidade<sup>4</sup>.

No caso de resiste sililado é possível identificar três picos de absorção representativos da reação de sililação: o pico de deformação da ligação Si-C (*Si-C bond deformation*) em  $1260\text{cm}^{-1}$ , o pico de vibração de

distensão da ligação Si–O–Aril (*Si–O–Aril stretching vibration*) em  $925\text{cm}^{-1}$  e o pico de vibração de distensão da ligação Si–C (*Si–C bond stretching vibration*) em  $850\text{cm}^{-1}$ . Utilizando-se estes picos pode-se determinar a quantidade total de silício incorporado integrando-se a intensidade de absorção de um determinado pico. No caso deste trabalho utilizou-se o pico de deformação da ligação Si–C integrado na faixa de  $1280\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  (subtraindo-se linearmente a absorção de fundo) como indicador quantitativo do silício incorporado.

Note que esta técnica só fornece a quantidade total de silício incorporado, não a discriminando em função da profundidade no resiste. A tabela 4.5 apresenta a incorporação de silício esperada no caso de ligar-se um átomo de silício ao radical –OH e a expansão volumétrica (calculada como a fração molar da unidade incorporada de acordo com a ref. 58) decorrente desta incorporação. Para este cálculos assumiu-se que o resiste contém 85% de resina cresol-novolac e 15% de melamina<sup>45</sup>.

**TABELA 4.5 Agentes de sililação para baixa temperatura e estimativas de máxima incorporação de silício e expansão volumétrica para o resiste SAL601-ER7.**

Agente de Sililação	Peso Molecular (g)	Ponto de ebulição (°C)	Temp. de sililação (°C)	Máxima Incorp. Silício (novolac 120 g mw)	Expansão Volumétrica
TMDS	133	99	110-120	12,0%	49%
HMDS	161	126	155-165	11,1%	58%
HMCTS	220	188	líquida	7,2%	30%

O procedimento experimental para análise IR da incorporação de silício consistiu na utilização de lâminas de 125 mm de diâmetro e baixa resistividade ( $1\text{--}30\Omega\text{ cm}$ ) polidas nas duas faces que receberam exposições em nove quadrados de  $1\text{ cm}^2$ . Cada um dos quadrados era exposto com um dose diferente:  $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $11\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $13\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $17\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . As medidas de IR foram realizadas em um equipamento Pye Unicam SP3-300.

O aquecimento de pós-exposição (PEB) foi realizado no forno de sililação por um tempo de 2 minutos e na mesma temperatura de sililação (SB) do estudo a seguir. A figura 4.14 mostra um exemplo de espectros de

absorção de IR obtidos para uma amostra preparada como descrito no parágrafo anterior e que além do PEB foi sililada a 100°C por 2 minutos.

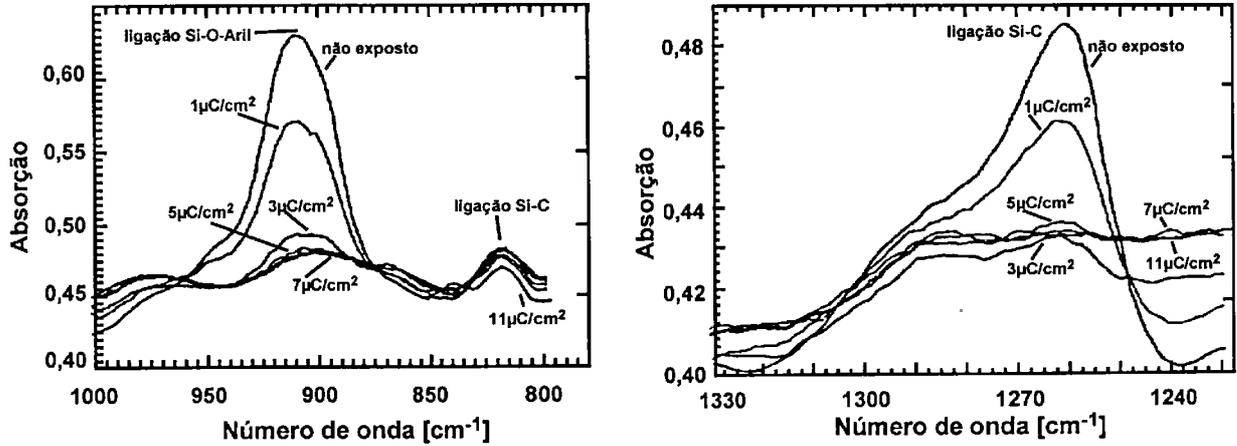


FIG. 4.14 Espectro de absorção de ir do resiste SAL601-ER7 (1μm de espessura) para várias doses de exposição após um ciclo de PEB/SB de 2min/2min a 100°C.

Utilizando-se amostras sililadas a 90°C, 100°C, 110°C, 120°C e 130°C obtiveram-se espectros de absorção de IR semelhantes àqueles da figura 4.14. A partir desses espectros, montou-se o gráfico apresentado na figura 4.15 integrando-se o pico de deformação da ligação Si-C na faixa de 1280-1250 cm<sup>-1</sup> (subtraindo-se linearmente a absorção de fundo). Este gráfico apresenta a quantidade de silício incorporado em função da temperatura de sililação e da dose de exposição. Observa-se que para o resiste não exposto ocorre a saturação de incorporação de silício para temperaturas acima de 120°C. Isto indica que toda a espessura de 1μm de resiste é sililada nessa temperatura, fato este comprovado por análises RBS subseqüentes. Observa-se também que para doses de exposição acima de 7μC/cm<sup>2</sup> há o bloqueio efetivo da incorporação de silício mesmo para temperaturas de 130°C.

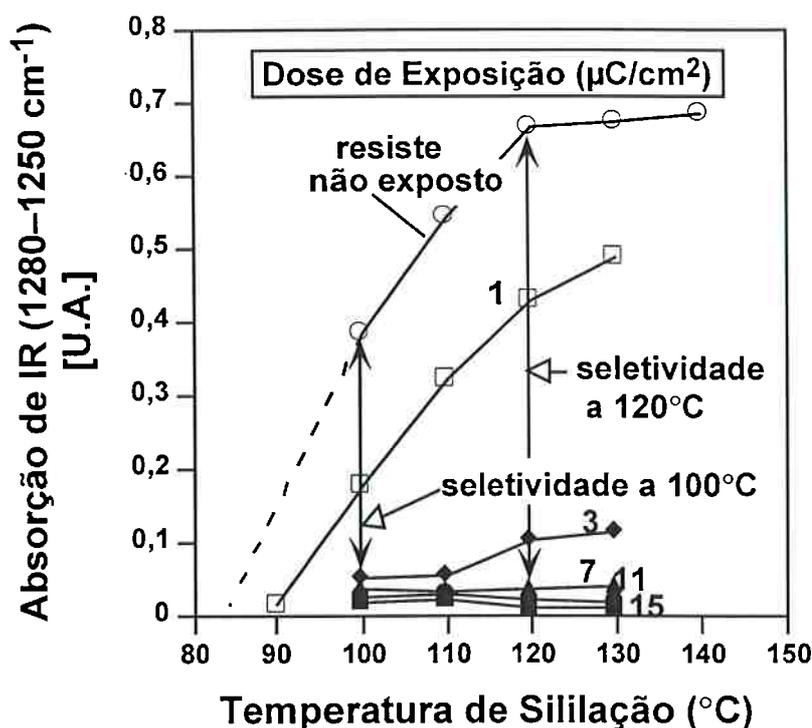


FIG. 4.15 Incorporação de silício em função da temperatura de sililação como medida por IR.

A figura 4.15 também indica que a maior diferença na concentração de silício nas regiões expostas e não expostas (que implica na maior seletividade) ocorre para temperaturas de sililação na faixa de  $110^{\circ}\text{C}$ – $120^{\circ}\text{C}$ . Portanto, considera-se que um ponto de partida para determinar um processo de sililação adequado deve empregar sililações na faixa de  $110^{\circ}\text{C}$ – $120^{\circ}\text{C}$  e doses de exposição em torno de  $7\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $20\text{keV}$ ).

#### 4.3.1.2 Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

Para complementar a análise por espectro de IR, obteve-se o perfil da concentração de silício em função da profundidade no resiste utilizando-se a técnica de espectrometria por retroespalhamento de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*– RBS).

As medidas de RBS foram realizadas com íons de  $\text{He}^+$  com  $2,275$  MeV de energia produzidos por um acelerador péletron em tandem de  $1,7\text{MV}$ . O diâmetro do feixe de análise era de  $1\text{mm}^2$  com ângulo de incidência normal. Os átomos de He retroespalhados eram medidos com um detector posicionado a  $10\text{cm}$  do alvo. A corrente do feixe de íons era variada de  $25\text{nA}$  a  $50\text{nA}$ .

As amostras foram produzidas a partir de lâminas de 125 mm de diâmetro que também receberam exposições em nove quadrados de 1 cm<sup>2</sup>. Cada um dos quadrados era exposto com uma dose diferente: 1μC/cm<sup>2</sup>, 3μC/cm<sup>2</sup>, 5μC/cm<sup>2</sup>, 7μC/cm<sup>2</sup>, 9μC/cm<sup>2</sup>, 11μC/cm<sup>2</sup>, 13μC/cm<sup>2</sup>, 15μC/cm<sup>2</sup> e 17μC/cm<sup>2</sup>.

A figura 4.16 apresenta medidas de RBS em amostras não expostas e sililadas a temperaturas de 100°C, 110°C, 120°C e 130°C. Este espectro comprova que a incorporação de silício se estende por toda a espessura do filme para temperaturas de sililação na faixa de 110°C–130°C. Para temperaturas de 100°C, a incorporação de silício não atinge toda a espessura do filme. Além disso observa-se que a densidade de silício é praticamente constante nas regiões onde ocorre a incorporação de silício para uma dada temperatura e que aumentando-se a temperatura aumenta-se a concentração de silício.

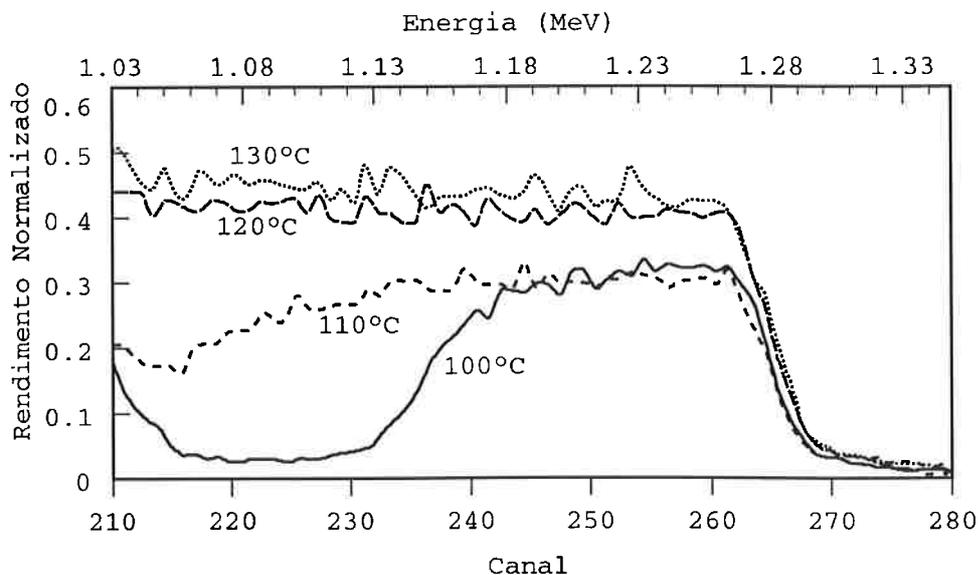


FIG. 4.16 Medidas de RBS para amostras não expostas e sililadas a temperaturas de 100°C, 110°C, 120°C e 130°C por 2 minutos.

A figura 4.17 apresenta os resultados das medidas de RBS para uma lâmina exposta da forma descrita anteriormente e sililada a 110°C por 2 minutos. Observa-se claramente que uma exposição de 7μC/cm<sup>2</sup> é suficiente para inibir a incorporação de silício, confirmando a análise de IR.

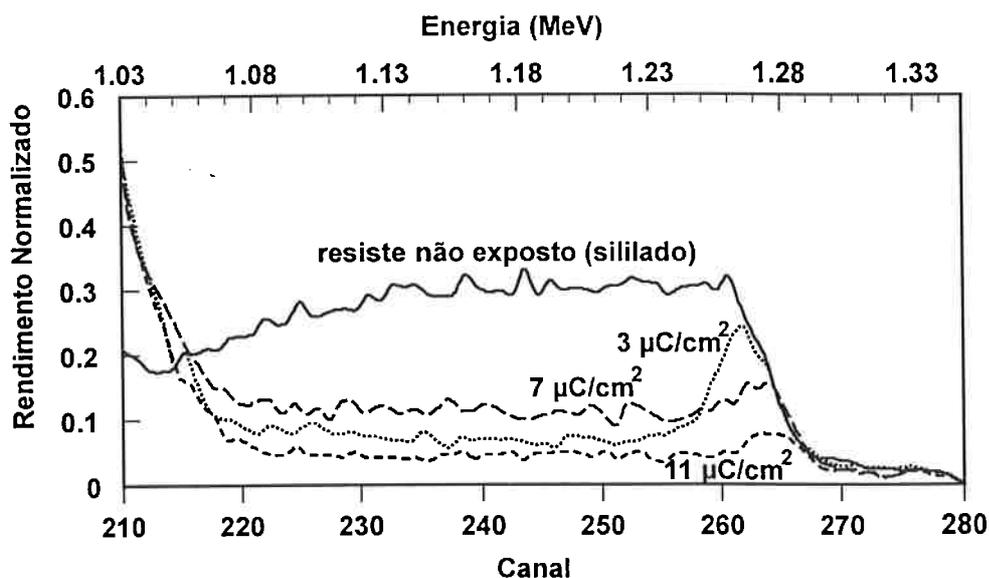


FIG. 4.17 Medidas de RBS para regiões com várias doses de exposição e sililadas a 110°C por 2 minutos.

#### 4.3.1.3 Medidas de Espessura

Como a agregação de silício ao resiste manifesta-se também na forma de uma expansão volumétrica, observa-se um aumento na sua espessura após a sililação.

Utilizaram-se duas formas de medida de espessura: através do microscópio LEITZ-ERGOPLAN equipado com interferômetro de luz branca e sistema de medida de espessura LEITZ-MPVSP (resolução 1nm) e através do perfilômetro Sloan Dektak 3030 que permitia a medida de espessura em degraus no filme (resolução 0,1nm). No caso das medidas com o sistema LEITZ-MPVSP empregou-se índice de refração de 1,64. É importante observar que estas são técnicas não destrutivas que podem ser incorporadas a uma linha de fabricação para acompanhamento do processo de sililação.

Durante o desenvolvimento do *processo de revelação líquida* do Capítulo 2 verificou-se que era possível observar no microscópio óptico NIKON (equipado com filtros de interferência) o contorno das estruturas após o aquecimento de exposição, como mostra a figura 4.18 para estruturas de 2µm, 1µm e 0,9µm. Assim, a primeira tentativa de medida de diferença de espessuras foi feita para amostras que sofreram apenas o PEB, objetivando determinar justamente a diferença de espessuras entre as regiões não expostas e as regiões expostas.

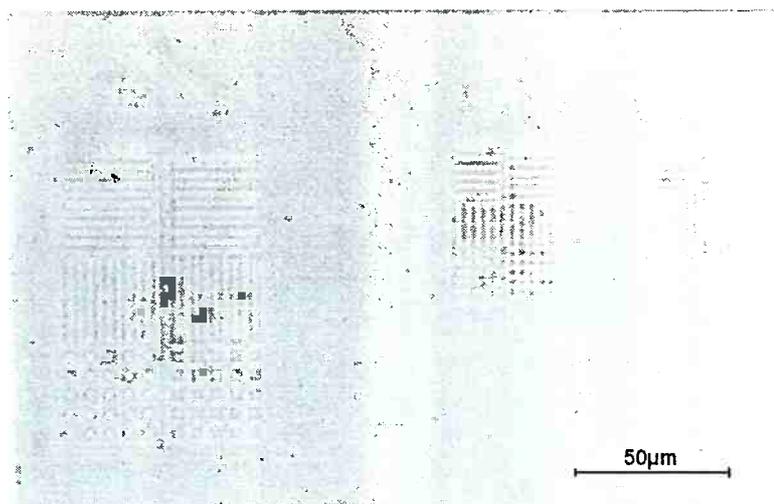


FIG. 4.18 Fotografia tirada com um microscópio óptico com filtros interferométricos destacando a diferença de coloração entre regiões expostas e não expostas após o PEB de 110°C por 2 minutos. As imagens latentes são para estruturas de 2µm, 1µm e 0,9µm de dimensão mínima. Estima-se que a diferença em espessura seja menor que 5nm.

No entanto, tentou-se sem sucesso determinar o quanto esta diferença de coloração significava em termos de diferença em espessura mas nem utilizando o sistema de medida de espessura LEITZ-MPVSP nem o perfilômetro Dektak 3030 conseguiu-se determinar essa diferença. Isto significa que ela certamente é inferior a 5nm. Portanto, desconsiderou-se a sua influência nas medidas de espessura que se seguem.

A figura 4.19 apresenta o aumento de espessura no resiste após a sililação para resistes não expostos em função da temperatura de pré-sililação/sililação (tempo de pré-sililação/sililação: 2 minutos/2 minutos) como medido pelo sistema LEITZ-MPVSP empregando-se um índice de refração de 1,64.

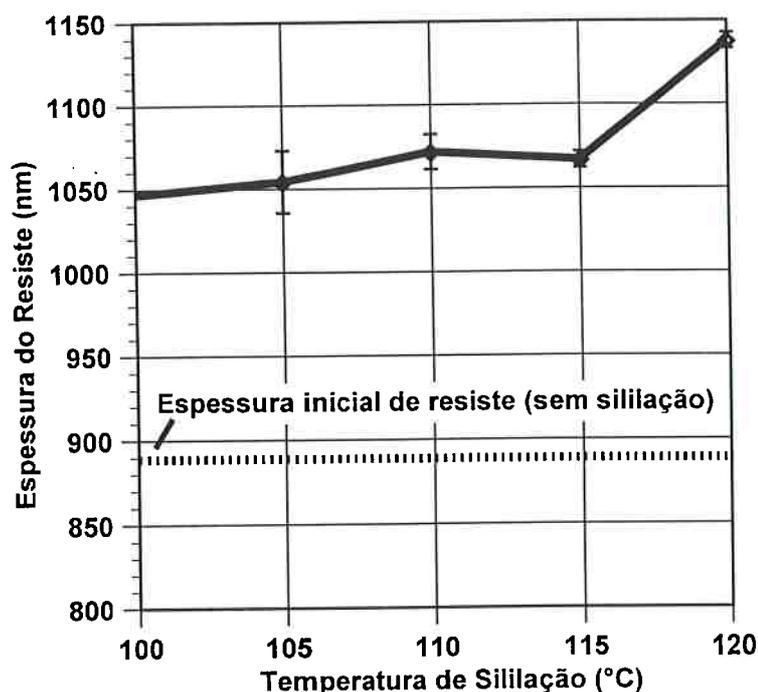


FIG. 4.19 Medidas de espessura em resiste sililado não exposto para diferentes temperaturas de pré-sililação/sililação. Parâmetros: tempo de pré-sililação/sililação de 2 minutos, espessura inicial de resiste de  $(890 \pm 4)$  nm após SB de 60s@85°C e PSB de 120s@110°C.

Observa-se que para a temperatura de sililação de 120°C, onde todo o volume de resiste é sililado, houve um acréscimo de espessura de  $(248 \pm 6)$  nm correspondendo a 28% de expansão volumétrica. Este valor é apenas metade do valor máximo de 49% esperado fornecido na tabela 4.5 e pode significar que nem todos os grupos  $-OH$  reagiram com o silício.

A figura 4.20 apresenta o aumento de espessura no resiste após a sililação para diferentes doses de exposição e uma temperatura de sililação de 110°C por 2 minutos.

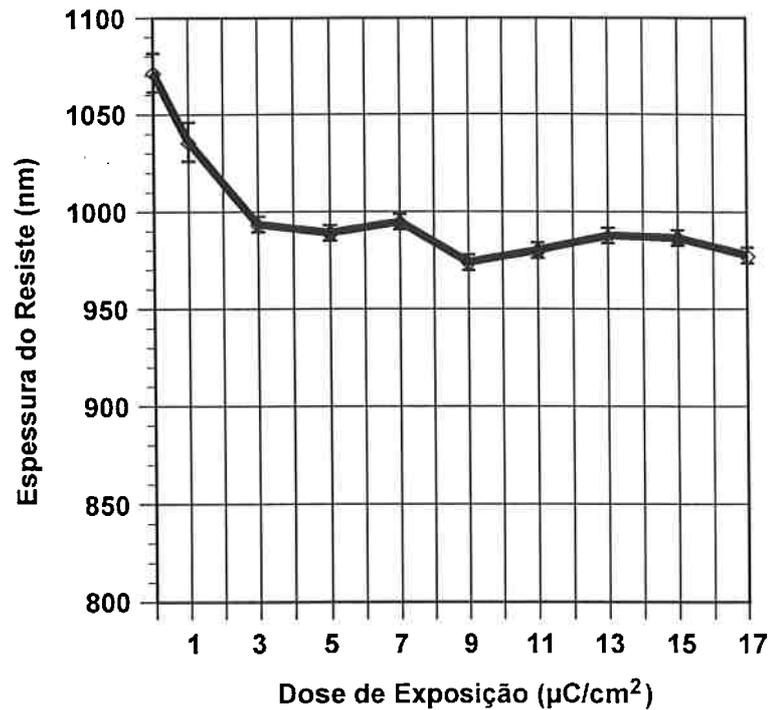


FIG. 4.20 Medidas de espessura em resiste sililado para diferentes doses de exposição. Parâmetros: temperatura de sililação de  $110^\circ\text{C}$ , tempo de sililação de 2 minutos, espessura inicial de resiste de  $(890 \pm 4)\text{nm}$  após SB de  $60\text{s}@85^\circ\text{C}$  e PEB de  $120\text{s}@110^\circ\text{C}$ .

Estas medidas indicam uma correlação com as medidas de IR e RBS pois para doses de exposição maiores que  $3\mu\text{C}/\text{cm}^2$  há uma forte inibição da sililação nas regiões expostas. Embora não tão precisa quanto as técnicas analíticas de IR e RBS, esta técnica fornece uma maneira rápida de ajustar-se grosseiramente as condições de processo.

#### 4.3.1.4 Tingimento (Staining) da Seção de Corte da Amostra

As medidas de IR, RBS e espessura são obtidas a partir de grandes áreas ( $> 1\text{mm}^2$ ) de filme. Muitas vezes para se desenvolver o processo de sililação é necessário observar o perfil de incorporação a nível de estruturas, isto é, em escala micrométrica. Para isso, desenvolveu-se uma técnica de observação do perfil de silício nas estruturas do resiste. Tomou-se como ponto de partida técnicas semelhantes apresentadas em literatura<sup>32,54,4</sup> para litografia óptica. As técnicas desse tipo são conhecidas como técnicas de tingimento (*staining*) da seção de corte do resiste. Elas permitem visualizar e analisar os perfis de sililação com grande detalhe. A figura 4.21 apresenta o resultado da técnica de tingimento comumente utilizada no IMEC<sup>54</sup>.

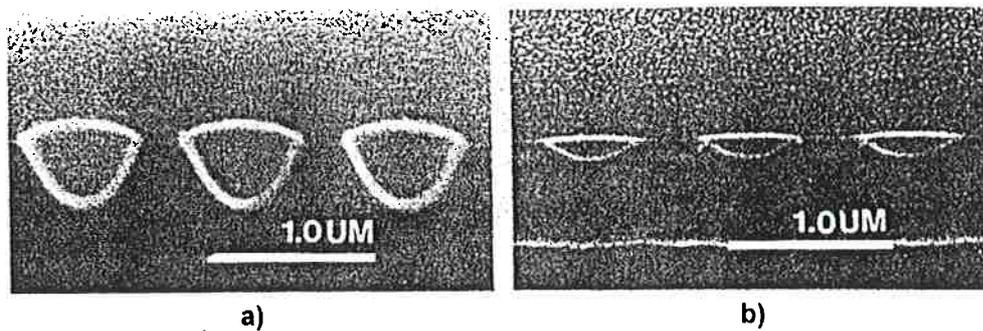


FIG. 4.21 Técnica de tingimento (*staining*) para o processo DESIRE convencional (com HMDS) mostrando linhas de  $0,5\mu\text{m}$  de largura após a etapa de sililação: a) exposição em linha-i; b) exposição em DUV. FONTE: M. OP DE BEECK ET AL.<sup>54</sup>

Nessa figura, as regiões circundadas pelo aro branco são as regiões sililadas de linhas de  $0,5\mu\text{m}$  de largura. No processo empregado no IMEC, que é utilizado para a técnica DESIRE com HMDS, após a sililação do resiste a  $160^{\circ}\text{C}$ – $180^{\circ}\text{C}$ , espalha-se uma camada de Plasmask sobre o resiste sililado, aquecendo-a a  $135^{\circ}\text{C}$  por 45s. O objetivo dessa camada é proteger a superfície do resiste sililado com relação ao processo de plasma posterior (descrito abaixo). A seguir cliva-se a lâmina e as seções de corte são expostas a um plasma de  $\text{O}_2$  em um equipamento de corrosão por plasma do tipo barril modelo PlasmaTech PRS800 por 20 minutos. Este equipamento realiza uma corrosão puramente química (sem bombardeamento iônico) com baixa taxa de corrosão e alta seletividade (a lâmina é mantida em um potencial flutuante), removendo as regiões sililadas e não sililadas diferenciadamente. Em seguida observa-se as amostras em microscópio eletrônico de varredura.

Aplicou-se esse processo ao resiste SAL601-ER7. A figura 4.22 apresenta uma mesma amostra vista a  $70^{\circ}$  e a  $90^{\circ}$  (vista frontal da seção de corte). As ondulações identificam a interface entre região sililada e não sililada. No caso do resiste SAL601-ER7 toda a superfície do resiste é sililada. Nota-se porém que não é possível indentificar-se a interface entre o filme de cobertura e o resiste SAL601-ER7. A linha tracejada branca da figura 4.22b mostra onde deveria estar essa interface. A identificação dessa interface é importante para se determinar a espessura das regiões de incorporação de silício. No caso do resiste SAL601-ER7, empregando-se esta técnica isso não é possível pois ocorre a mistura (*intermixing*) entre o SAL601-ER7 e o filme de cobertura.

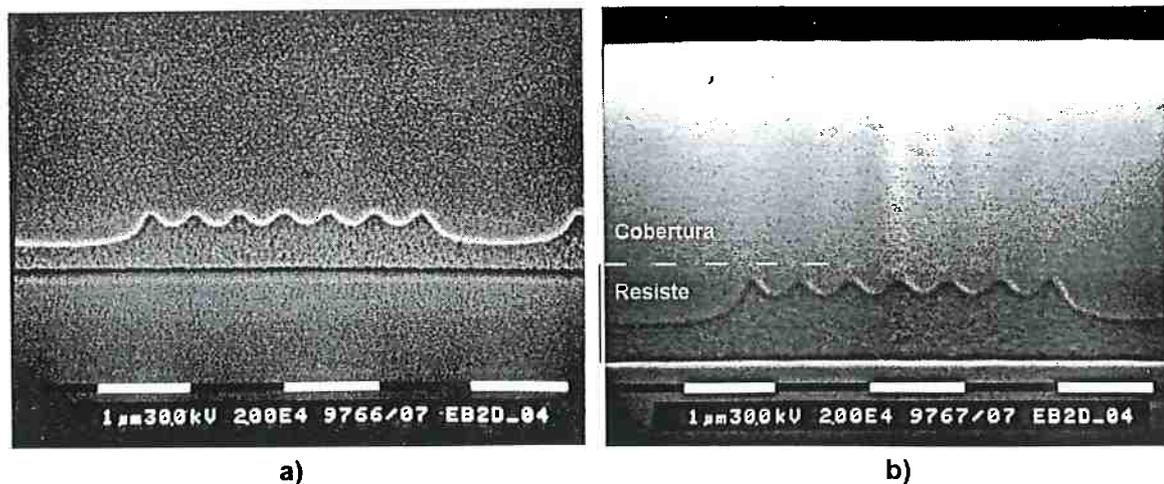


FIG. 4.22 Primeira tentativa para realização da técnica de tingimento (*staining*) para o processo de sililação utilizado neste Capítulo. Lâmina sililada em TMDS a uma temperatura de 110°C por 2 minutos. Tingimento: espalhamento de camada de barreira intermediária, espalhamento de camada superior de proteção, clivagem e revelação em plasma de O<sub>2</sub> por 10 minutos. Na imagem a) a amostra está inclinada de 70°; na imagem b) a mesma amostra está inclinada de 90°.

Para tentar enriquecer o resiste sem no entanto aplicar uma etapa térmica adicional, tentou-se duas técnicas de tingimento: uma por revelação líquida (com os reveladores descritos na tabela 2.3, Capítulo 2) e outra empregando-se um banho de DUV (*DUV flood exposure*). Como mostra a figura 4.23a, no primeiro caso não se obteve sucesso. Já no caso do banho de DUV, como mostra a figura 4.23b, tanto o perfil de sililação quanto a interface da camada superior ficaram bem definidos.

A utilização do banho DUV partiu do princípio que não existe uma grande diferença entre resistes amplificados quimicamente para DUV e para feixe de elétrons. Assim, espera-se que ocorra a geração do ácido forte durante a exposição em DUV e que ocorram ligações cruzadas PAC-novolac durante a etapa de revelação em plasma de O<sub>2</sub> (o equipamento PRS800 inicia a corrosão a uma temperatura de 80°C e esta temperatura chega a 100°C ao final da revelação). Tal procedimento mostrou-se plenamente satisfatório como pode ser comprovado pela figura 4.23 e foi utilizado como técnica auxiliar no desenvolvimento do processo.

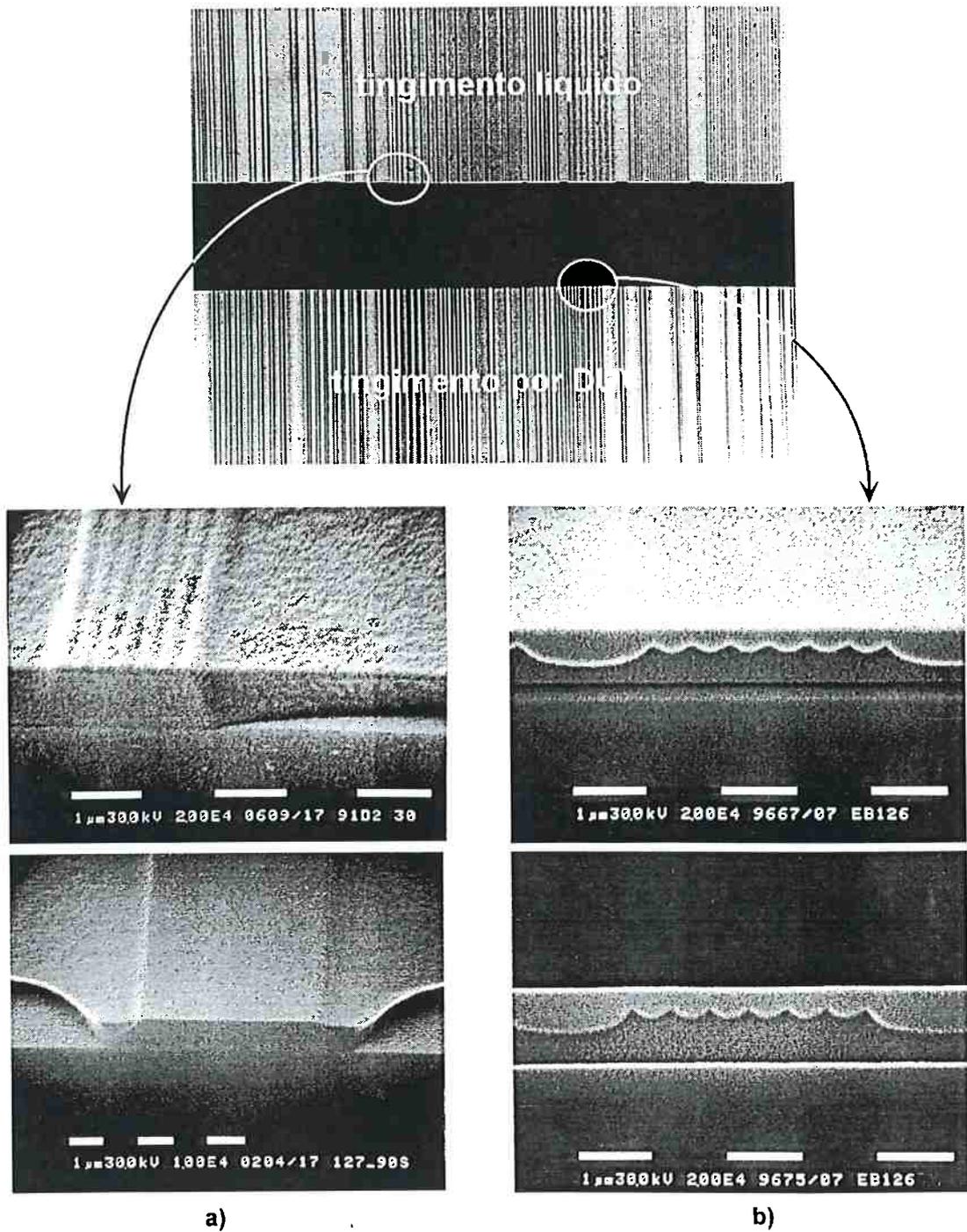


FIG. 4.23 Técnica de tingimento (*staining*) para o processo de sililação utilizado neste Capítulo sem uso de camada superior: a) tingimento por revelação líquida, clivagem e revelação em plasma de O<sub>2</sub> por 10 minutos.; b) tingimento por banho de exposição em DUV por 15 minutos, clivagem e revelação em plasma de O<sub>2</sub> por 10 minutos.

### 4.3.2 Otimização do Processo de Sililação Proposto

Através das análises de IR, RBS e espessura do filme concluiu-se que uma faixa ótima de temperatura de sililação situa-se entre 110°C e 120°C. Mesmo assim foram realizados alguns testes preliminares sililando-se amostras a 100°C e 105°C por 2 minutos e obtiveram-se estruturas com indício de pouca sililação, como mostra a figura 4.24.

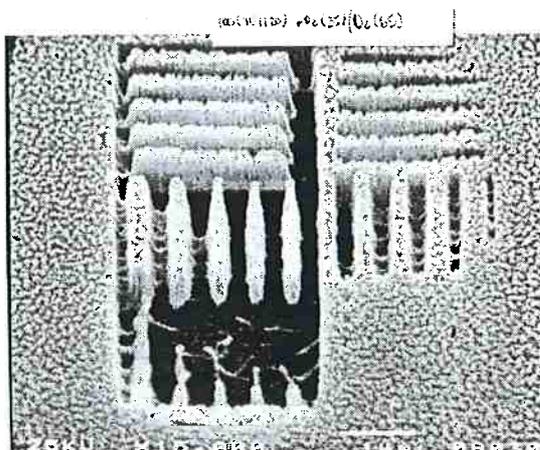


FIG. 4.24 Exemplo de estrutura com indício de pouca sililação. Principais parâmetros: energia do feixe de 20keV, dose de exposição de  $6,4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , sililação a 100°C por 2 minutos e revelação em 2-O<sub>2</sub>.

A seguir realizaram-se testes sililando-se as amostras a 115°C por 2 minutos e utilizando-se o processo padrão de revelação 2-F/O<sub>2</sub>, (passo de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> por 5 segundos e passo de O<sub>2</sub> por 90 segundos). Os resultados obtidos são mostrados na figura 4.25.

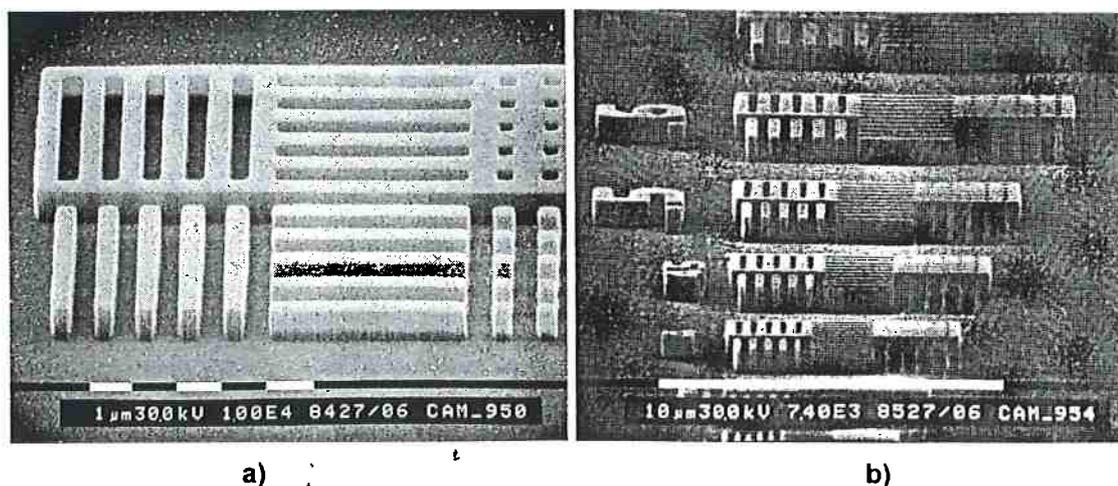


FIG. 4.25 Estruturas resultantes da aplicação do processo de sililação em sua fase inicial: a) Estruturas com dimensões mínimas de 0,5µm e b) Conjunto de estruturas com dimensões mínimas entre 0,4µm e 0,6µm. Parâmetros: energia do feixe de 20keV e dose de exposição de  $6,8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Observou-se no transcorrer desta fase inicial que havia uma maior dificuldade em ajustar o processo de revelação 2-O<sub>2</sub> quando comparado ao processo 2-F/O<sub>2</sub>, motivo pelo qual deu-se preferência a este último para a realização dos experimentos subsequentes.

Procedeu-se a determinação da seletividade do processo para temperaturas de sililação de 110°C e 115°C empregando-se processo de revelação 2-F/O<sub>2</sub>. A tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos.

**TABELA 4.6** Taxas de corrosão nas regiões sililadas e não sililadas para cada passo do processo 2-F/O<sub>2</sub>. A seletividade é determinada a partir desses dados.

Temperatura de sililação	Etapa de corrosão					
	1º Passo: C2F6+O2			2º Passo: O2		
	Tx. Reg. sililada (nm/min)	Tx. Reg. não sililada (nm/min)	Seletividade	Tx. Reg. sililada (nm/min)	Tx. Reg. não sililada (nm/min)	Seletividade
110°C	50±8	46±15	0,92±0,33	115±6	1315±19	11,4±0,6
115°C	53±24	46±16	0,87±0,49	105±13	1289±14	12,3±1,5

A pequena diferença entre os valores de taxa de corrosão e seletividade para as duas temperaturas de sililação analisadas mostram que a diferença de incorporação de silício nestas duas temperaturas não é significativa. Além disso, os valores de seletividade obtidos estão de acordo com os dados de literatura para o TMDs (15:1), considerando-se que a temperatura de sililação empregada neste trabalho é menor que a que se costuma utilizar habitualmente (120–125°C)<sup>33</sup>. Um levantamento semelhante de taxas de corrosão foi realizado variando-se o tempo de sililação entre 1 e 2 minutos (60s, 75s, 90s, 120s). As taxas de corrosão da região sililada para o segundo passo em O<sub>2</sub> não apresentaram uma tendência conclusiva (106 nm/s, 94nm/s, 97nm/s e 105nm/s respectivamente) mas por segurança optou-se pelo maior tempo de sililação.

Mantendo-se as condições de PEB e sililação em 115°C, ajustaram-se os tempos da revelação 2-F/O<sub>2</sub> para se obter o melhor perfil para estruturas de 0,25µm. Assim, definiu-se um processo de revelação de 5 segundos para o primeiro passo e 50 segundos para o segundo passo (que

corresponde a 30% de tempo adicional de corrosão). A figura 4.26 mostra as linhas de 0,25 $\mu\text{m}$  e 1 $\mu\text{m}$  assim obtidas.

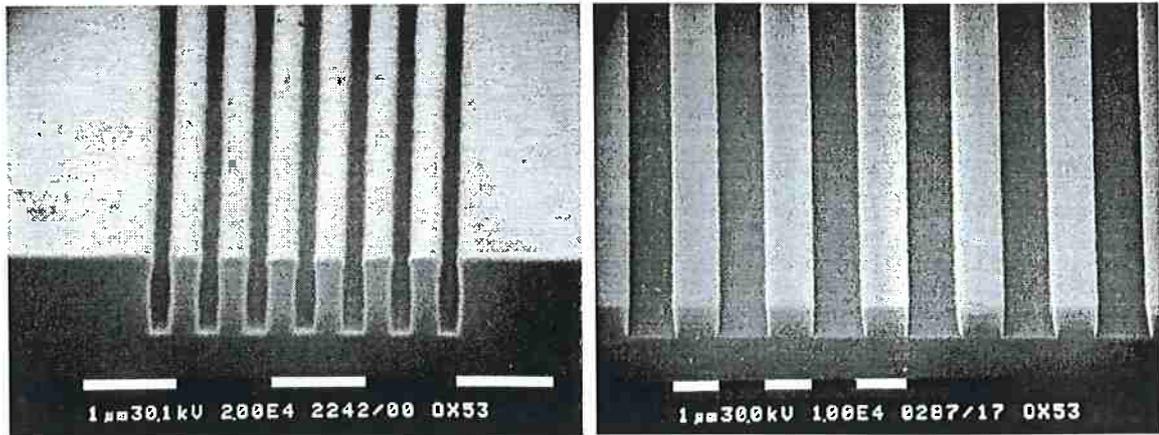


FIG. 4.26 Linhas de 0,25 $\mu\text{m}$  e 1,0 $\mu\text{m}$  obtidas pelo processo empregando sililação. Parâmetros: PEB/sililação a 115°C por 2 minutos, exposição a 20keV, dose de 7,2  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , revelação 2-F/O<sub>2</sub> 5s/50s.

O mesmo processo foi aplicado em lâminas contendo um filme de TiW de 150nm de espessura. A figura 4.27b exemplifica os resultados obtidos para linhas de 0,2 $\mu\text{m}$  de largura. Note que empregou-se um feixe com energia de 20keV para a exposição.

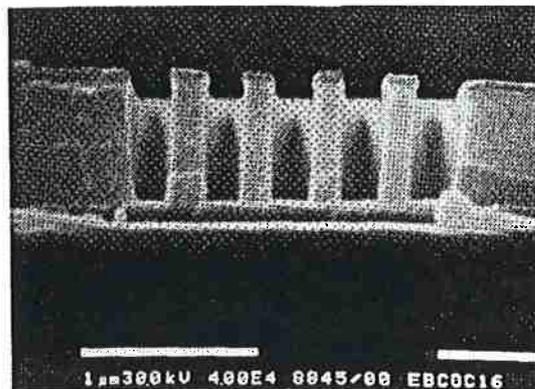


FIG. 4.27 Micrografias SEM para linhas e espaços de 0,20 $\mu\text{m}$  reveladas a seco.

#### *4.3.2.1 Determinação da Variação da Largura de Linha com o Tempo de Espera entre Exposição e PEB*

Como analisado no Capítulo 2, sabe-se que resistes amplificados quimicamente apresentam variações de largura de linha devidas ao tempo de espera entre exposição e PEB (ou SB). Assim, realizaram-se medidas de largura para linhas de 0,5 $\mu\text{m}$  nominais, apresentadas na figura 4.28. Concluiu-se que para tempos de espera inferiores a 30 minutos

há um efeito de variação de largura de linha maior que 10%. A partir desse tempo há uma variação inferior a 6% para um período de 25 horas (aproximadamente 0,24%/hora). Portanto recomenda-se que o PEB (SB) seja realizado depois de 30 minutos das lâminas terem sido descarregadas do sistema de litografia para se obter uma boa reprodutibilidade. Como procedimento padrão foi realizasse o PEB após 1 hora do descarregamento das lâminas. É importante que este tempo seja mantido o mais constante e confiável possível.

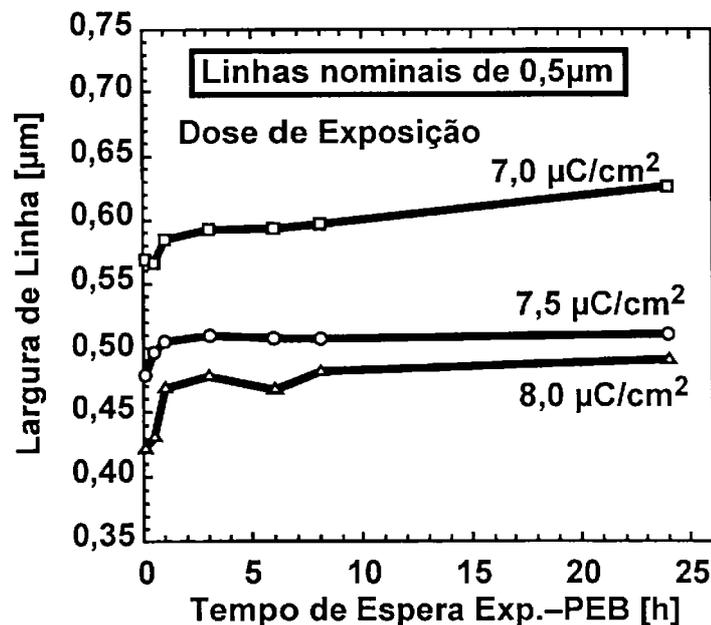


FIG. 4.28 Variação da largura de linha em função do tempo de espera para linhas nominais de 0,5µm.

Com o intuito de garantir ainda mais a repetibilidade do processo, realizou-se um desacoplamento entre PEB e SB de tal forma que a sililação não tenha que ser realizada em intervalos de tempo fixos. Dividiu-se o tempo de PEB original em duas parcelas: uma a ser realizada após uma hora do descarregamento das lâminas como recomendado (chamada de PEB e com duração de 90 segundos), e outra antes da sililação (chamada de SB com duração de 30 segundos) pois não há como eliminar-se inteiramente o SB já que no forno de sililação (e na unidade de sililação também) não se pode admitir o reagente de sililação tão logo a lâmina esteja presente. Mesmo assim, garante-se a reprodutibilidade do processo e facilita-se a execução da etapa de sililação.

#### 4.3.2.2 *Teste de Resolução Máxima do Processo*

O processo assim definido mostrou-se estável sendo possível definir linhas de  $0,25\mu\text{m}$ . Para se testar a resolução máxima desse processo elaborou-se um experimento onde suprimiu-se todo o efeito de proximidade (note que ele já foi suprimido em grande parte pelo processo de sililação). Para tanto, depositou-se sobre uma lâmina de silício um filme de resiste de  $6,0\mu\text{m}$  de espessura. A seguir depositou-se um filme fino de alumínio com  $100\text{nm}$  de espessura e por fim realizou-se o processamento do resiste SAL601-ER7 com  $1\mu\text{m}$  de espessura. A espessa camada de resiste garante que não há efeito apreciável de elétrons retroespalhados da superfície do silício ( $6\mu\text{m}$  abaixo) e portanto o efeito de proximidade é negligível. Por outro lado o filme de alumínio atua como camada de escoamento das cargas armazenadas durante a exposição (o filme de alumínio ficou em contato com o suporte metálico que acomodava a lâmina) não havendo portanto deflexão indesejável do feixe incidente. Com este procedimento obteve-se linhas e espaços de  $0,175\mu\text{m}$  de dimensão como atesta a figura 4.29. Deve-se salientar que a energia do feixe é de  $20\text{keV}$  e o diâmetro do feixe era de  $70\text{nm}$  sendo que as estruturas abaixo de  $0,20\mu\text{m}$  foram definidas apenas com três passadas do feixe.

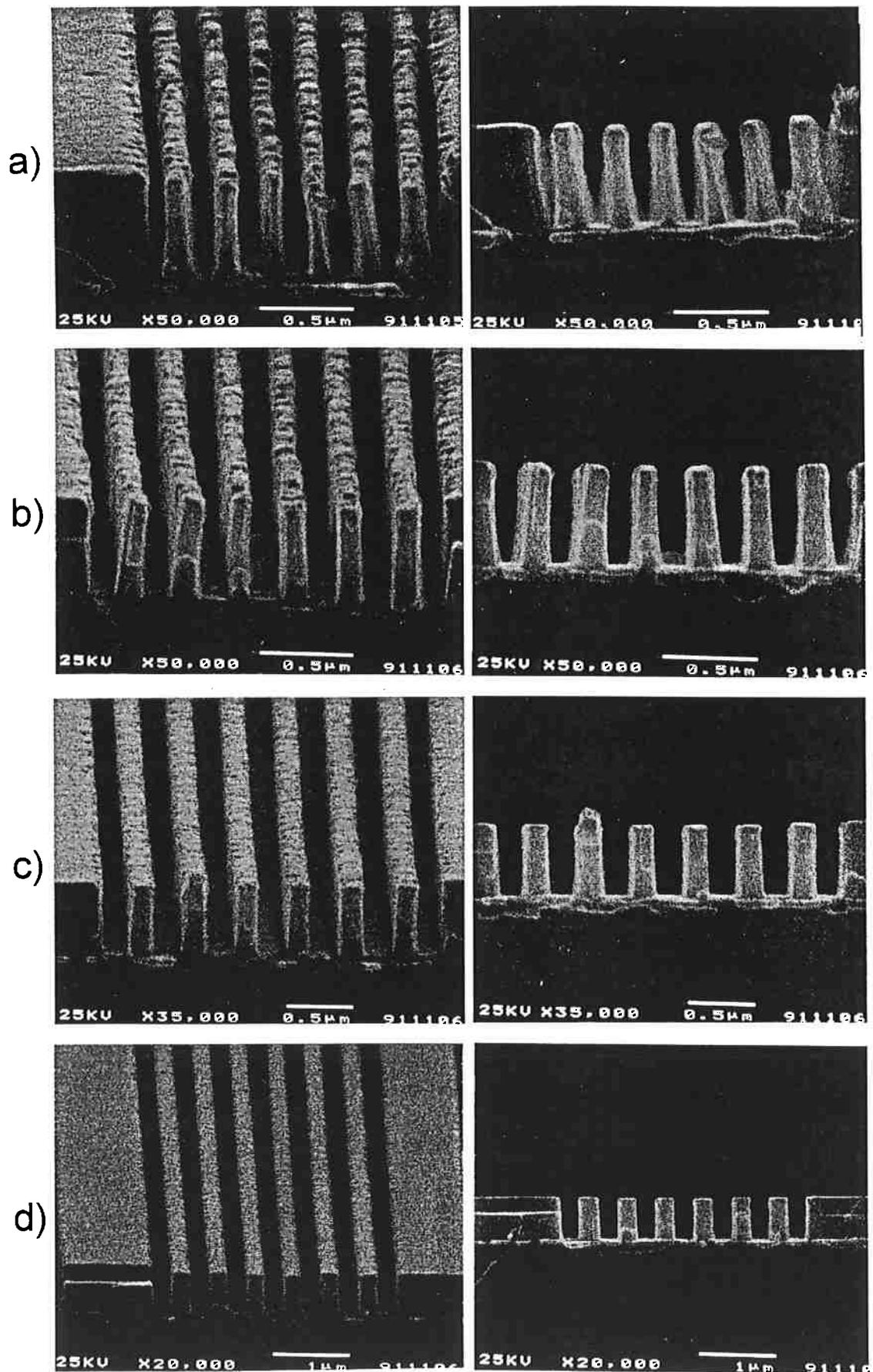


FIG. 4.29 Estruturas de a) 0,125µm, b) 0,15µm, c) 0,20µm e d) 0,25µm fabricadas com o processo de sililação desenvolvido e energia do feixe de 20keV.

### 4.3.2.3 Efeito de Transbordamento das Áreas Sililadas

Apesar da alta resolução deste processo ele apresentou problemas para definir estruturas de tamanhos genéricos. Embora não se tenham realizados medidas de linearidade (largura de linha real  $\times$  largura de linha projetada) não se observou uma variação significativa durante as várias inspeções realizadas com microscópio eletrônico. No entanto, para estruturas genéricas observou-se um efeito muito pronunciado de deformação de estruturas. Este efeito é facilmente observável nas estruturas de 2  $\mu\text{m}$  de largura. A figura 4.30 mostra uma série de imagens observadas através do microscópio óptico. A figura 4.30a mostra a imagem formada no resiste após o PEB de 90 segundos. A figura 4.30b mostra a imagem formada após a sililação. A figura 4.30c mostra a estrutura final após a revelação seca. A figura 4.30d mostra um detalhe da estrutura final após a revelação seca onde observa-se que os furos mais no interior da estrutura não estão revelados. Este efeito é exatamente o contrário do efeito de proximidade onde os furos externos é que não são revelados.

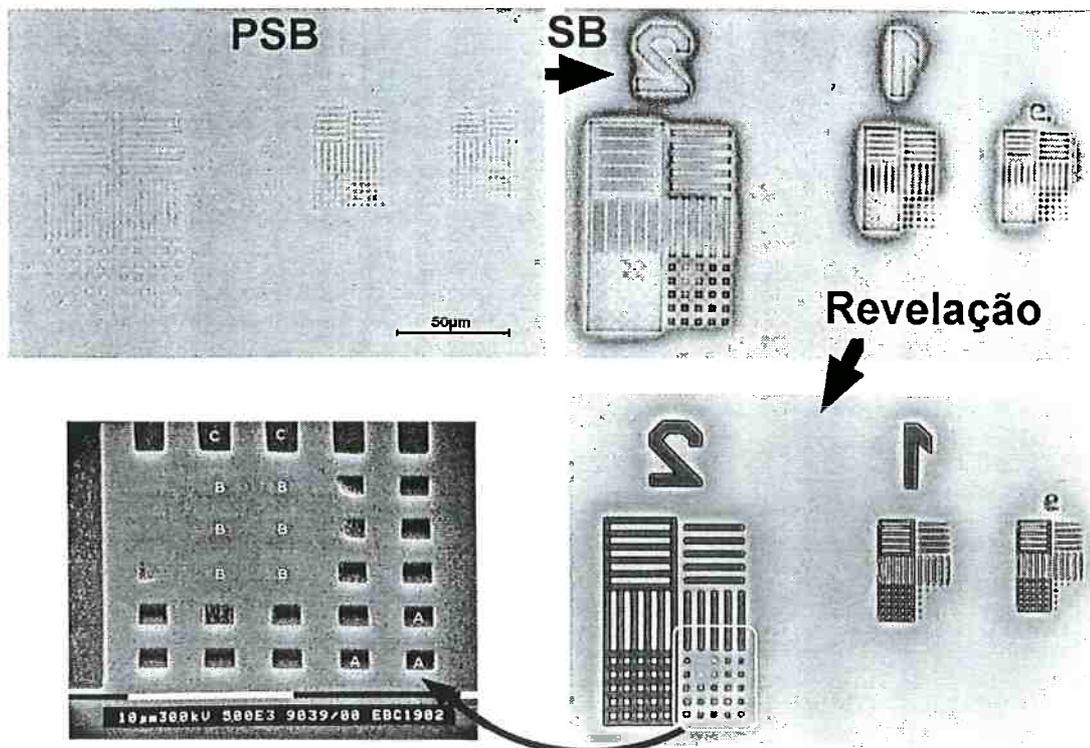


FIG. 4.30 Imagens latentes no resiste: a) após o peb; b) após a sililação; c) estrutura final após a revelação seca; d) detalhe de c). Seqüência de processamento em sentido horário.

É evidente que essa anomalia está associada a um problema de sililação e não de revelação seca pois a deformação na imagem observada

após a sililação assemelha-se ao resultado final pós-revelação. Utilizou-se a unidade automática de sililação para constatar que este efeito também ocorria (em verdade era mais severo), descartando a hipótese que fosse algum problema com o forno ou o agente de sililação.

Inspecionando-se a seção de corte pela técnica de tingimento ficou claro que o resiste, nas regiões não expostas, está sililado em toda a sua profundidade (como era esperado pelos resultados das medidas de RBS e IR para a temperatura de 110°C–120°C).

Não se conhece ao certo as causas de deformação das estruturas mas pode-se supor que ela está ligada à quantidade de silício incorporado e à variação na dose de exposição devido ao efeito de proximidade.

Na figura 4.30d os furos rotulados de B não foram revelados, sendo que tanto os furos rotulados de A quanto os vãos C o foram. É mencionado em literatura<sup>59,60,42</sup> que ao agregar-se silício à resina novolac esta diminui a sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Como citado no item 2.3.2 ela é da ordem de 56°C para o resiste SAL601-ER7 sem a incorporação de silício, o que faz supor que o resiste esteja no seu estado plasticizado durante a etapa de sililação. Também deve ser notado que a expansão volumétrica esperada pelos cálculos da tabela 4.5 não se observou pois houve uma menor incorporação de silício ou um aumento na tensão interna do filme. Assim é possível que o filme sofra tensões internas que são aliviadas quando ele está no estado plasticizado e que ocorra um expansão, ou transbordamento, para as regiões não siliadas. Nas regiões de campo não expostas há um acomodamento natural. Já nas regiões próximas às estruturas, diversas situações são possíveis:

a) no caso dos furos A, eles estão circundados por regiões sililadas que podem expandir-se facilmente para as grandes áreas não expostas (sililadas) vizinhas;

b) no caso dos vãos C é possível que a elevada dose de energia neles depositada seja suficiente para evitar que ocorra um transbordamento das regiões sililadas para as regiões não sililadas ;

c) no caso dos furos B eles se encontram cercados por regiões sililadas com possível tensão interna, em estado plasticizado e que não encontram facilmente outras regiões sililadas para acomodar estas tensões pois estão cercados por regiões expostas. Além disso, os próprios furos B

receberam uma dose de exposição menor que a linhas C e portanto são mais susceptíveis ao transbordamento das regiões sililadas.

Existem indicações extras de que esta série de fenômenos pode estar acontecendo. Na interface entre regiões expostas e não expostas ocorre um aumento abrupto de espessura de cerca de 50nm, medido através do perfilômetro, que não está presente nos perfis obtidos para o processo de revelação líquida. Portanto esta é uma característica da etapa de sililação. Também observa-se que este efeito é mais pronunciado quanto maior a temperatura de sililação.

#### 4.3.2.4 *Processo Dupla Camada para Contornar o Efeito de Transbordamento*

Uma forma de se reduzir este efeito de transbordamento é reduzindo-se o efeito da expansão volumétrica pela redução na espessura do filme. Assim, decidiu-se testar um processo de dupla camada onde a camada inferior de 1,1 $\mu$ m de espessura é composta de resiste SAL601-ER7 enrigecido termicamente como a camada inferior do processo tripla camada e a camada superior é o próprio resiste SAL601-ER7 a ser sililado na mesma temperatura de 115°C. A espessura da camada superior foi determinada a partir da técnica de tingimento pois o objetivo era permitir que o perfil de sililação na superfície não fosse alterado, somente o silício excedente fosse removido. A figura 4.32 itens a e b mostra perfis adequados para linhas de 5 $\mu$ m e 0,4  $\mu$ m. A figura 4.32c mostra o perfil equivalente para linhas de 0,4 $\mu$ m no caso do processo de camada simples.

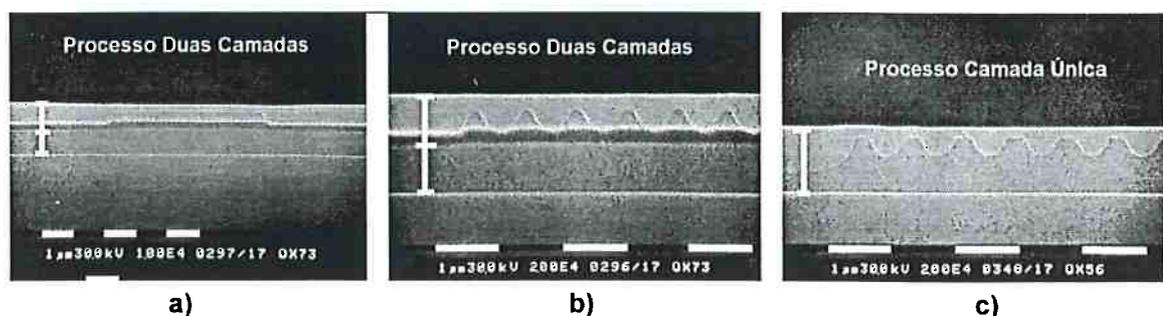


FIG. 4.32 Perfis de incorporação de silício no resiste: a) para linha de 5 $\mu$ m e processo dupla camada ; b) para linha de 0,4  $\mu$ m e processo dupla camada ; c) para linha de 0,4  $\mu$ m e processo de camada única.

Após a determinação da espessura adequada (500nm) ajustou-se as etapas de revelação e obteve-se a seqüência de imagens latentes observadas

através do microscópio óptico mostradas na figura 4.33 que contrastam favoravelmente com as imagens apresentadas na figura 4.30. A figura 4.33a mostra a imagem latente após a sililação. A figura 4.33b mostra a imagem latente após revelação seca. Claramente o efeito de transbordamento foi reduzido sensivelmente.

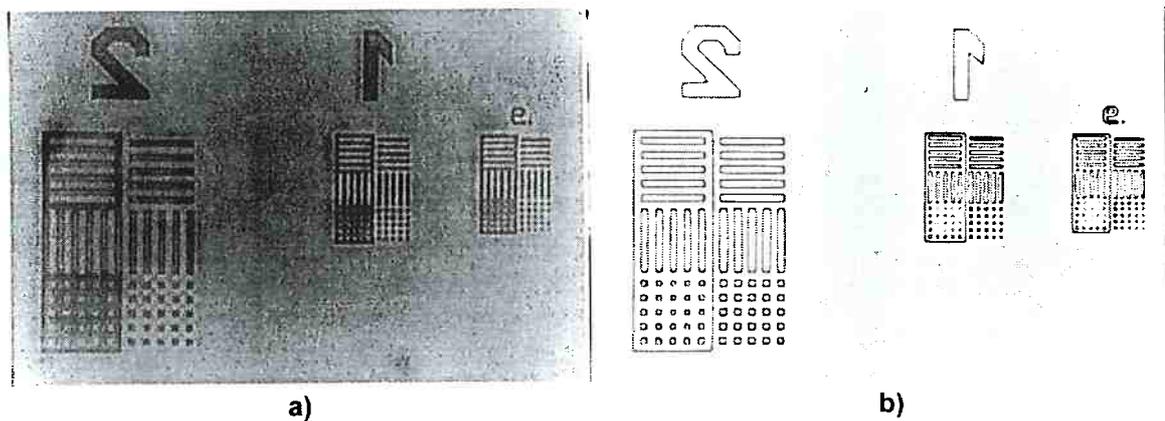


FIG. 4.33 Imagens em resiste duas camadas para: a) lâmina após a sililação; b) lâmina após a revelação. Note a ausência de distorções nas estruturas

A figura 4.34 apresenta linhas de  $0,2\mu\text{m}$  e linhas de  $0,30\mu\text{m}$  definidas com este processo dupla camada.

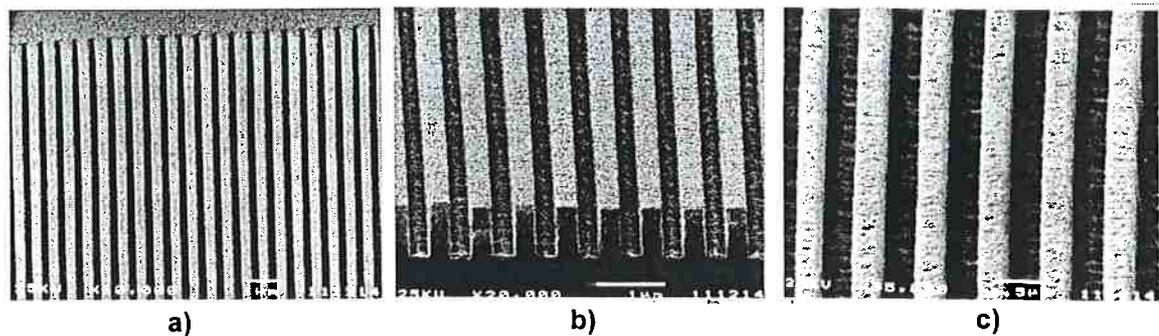


FIG. 4.34 Resultados obtidos para o processo de sililação empregando dupla camada: a) linhas de  $0,3\mu\text{m}$ ; b) linhas de  $0,2\mu\text{m}$ .

#### **4.4 Conclusões**

Neste capítulo fez-se uma contribuição teórica à compreensão da sililação em litografia por feixe de elétrons, analisando os mecanismos envolvidos e os efeitos decorrentes.

Desenvolveu-se uma técnica de tingimento que complementa as análises tradicionais de rbs e ir e verificou-se a viabilidade de se utilizar medidas de espessura como indicadores do andamento do processo de sililação.

Desenvolveu-se um processo de sililação empregando resiste SAL601-ER7 e TMDS como agente de sililação. Definiu-se estruturas de 0,25 $\mu$ m em filmes de resiste novolac de 0,80 $\mu$ m de espessura final com energia de exposição de 20keV.

Por fim desenvolveu-se um processo de duas camadas que teve por objetivo reduzir o efeito de transbordamento observado nas regiões sililadas.

## **4.5 Referências Bibliográficas**

1. COOPMANS, F. AND ROLAND, B. DESIRE: A New Route to Submicron Optical Lithography. **Solid State Technology**. v.30, n.6, pp.93-9, June 1987.
2. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. New York, New York, U.S.A., Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices).
3. SHAW, J.M.; HATZAKIS, M.; BABICH, E.D.; PARASZCZAK, J.R.; WITMAN, D.F.; AND STEWART, K.J. A simplified silylation process. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B7, n.6, pp.1709-16, Nov./Dec. 1989.
4. BAIK, K.H.; VAN DEN HOVE, L.; GOETHALS, A.M.; DE BEECK, M.O.; AND ROLAND, B. Gas phase silylation in the diffusion enhanced silylated resist process for application to sub-0.5 $\mu$ m optical lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology B**. v.8, n.6, pp.1481, Nov./Dec. 1990.
5. CALABRESE, G.S.; BOHLAND, J.F.; PAVELCHEK, E.K.; SINTA, R.; DUDLEY, B.W.; JONES, S.K.; AND FREEMAN, P.W. Process Enhancements for Positive Tone Silylation.
6. HARTNEY, M.A. Modeling of positive-tone silylation processes for 193-nm lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B11, n.3, pp.681-7, May/June 1993.
7. IRMSCHER, M.; HOFFLINGER, B.; AND SPRINGER, R. Comparative evaluation of chemically amplified resists for electron-beam top surface imaging use. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B12, n.6, pp.3925-9, Nov./Dec. 1994.
8. HAGBERG, M.; JONSSON, B.; AND LARSSON, A. Fabrication of ultrahigh quality vertical facets in GaAs using pattern corrected electron beam lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B10, n.5, pp.2243-50, Sept./Oct. 1992.
9. STEWART, K.J.; SHAW, J.M.; SCILLA, G.J.; HATZAKIS, M.; PARASZCZAK, J.R.; AND MULHERE, T. Chemistry of hexamethylcyclotrisilazane (HMCTS) silylation.
10. MIURA, S.; GRECO, S.; AND MACK, G. Comparison of Silicon Containing Resist and Silylation of Imaged Resist for Multilayer Resist Lithography on a Metal Lift-Off Application. **Journal of The Electrochemical Society**. v.138, n.6, pp.1765-9, June 1991.
11. LA TULIPE, D.C.; POMERENE, A.T.S.; SIMONS, J.P.; AND SEEGER, D.E. Positive Mode Silylation Process Characterization. **Microelectronic Engineering**. v.17, pp.265-8, 1992.
12. GOGOLIDES, E.; TZEVELEKIS, D.; GRIGOROPOULOS, S.; TEGOU, E.; AND HATZAKIS, M. Wet silylation and oxygen plasma development of photoresists: A mature and versatile lithographic process for microelectronics microfabrication. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B14, n.5, pp.3332-8, Nov./Dec. 1996.
13. KERBER, T. AND KOOPS, H.W.P. Surface imaging with HMCTS on SAL-resists, a dry developable electron beam process with high sensitivity and good resolution. **Microelectronic Engineering**. pp.4p., 1992.
14. COOPMANS, F. AND ROLAND, B. Enhanced Performance of optical lithography using the DESIRE system. **Proceedings of the SPIE**. v.633, pp.262-9, 1986.
15. ROLAND, B.; LOMBAERTS, R.; JAKUS, C.; AND COOPMANS, F. The Mechanism of the DESIRE Process. **Proceedings of the SPIE**. v.771, 1987.
16. REUHMANN-HUISKEN, M.E.; TOL, A.J.W.; VISSER, R.J.; DIJKSTRA, J.; AND O'NEIL, J. The formation of latent images and resist-profiles in the DESIRE process. **Proceedings of the SPIE**. v.1262, pp.401-11, 1990.

17. HUTTON, R.S.; KOSTELAK, R.L.; NALAMASU, O.; KORNBLIT, A.; MCNEVIN, S.; AND TAYLOR, G.N. Application of Plasmask™ resist and DESIRE process to lithography at 248 nm. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B8, n.6, pp.1502-8, Nov./Dec. 1990.
18. PIERRAT, C.; TEDESCO, S.; VINET, F.; LERME, M.; AND DAL'ZOTTO, B. Positive resist image by dry etching: New dry-developed positive working system for electron beam and deep ultraviolet lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B7, n.6, pp.1782-5, Nov./Dec. 1989.
19. VACHETTE, T.G.; PANIEZ, P.J.; AND MADORE, M. Silylation of Three Component E-Beam Resists: Application to Shipley SAL601. **Microelectronic Engineering**. v.11, pp.459-63, 1990.
20. FUJINO, T.; TAKEUCHI, S.; MORIMOTO, H.; WATAKABE, Y.; ABE, H.; KOSHIBA, M.; MURATA, M.; AND KAWAMURA, S. The surface silylating process using chemical amplification resist for electron beam lithography. **Microelectronic Engineering**. 1990.
21. Surface Imaging Technique and Dry Development for E-Beam Lithography. **Microelectronic Engineering**. v.17, pp.269-73, 1991.
22. BOTTCHEER, M.; BAUCH, L.; AND STOLBERG, I. Surface Imaging by Silylation for Low Voltage Electron-beam Lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B12, n.6, pp.3473-7, Nov./Dec. 1994.
23. SCHELLEKENS, J.P.W. SUPER: a SUBmicron Positive dry Etch Resist; a candidate for DUV-lithography. **Microelectronic Engineering**. v.9, pp.561-6, 1989.
24. THACKERAY, J.W.; BOHLAND, J.F.; PAVELCHEK, E.K.; JONES, S.K.; AND BOBBIO, S.M., "Silylated acid hardened resist [SAHR] technology: Positive, dry developable deep UV resists, 1990.
25. PAVELCHEK, E.K.; BOHLAND, J.F.; THACKERAY, J.W.; ORSULA, G.W.; JONES, S.K.; DUDLEY, B.W.; BOBBIO, S.M.; AND FREEMAN, P.W. Silylated acid hardened resist process: A deep ultraviolet surface imaging technique. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B8, n.6, pp.1497-501, Nov./Dec. 1990.
26. SOMERVILLE, L.K.; BRUCE, J.A.; MLYNKO, W.E.; SUNDLING, D.L.; ADAMS, E.D.; GIBSON, M.L.; LINEHAN, L.L.; AND LA TULIPE, JR, D.C. *Etch and silylation selectivity for a dry developable resist system*. In: *Patterning Science and Technology II*, 1992. **Proceedings**. The Electrochemical Society. p.70-87.
27. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.32-4.
28. LEVENSON, M.D. Deep pockets needed in the photoresist industry. **Solid State Technology**. v.38, n.1, pp.32-8, Jan. 1995.
29. OP DE BEECK, M. AND VAN DEN HOVE, L. Silylation of novolac based resists: Influence of deep-ultraviolet induced crosslinking. **JVSTB**. v.10, n.2, pp.701-14, Mar./Apr. 1992.
30. MOREAU, W.M. **Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials**. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.52.
31. AMBLARD, G.; WEILL, A.; AND STAUFFER, C. Advanced i-line lithography: processes for positive and negative patterning using the same acid hardening resist.
32. JONES, S.K.; FREEMAN, P.W.; PAVELCHEK, E.K.; BOHLAND, J.F.; DUDLEY, B.W.; AND CALABRESE, G.C. Positive Tone Imaging: Methodologies for Analysis and Process Control. **Proceedings of the SPIE**. v.1673, pp.471-82, 1992.
33. BAIK, K.H. **Fundamental Study of Silylation for Application to sub-0.35µm Lithography**. Kapeldreef 75, B3030 Leuven, 1992. Ph.D. dissertation – Katholieke Universiteit Leuven.
34. BAIK, K.H.; VAN DEN HOVE, L.; AND ROLAND, B. A comparative study between gas and liquid phase silylation for the DESIRE process. **Microelectronic Engineering**. v.17, pp.69-74, 1992.

35. VOLLENBROEK, F.A. *Microelectronic Lithography*. Escola Politécnica da USP, julho, 1989, p. 65.
36. ITO, H.; ENGLAND, W.P.; AND LUNDMARK, S.B. Effects of polymer end groups on chemical amplification. *Proceedings of the SPIE*. v.1672, pp.2-14, 1992.
37. LAMOLA, A.A.; SZMANDA, C.R.; AND THACKERAY, J.W. Chemically Amplified Resists. *Solid State Technology*. v.34, n.8, pp.53-60, Aug. 1991.
38. VOLLENBROEK, F.A. *Microelectronic Lithography*. Escola Politécnica da USP, Julho, 1989.
39. VOLLENBROEK, F.A. *Microelectronic Lithography*. Escola Politécnica da USP, julho, 1989, p.103.
40. MOREAU, W.M. *Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials*. Plenum Publishing Corporation, 1987. (Microdevices), p.558.
41. VOLLENBROEK, F.A. AND SPIERTZ, E.J. Photoresist Systems for Microlithography. In: *Advances in Polymer Science 84*. Springer-Verlag, 1988.
42. GOETHALS, A.M. *Top Surface Imaging: A Technique Towards sub-0,25µm Optical Lithography*. Kapeldreef 75, B3030 Leuven, 1995. Ph.D. dissertation – Katholieke Universiteit Leuven.
43. VACHETTE, T.; PANIEZ, P.J.; AND MADORE, M. Silylation and dry development of three component resists for half-micron lithography.
44. SEABRA, A.C.; JONCKHEERE, R.; AND VANDEN HOVE, L. E-beam Direct Write using a Chemically Amplified Negative Tone Resist. *Anais do IX Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica*. v.1, pp.680-4, 1994.
45. LMTD., S.E. SAL601-ER7 Material Safety Data Sheet. *Shibley Company Inc.*. pp.7, 1990.
46. WILLSON, C.G.; ITO, H.; FRÉCHET, J.M.J.; TESSIER, T.G.; AND HOULIHAN, F.M. Approaches to the Design of Radiation-Sensitive Polymeric Imaging Systems with Improved Sensitivity and Resolution. *Journal of The Electrochemical Society*. v.133, n.1, pp.181-7, Jan. 1986.
47. PIERRAT, C.; TEDESCO, S.; VINET, F.; MOURIER, T.; LERME, M.; DAL'ZOTTO, B.; AND GUIBERT, J.C. PRIME process for deep UV and e-beam lithography. *Microelectronic Engineering*. v.11, pp.507-14, 1990.
48. TEDESCO, S.; PIERRAT, C.; VINET, F.; FLORIN, B.; LERME, M.; AND GUIBERT, J.C. PRIME process: An alternative to Multiple Layer Resist Systems and High Accelerating Voltage E-beam Lithography. *Proceedings of the SPIE*. v.1263, pp.282-96, 1990.
49. PIERRAT, C.; BONO, H.; VINET, F.; MOURIER, T.; CHEVALLIER, M.; AND GUIBERT, J.C. Characterization of dry developed processes using silylation application to the PRIME process. *Proceedings of the SPIE*. v.1262, pp.244-57, 1990.
50. PIERRAT, C.; TEDESCO, S.; VINET, F.; LERME, M.; AND DAL'ZOTTO, B. PRIME: New dry developed positive working system for E-beam and deep U.V. lithography. 1989.
51. VACHETTE, T.G.; PANIEZ, P.J.; LALANNE, F.; AND MADORE, M. Proximity e-beam exposure in submicron patterns using a silylation process. *Proceedings of the SPIE*. v.1262, pp.258-72, 1990.
52. JOUBERT, O. AND PONS, M. Plasma etching of silylated photoresist: A study of mechanisms. *Journal of Vacuum Science and Technology*. v.B11, n.1, pp.26-31, Jan./Feb. 1993.
53. CHAPMAN, B. *Glow Discharge Processes*. John Wiley and Sons, 1980.
54. OP DE BEECK, M.; GOETHALS, M.; AND VAN DEN HOVE, L. Dry Development of Surface Imaging Resists: a Major Parameter for Process Optimization. *Journal of The Electrochemical Society*. v.139, n.9, pp.2644-53, Sept. 1992.

56. GOETHALS, A.M.; NICHOLS, D.N.; DE BEECK, M.O.; GEYTER, P.D.; BAIK, K.H.; AND VAN DEN HOVE, L. Reduction of lateral swelling and incorporation of DESIRE in MOS processing. **Proceedings of the SPIE**. v.1262, pp.206-18, 1990.
57. LOMBAERTS, R.; ROLAND, B.; GOETHALS, A.M.; AND VAN DEN HOVE, L. Optimisation of the dry development for the DESIRE process. **Proceedings of the SPIE**. v.1262, pp.312-9, 1990.
58. WHEELER, D.R.; HUTTON, S.; STEIN, S.; BAIOCCHI, F.; CHENG, M.; AND TAYLOR, G. New silicon-rich silylating reagents for dry-developed positive-tone deep-ultraviolet lithography. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v.B11, n.6, pp.2789-93, Nov./Dec. 1993.
59. WEILL, A.; JOUBERT, O.; PANIEZ, P.; DEBAENE, F.; PONS, M.; AND SAGE, D. Melt flow of the silylated areas during the DESIRE process. **Microelectronic Engineering**. v.a ser publicado, 1992.
60. JOUBERT, O.; PANIEZ, P.; PONS, M.; AND PELLETIER, J. Polymer behaviour under plasma etching: Influence of physical properties on kinetics and durability. **Journal of Applied Physics**. v.70, n.2, pp.977-82, July 1991.

# CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS **5** FUTURAS

## **5.1 Conclusões sobre o Processo Litográfico de Revelação Líquida para o Resiste SAL601-ER7**

O processo de revelação líquida desenvolvido mostrou que as principais etapas que afetam o desempenho do resiste SAL601-ER7 são as etapas de pós-aquecimento e revelação. Estas etapas devem ser controladas rigorosamente para se obter resultados reprodutíveis. Sugere-se que em processos utilizando resistes amplificados quimicamente as etapas de aquecimento tenham um controle de temperatura melhor que  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Com o auxílio do método estatístico de experimentos foi possível reduzir significativamente o número de experimentos necessários para a otimização do processo.

Investigou-se a influência de parâmetros secundários de processamento, notadamente temperatura de pré-aquecimento e tempos de espera. Concluiu-se que com o aumento da temperatura de pré-aquecimento e mantendo-se o intervalo de tempo (a condição ambiente) entre exposição e pós-aquecimento rigorosamente constante, aumenta-se consideravelmente a resolução e estabilidade do processo.

Mostrou-se também que o resiste SAL601-ER7 é um candidato potencial para a confecção de máscaras, apresentando alta resolução e adequação a etapas em fornos de convecção.

Apresentou-se um novo método baseado em pacotes de energia para realizar a transferência de um processamento em placas quentes para um processamento em forno de convecção.

## **5.2 Conclusões sobre o Processo Litográfico Tripla Camada**

Desenvolveu-se um processo tripla camada com exposição por feixe de elétrons empregando o resiste de tom negativo SAL601-ER7 com o objetivo de compará-lo ao processo tripla camada padrão utilizado no IMEC.

O processo desenvolvido possui as seguintes vantagens:

a) Melhor sensibilidade (cerca de 4,5 vezes mais sensível, reduzindo proporcionalmente o tempo de exposição) por empregar o efeito de amplificação química;

b) Maior linearidade na definição de estruturas com larguras de diversos tamanhos por ser um resiste negativo que não sofre o efeito de inchamento uma vez que emprega uma matriz polimérica do tipo novolac;

c) Tolerância a variações na dose de exposição compatível com a tolerância observada em processos CMOS com portas de 0,25 $\mu$ m de largura;

d) Alta compatibilidade com SOG não dopado do tipo silicato devido à sua capacidade de suportar temperaturas até 220°C sem apresentar efeitos de degradação, o que evita o surgimento de rachaduras nos filmes SOGs.

## **5.3 Conclusões sobre o Processo Litográfico empregando Sililação e Resiste amplificado quimicamente**

Fez-se uma contribuição teórica à compreensão da sililação em litografia por feixe de elétrons, analisando os mecanismos envolvidos e os efeitos decorrentes.

Desenvolveu-se uma técnica de tingimento que complementa as análises tradicionais de RBS e IR, sendo a única técnica capaz de avaliar a quantidade de silício incorporada localmente, em regiões submicrométricas.

Verificou-se a viabilidade de se utilizar medidas de espessura como indicadores do andamento do processo de sililação. Estas técnicas possuem a vantagem de não serem destrutivas e poderem ser incorporadas em linha de produção.

Desenvolveu-se um processo de sililação empregando resiste SAL601-ER7 e TMDS como agente de sililação. Definiu-se estruturas de

0,25 $\mu$ m em filmes de resiste novolac de 0,80 $\mu$ m de espessura final com energia de exposição de 20keV.

Observou-se um fenômeno de transbordamento das regiões sililadas que é pertinente apenas à litografia por feixe de elétrons. Propôs-se um mecanismo pelo qual esse fenômeno de transbordamento pode ocorrer, apresentando-se evidências que sustentam a proposta.

Por fim desenvolveu-se um processo de duas camadas que teve por objetivo reduzir o efeito de transbordamento observado nas regiões sililadas. O desempenho deste processo de dupla camada corroborou a existência do mecanismo proposto.

#### **5.4 Perspectivas futuras**

Resistes amplificados quimicamente apresentam vantagens que os tornam indispensáveis nos processos litográficos avançados. Assim, o estudo aprofundado destes resistes, investigando a influência de fatores considerados secundários, é de grande importância.

Neste trabalho não se estudou os mecanismos pelos quais os resistes amplificados quimicamente deterioram a qualidade da imagem ao longo do tempo. Apenas constatou-se o fato e propôs-se um procedimento para se conviver com ele.

O estudo e uso do processo sililação em resistes amplificados quimicamente para litografia por feixe de elétrons ainda está em seu início. Uma proposta bastante atrativa seria o estudo da sililação para baixas energias do feixe de elétrons, tipicamente na faixa de 200V a 2000V. Nesta faixa de energia os elétrons depositados no resiste estão confinados à região da superfície. Desta forma não ocorre o efeito de proximidade e pode-se obter perfis de incorporação de silício mais parecidos com os observados em litografia óptica.