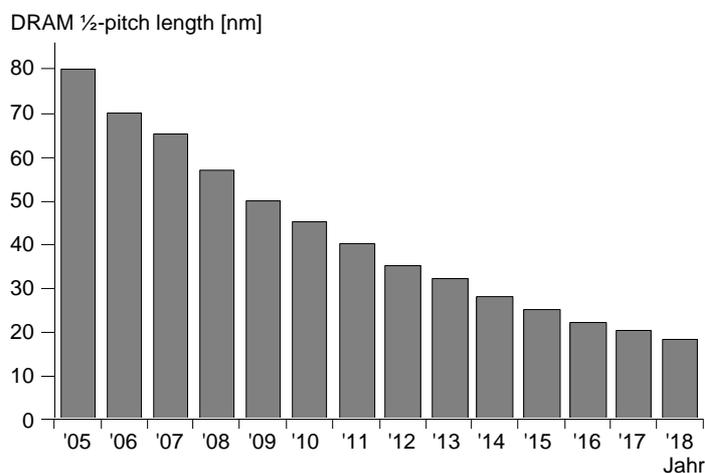


Steuerung der Grenzflächenwechselwirkung bei der Strukturierung von 193 nm Fotolacken – ein neues Konzept zur Vermeidung des Linienkollaps durch den Einsatz von kationischen Tensiden

The collapse of photoresist patterns with high aspect ratio is a problem limiting the miniaturization of microchips. Recently, a new approach was proposed to avoid pattern collapse: rinsing the photoresist layers before drying with a cationic surfactant solution. In a common project of Infineon Technologies and the Leibniz Institute of Polymer Research it has been shown that the surfactant rinse is able to reduce the pattern collapse. At a concentration of about 1/10 micelle formation concentration, the surfactant molecules adsorb onto the exposed photoresist surface and hydrophobize it, thus reducing by about 10 % the capillary forces which are the origin of the pattern collapse.

Einleitung

Eines der Hauptziele in der Entwicklung der mikroelektronischen Produktion besteht darin, immer mehr Bauelemente auf immer kleinerem Raum unterzubringen. Dies ist notwendigerweise mit einer Miniaturisierung der Strukturen der Mikrochips verbunden. Derzeit liegen die minimalen Strukturbreiten bei 80 nm. Ein internationaler Verbund von Mikroelektronikerstellern hat mit der *International Technology Roadmap for Semiconductors* [1] eine Zielvorgabe geschaffen, die vorsieht, diese Strukturbreiten bis zum Jahr 2011 auf 40 nm zu halbieren; für das Jahr 2018 sind Strukturbreiten von nur noch 18 nm vorgesehen (Abb. 1).



Um dieses Ziel erreichen zu können, ist es unbedingt notwendig, bei der Chipherstellung auftretende Defekte auf ein Minimum zu reduzieren. Eine Ursache von Defekten, die zu drastischen Ausbeuteeinbußen führen kann, ist der Linienkollaps.

Ein Mikrochip besteht aus einer Abfolge funktioneller Schichten (Metalle, Halbleiter, Isolatoren), die mittels einer Lackmaske strukturiert werden. Diese Lackmaske entsteht, indem eine vorher aufgebraute dünne Schicht eines Fotolacks durch eine Maske mit ultravioletter Strahlung bestrahlt, anschließend erhitzt (gebacken) und entwickelt wird. Während der Entwicklung werden die belichteten Bereiche des Fotolacks herausgelöst; die unbelichteten Bereiche bleiben als Lackmaske stehen. Im Zuge der Miniaturisierung der Strukturen muss auch die Breite der

Keywords

photolithography
photoresist
pattern collapse
capillary forces
surfactant rinse
surfactant adsorption
hydrophobization

Bearbeiter

K. Grundke
A. Drechsler
N. Petong
C. Bellmann
A. Synytska
J. Reichelt
M. Stamm

Förderer

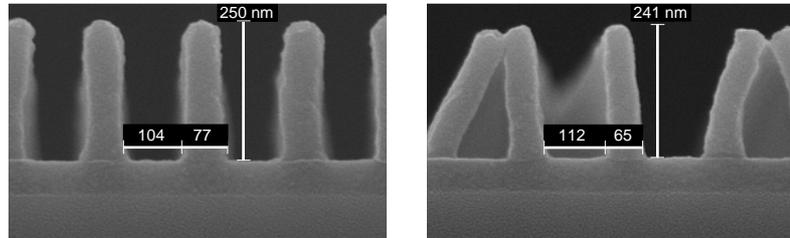
Infineon Technologies SC300,
Dresden
Bundesministerium für Bildung und
Forschung

Kooperation

Dr. O. Wunnicke, J. Reichelt,
B. Pinter, Dr. I. Mäge, T. Pearce,
M. Voigt
Infineon Technologies SC300,
Dresden

Abb. 1:
In der „International Technology
Roadmap for Semiconductors“
vorgesehene Minimierung
charakteristischer Strukturbreiten
(DRAM 1/2-pitch length) bis 2018
[1]

Abb. 2:
Querschnitt durch Modell-Fotolackstrukturen – links: Aspektverhältnis 3,25; ohne Linienkollaps; rechts: Aspektverhältnis 3,7; mit Linienkollaps (alle Angaben in nm)



Tritt Linienkollaps auf, so führt dies zu drastischen Einbrüchen in der Produktionsausbeute. Daher werden große Anstrengungen unternommen, um den Linienkollaps zu reduzieren oder zu vermeiden. Es ist bekannt, dass der Linienkollaps während des Trocknungsprozesses nach dem Entwickeln auftritt. Ursache sind unausgewogene Kapillarkräfte zwischen den Fotolackstrukturen [2].

Bei den Maßnahmen zur Reduzierung des Linienkollaps werden zwei verschiedene Strategien verfolgt: Zum einen wird versucht, die mechanische Stabilität des Fotolacks und seine Haftung auf der darunter liegenden Schicht zu erhöhen. Zum anderen wird angestrebt, durch Senkung der Oberflächenspannung der Spülflüssigkeit die Kapillarkräfte zwischen den Fotolackstrukturen zu senken. Dies kann durch Spülen mit Tensidlösungen oder superkritischen Flüssigkeiten erreicht werden [2].

Die Kapillarkräfte sind jedoch nicht nur der Oberflächenspannung der Spülflüssigkeit, sondern auch dem Kontaktwinkel zwischen Spülflüssigkeit und Fotolackoberfläche proportional [3]. In einem von Infineon Technologies initiierten Förderprojekt (Projekt-Nr. 01M3154D) wird daher ein neuer Lösungsansatz verfolgt: die Spülung der Fotolackstrukturen mit einer kationischen Tensidlösung nach dem Entwickeln. Es ist bekannt, dass kationische Tenside auf negativ geladenen Oberflächen adsorbieren und diese hydrophobieren können. Daher wurde angenommen, dass die Spülung des Fotolackes mit einer kationischen Tensidlösung sowohl den Kontaktwinkel der Spülflüssigkeit auf dem Fotolack vergrößert als auch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit verringert und damit die Kapillarkräfte reduziert. Innerhalb des Infineon-Förderprojekts untersuchen Wissenschaftler am IPF die Oberflächeneigenschaften von Fotolacken sowie den Einfluss der Spülflüssigkeit auf die Oberflächeneigenschaften.

1 Effekt der Tensidspülung im fotolithografischen Prozess

Die Wirkung des Tensidspülprozesses auf den Linienkollaps wird im fotolithografischen Prozess bei Infineon mittels Teststrukturen mit einem kritischen Aspektverhältnis von Höhe zu Breite untersucht. Durch Variation der Belichtungs-dosis wurde die Breite der Fotolacklinien variiert. Ein Teil der belichteten Wafer wurde einem konventionellen Spülprozess unterzogen. Bei den anderen Wafers wurde ein zusätzlicher Spülschritt mit einer kationischen Tensidlösung eingefügt.

Es stellte sich heraus, dass bei den mit der Tensidlösung gespülten Wafers bis zu 10% schmalere Strukturen ohne Linienkollaps erzeugt werden konnten als ohne Tensidspülung (Abb. 3).

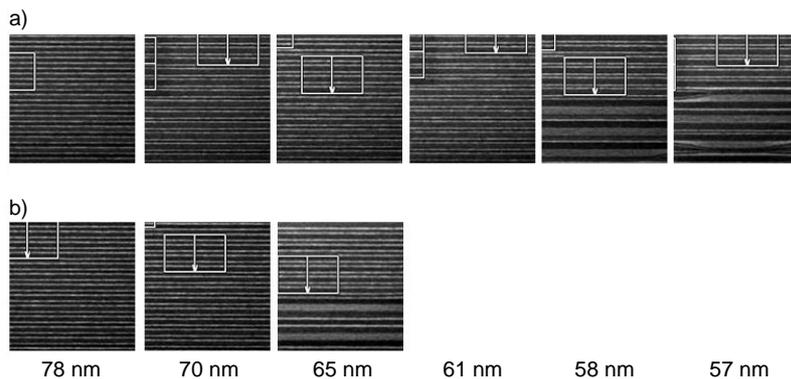


Abb. 3:
Elektronenmikroskopische Bilder (Draufsicht) von Fotolack-Teststrukturen nach Entwicklung mit (a) und ohne (b) Tensidspülung. Die Zahlen geben die mittlere Strukturbreite an. Schmale Linien repräsentieren intakte Strukturen, breite Linien sind kollabierte Strukturen.

In weiteren Tests wurden die Tensidkonzentration und die Einwirkzeit der Tensidlösung variiert. Eine maximale Reduktion des Linienkollaps wurde bei einer Tensidkonzentration von etwa 0,1 der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) des Kationtensids erzielt. Die Einwirkzeit hatte keinen Einfluss auf die Wirkung der Tensidspülung [4].

2 Tensidadsorption auf unbelichtetem Fotolack

Um die Wirkung der Tensidspülung auf den Linienkollaps verstehen zu können, wurde am Leibniz-Institut für Polymerforschung untersucht, wie das kationische Tensid an der Fotolackoberfläche adsorbiert und wie es ihre Eigenschaften, insbesondere die Benetzbarkeit, beeinflusst. Da die Seitenwände einer realen Fotolackstruktur nicht für physikochemische Messmethoden zugänglich sind, wurden ebene Modelloberflächen durch Aufschleudern des Fotolacks auf einen Wafer erzeugt [5]. An ihnen wurde die Adsorption der Tensidmoleküle aus der Lösung *in situ* untersucht.

Mittels Ellipsometrie wurde die adsorbierte Tensidmenge als Funktion der Zeit und der Tensidkonzentration bestimmt. Die Messungen ergaben, dass ein Großteil des Tensids bereits während der ersten Sekunden adsorbiert. Dies erklärt, dass die Einwirkzeit die Wirkung der Tensidlösung nicht beeinflusst. Ein Adsorptionsgleichgewicht stellte sich nach 1 bis 2 Stunden ein. In Abb. 4a ist die im Gleichgewicht adsorbierte Tensidmenge als Funktion der Tensidkonzentration, d.h. als Adsorptionsisotherme dargestellt. Da die Tensidadsorptionsschicht sehr dünn und störungsempfindlich ist, ist die Streuung der gewonnenen Werte relativ groß. Dennoch ist eine für Kationtenside typische mehrstufige Isotherme zu erkennen [6].

In Anlehnung an [6] werden 4 Stufen mit unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen unterschieden (vgl. schematische Darstellung in Abb. 4):

- I) Einzelne Tensidmoleküle adsorbieren auf der Fotolackoberfläche. Hauptursache für die Adsorption ist die elektrostatische Anziehung zwischen der negativ geladenen Fotolackoberfläche und den positiv geladenen Tensid-Kopfgruppen.
- II) Die adsorbierten Moleküle bilden eine nachweisbare Schicht. Die relativ geringe adsorbierte Menge deutet jedoch auf eine sehr lockere Verteilung der Moleküle in einer flachen Konformation hin.

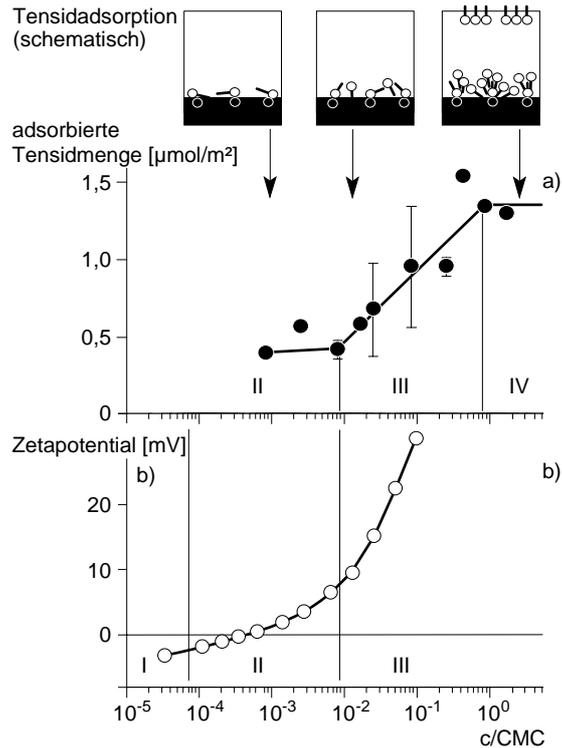


Abb. 4:
 Adsorbierte Tensidmenge (a) und Zetapotential (b) von unbelichtetem Fotolack in kationischer Tensidlösung als Funktion der Tensidkonzentration c bezogen auf die kritische Mizellbildungskonzentration CMC)

III) Aufgrund der hydrophoben Wechselwirkung zwischen den Kohlenwasserstoffketten der Tensidmoleküle bilden sich Tensidaggregate (Hemimizellen) auf der Oberfläche aus. Die adsorbierte Menge steigt mit zunehmender Tensidkonzentration rasch an.

IV) Im Bereich der CMC ist die Oberfläche dicht mit Tensidaggregaten bedeckt. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration bleibt die adsorbierte Menge konstant.

Eine zweite *in situ* angewandte Methode zur Untersuchung der Tensidadsorption ist die Bestimmung des Zetapotentials. Das Zetapotential ist das elektrische Potential einer Oberfläche an der Scherebene zwischen fest adsorbierten Ionen und den beweglichen Gegenionen in der Lösung. Abb. 4b zeigt das Zetapotential des unbelichteten Fotolacks als Funktion der Tensidkonzentration der umgebenden Lösung. Ebenso wie die Adsorptionsisotherme lässt sich die Zetapotentialkurve in Bereiche einteilen, die die Änderung des Oberflächenpotentials durch die adsorbierten Tensidmoleküle widerspiegeln:

- I) Die Fotolackoberfläche ist leicht negativ geladen. Die einzelnen adsorbierten Tensidmoleküle verändern die Ladung kaum.
- II) Die zunehmende Adsorption positiv geladener Tensidmoleküle führt zu einer Kompensation der Oberflächenladung des Fotolacks. Vermutlich adsorbieren bereits im Bereich II einige Tensidmoleküle aufgrund von hydrophoben Wechselwirkungen mit dem relativ hydrophoben Fotolack (Rückzugswinkel von Wasser $62 \pm 3^\circ$) und laden die Oberfläche leicht positiv.
- III) Die Bildung von positiv geladenen Tensidaggregaten auf der Fotolack-Oberfläche widerspiegelt sich in einer stark ansteigenden positiven Aufladung.

Adsorptionsisotherme und Zetapotentialkurve zeigen, dass die Tensidmoleküle auf unbelichtetem Fotolack adsorbieren und ihre elektrischen Eigenschaften modifizieren. Im Hinblick auf die Reduzierung des Linienkollaps ist jedoch vor allem von Interesse, ob die Tensidadsorption die Benetzungseigenschaften des Fotolacks verändert.

Messungen des Kontaktwinkels in Flüssigkeiten werden in einer hochgenauen Messapparatur (Axisymmetric Drop Shape Analysis-Profil, ADSA-P) mit der *Captive-bubble*-Technik. Die zu untersuchende Oberfläche wird dabei mit der interessierenden Seite nach unten in die Lösung gehängt. Mittels einer Spritze wird eine Blase unter der Oberfläche erzeugt. Durch Analyse der Blasenform können sowohl der Rückzugskontaktwinkel als auch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit simultan bestimmt werden. Eine Vergrößerung der Blase bewirkt einen Rückzug der Flüssigkeit. Auf diese Weise kann der Rückzugskontaktwinkel Θ_r , der maßgeblich für den Verdunstungsprozess im photolithographischen Prozess ist, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3^\circ$ bestimmt werden (vgl. Abb. 5) [7].

Mit dieser Methode ließ sich nicht die erwartete Hydrophobierung des Fotolacks durch Tensidadsorption nachweisen. Bei Konzentrationen $< 0,1$ CMC blieb der Kontaktwinkel nahezu konstant, bei höheren Konzentrationen war eine Hydrophilierung, d.h. eine Senkung des Kontaktwinkels zu verzeichnen.

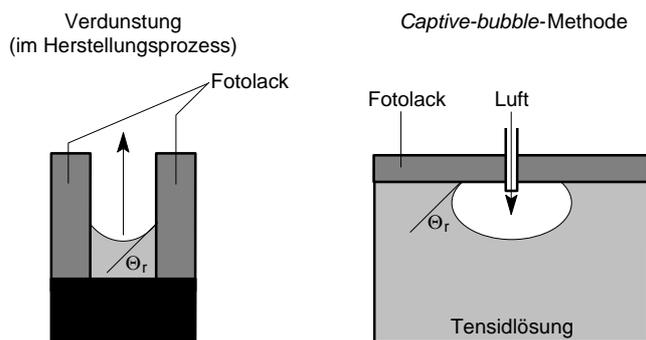


Abb. 5:
Vergleich der Geometrien im photolithographischen Prozess (links) mit der experimentellen Bestimmung des Rückzugs-Kontaktwinkels (rechts)

Dies ist leicht zu erklären: Im Bereich II der Adsorptionsisotherme ist eine vergleichsweise geringe Tensidmenge adsorbiert. Die Tensidmoleküle liegen flach auf der Oberfläche, es bildet sich keine hydrophobierende Tensidmonoschicht. Zudem hat der Fotolack in Wasser bereits einen relativ hohen Rückzugskontaktwinkel von $62 \pm 3^\circ$, der selbst durch eine dichtere Tensidmonoschicht nicht erhöht werden würde. Bei höheren Tensidkonzentrationen im Bereich III der Adsorptionsisotherme adsorbieren hydrophile Tensidaggregate und senken den Kontaktwinkel des Fotolacks.

3 Tensidadsorption auf belichtetem Fotolack

Die im Abschnitt 2 beschriebenen Untersuchungen wurden auf unbelichtetem Fotolack vorgenommen. Es wird jedoch angenommen, dass die Seitenflächen der Fotolackstrukturen, deren Eigenschaften maßgeblich für die Kapillarkräfte und damit für den Linienkollaps sind, zumindest teilweise belichtet sind und damit andere Eigenschaften aufweisen als der unbelichtete Fotolack. Derzeit verwendete Fotolacke bestehen aus einem Polymer mit einer säureempfindlichen Schutzgruppe und fotosensitiven Säuregeneratoren. Bei Bestrahlung mit ultravioletter Strahlung entstehen Säuregruppen, die während des nachfolgenden Backschrittes die Schutzgruppe abspalten und den Fotolack im Entwickler löslich machen [8].

Um zu testen, wie der fotolithografische Prozess (Belichten, Backen, Entwickeln) die Oberflächeneigenschaften des Fotolacks beeinflusst, wurden mit unterschiedlichen Dosen belichtete, gebackene und entwickelte ebene Fotolackoberflächen mittels Ellipsometrie, elektrokinetischen und Kontaktwinkelmessung untersucht. Es wurde gezeigt, dass sich die Eigenschaften des Lacks kaum verändern, bis eine Schwellendosis erreicht wird. Die mit der Schwellendosis bestrahlten Proben wiesen nur eine dünne Restlackschicht auf, die aufgrund der Säuregruppen in Lösung stärker negativ geladen und hydrophiler war (Rückzugskontaktwinkel von Wasser $45 \pm 3^\circ$) als der unbelichtete Lack [9, 10].

An diesen mit der Schwellendosis belichteten, gebackenen und entwickelten Fotolackschichten wurde die Adsorption des kationischen Tensids untersucht. Die Untersuchung erfolgte mit den gleichen Methoden (Ellipsometrie, elektrokinetische und Kontaktwinkelmessung) wie im Abschnitt 2 beschrieben. Im Verlauf der Messungen stellte sich heraus, dass die belichtete Lackschicht in wässrigen Lösungen stark quoll. Der Effekt war so stark, dass in ellipsometrischen Untersuchungen keine Tensidadsorptionsschicht detektiert werden konnte. In elektrokinetischen und Kontaktwinkelmessungen war es hingegen möglich, den Effekt des Quellens zu eliminieren [9, 10].

Abb. 6 zeigt das Zetapotential und den Rückzugskontaktwinkel, gemessen an belichteten Fotolackschichten in kationischen Tensidlösungen unterschiedlicher Konzentration. Die Zetapotentialkurve (Abb. 6a) zeigt ein ähnliches Verhalten wie auf unbelichtetem Fotolack. Sie wurde daher ebenso wie diese in die Bereiche I bis III eingeteilt. Es wird angenommen, dass die Mechanismen der Tensidadsorption ähnlich sind wie im Abschnitt 2 beschrieben. Sie sind in Abb. 6 schematisch dargestellt. Bemerkenswert ist, dass eine etwa 30 mal höhere Tensidkonzentration der Lösung benötigt wird, um die Ladung der Fotolackoberfläche zu kompensieren. Dies bestätigt, dass der belichtete Fotolack aufgrund der Säuregruppen wesentlich stärker negativ geladen ist. Es deutet zudem darauf hin, dass im Bereich II eine deutlich größere Tensidmenge aufgrund der elektrostatischen Anziehung zwischen dem Fotolack und den positiv geladenen Tensidkopfgruppen als Monoschicht adsorbiert ist. Die Adsorption von Tensidaggregaten im Bereich III erfolgt ähnlich wie auf unbelichtetem Lack. Die Messung des Rückzugskontaktwinkels (Abb. 6b) ergab, dass die Tensidadsorption bei belichteten Fotolackoberflächen eine Hydrophobierung bewirkt. Zwar sinkt der Kontaktwinkel im Bereich I zunächst etwas ab, bei Tensidkonzentrationen um 0,1 CMC hingegen ist er etwa 10° höher als in Wasser. Der Unterschied zu unbelichtetem Lack resultiert daraus, dass

1. der belichtete Lack hydrophiler und stärker negativ geladen ist, d.h. das Tensid eine dichtere Monoschicht mit seinen hydrophoben Kohlenwasserstoffketten zur Lösung bildet (vgl. schematische Darstellungen der Tensidadsorption in Abb. 4 und 6) und
2. aufgrund der Hydrophilie des belichteten Lackes der hydrophobierende Effekt des Tensids überhaupt erst bemerkbar ist.

Interessant ist, dass das Maximum des Rückzugskontaktwinkels bei annähernd der gleichen Konzentration (0,08 CMC) auftritt wie die maximale Reduktion des Linienkollaps (ca. 0,1 CMC). Die Oberflächenspannung der Tensidlösung (Abb. 6c) ist in diesem Konzentrationsbereich dagegen noch fast so hoch wie in Wasser.

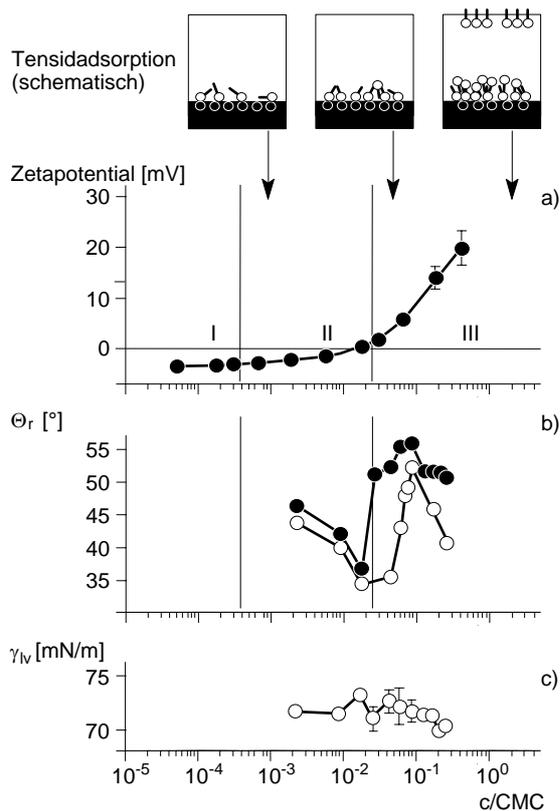


Abb. 6:
 (a) Zetapotential von belichtetem Fotolack in kationischen Tensidlösungen, (b) Rückzugskontaktwinkel (Θ_r) der Tensidlösung auf belichtetem Fotolack und (c) Oberflächenspannung γ_{lv} der Tensidlösung als Funktion der Tensidkonzentration c/CMC (Tensidkonzentration c bezogen auf die kritische Mizellbildungskonzentration CMC)

Dies zeigt, dass die Reduktion des Linienkollaps nahezu ausschließlich auf die Erhöhung des Kontaktwinkels durch die Tensidadsorption zurückzuführen ist. Aus den in Abb. 6 dargestellten Werten des Kontaktwinkels und der Oberflächenspannung ergibt sich eine Reduzierung der für den Linienkollaps verantwortlichen Kapillarkräfte um etwa 10 %. Es kann außerdem geschlussfolgert werden, dass die mit der Schwellendosis belichteten Fotolackschichten recht gut die Eigenschaften der Seitenwände von Fotolackstrukturen im fotolithographischen Prozess widerspiegeln.

Schlussfolgerungen

Durch Einfügen einer Spülung mit einem kationischen Tensid nach dem Entwickeln ist es möglich, die Ausbeute im fotolithographischen Prozess zu erhöhen, indem kleinere Fotolackstrukturen ohne Linienkollaps hergestellt werden können. Die Tensidspülung zeigt den größten Effekt bei einer Konzentration von ca. 1/10 der kritischen Mizellbildungskonzentration. Dieser ist zurückzuführen auf eine Hydrophobierung des belichteten Fotolacks durch eine adsorbierte Tensidmonoschicht, die die Kapillarkräfte, die Ursache des Linienkollaps sind, um etwa 10 % senkt. Der Hydrophobierungseffekt ist nur bei mit der Schwellendosis belichtetem Fotolack festzustellen, da dieser hydrophiler und in Lösung stärker negativ geladen ist als unbelichteter Lack.

Literatur

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors (2004) <http://public.itrs.net>.
- [2] H.B. Cao, P. Nealey, W.D. Domke: Vac. J. Sci. Technol. B 18 (2000), S. 3303-3307
- [3] I. Junarsa, M.P. Stoykovich, K. Yoshimoto, P.F. Nealey: Proc. SPIE 5376 (2004), S. 842-849

- [4] O. Wunnicke, J. Reichelt, P. Busch, N. Petong, C. Bellmann, B. Pinter, I. Mäge, T. Pearce, M. Voigt, N. Hermsdorf, A. Drechsler, M. Stamm, K. Grundke: High Aspect Ratio Patterning by Utilizing Surfactant Rinse Process.- in: "Proc. Interface 2004 Symposium", Tempe (USA) : Arch Chemicals, (2004), getr. Zählung
- [5] O. Wunnicke, A. Hennig, K. Grundke, M. Stamm, Czech, G.: Proc. SPIE 4690 (2002), S. 332-341
- [6] Y. Gao, J. Du, T. Gu: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 83 (1987), S. 2671-2679
- [7] K. Grundke, T. Bogumil, C. Werner, A. Janke, K. Pöschel, H.J. Jacobasch: Coll. Surf A 116 (1996), S. 79-91
- [8] G.M. Wallraff, W.D. Hinsberg: Chem. Rev. 99 (1999), S. 1801-1822
- [9] A. Drechsler, N. Petong, C. Bellmann, P. Busch, K. Grundke, M. Stamm, O. Wunnicke, J. Reichelt: Progr. Colloid Polymer Sci.132 (2006), im Druck
- [10] A. Drechsler, N. Petong, C. Bellmann, A. Synytska, P. Busch, K. Grundke, M. Stamm, O. Wunnicke: J. Can. Chem. Eng. (2006), im Druck

