

## **Негативный электронный резист СВНР-541**

А.А. Татаринцев, В.А. Киселевский, К.А. Фетисенкова, Глаз О.Г., Жихарев Е.Н., Рогожин А.Е.

### **Аннотация**

Проведено исследование нового негативного электронного HSQ резиста СВНР-541. Измерена кривая нанесения резиста СВНР-541 в концентрации 2% массового вещества в анизоле. Проведено измерение контрастности резиста при проявлении проэкспонированных структур в ТМАГ 25%, NMD-3, AR 300-47, а также в ТМАГ 25% при экспонировании электронами с энергией 10, 20 и 30 кэВ. Проведено исследование параметров структур, пролитографированных на новом резисте. Приведен пример формирования матрицы Fin-структур с шириной 30 нм.

### **Введение**

Электронный резист на основе силсесквиоксана водорода (eng. hydrogen silsesquioxane – HSQ) является распространенным кремнийнеорганическим негативным электронным резистом, обладающим высоким разрешением, достаточно хорошей стойкостью к химически активной плазме, а также механической стойкостью. Помимо области электронной литографии HSQ с успехом применяется в качестве фоторезиста для литографии в области экстремального ультрафиолета (ЭУФ) [1], а также в методах наноимпринтной литографии [2].

Химическая формула резиста HSQ имеет вид  $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ . При  $n=8$  структура решетки HSQ имеет кубический вид с атомами кремния и водорода в углах куба, а атомы кислорода размещаются на гранях [3]. При электронном облучении HSQ происходит разрыв связей Si-H и Si-O в соседних решетках и затем реакция перераспределения связей, в результате чего образуется близкая к  $\text{SiO}_2$  структура [3].

Изначально наносимые на центрифуге пленки HSQ рассматривались в качестве low-k диэлектриков, однако, начиная с работы [4], началось его активное исследование и применение в качестве электронного резиста. В работах [5,6] был предложен высококонтрастный метод проявления электронного HSQ резиста. Для проявления было предложено использовать щелочно-солевой раствор, что позволило получить минимальные размеры линии 10 нм с периодом линий 30 нм [5], а затем и линии шириной до 5 нм [6]. Такие небольшие суб-10 нм наноструктуры или зазоры в металлических структурах играют важную роль в современных наноразмерных устройствах плазмоники, плазмонных антеннах [7], сверхбыстрых нанотранзисторах [8], устройствах наноэлектроники [9], излучателях и приемниках ТГц-диапазона [10] и других устройствах. Для создания суб-10 нм элементов в таких устройствах было разработано большое число разных методов, но, несмотря на это, воспроизводимое прямое формирование наноразмерных структур с помощью электронной литографии всегда выглядит более

предпочтительным. Оригинальный метод создания сверхмалых зазоров в металлических структурах при помощи электронной литографии на двухслойном резисте (верхний слой из HSQ-резиста) был продемонстрирован в работе [7].

Хорошая стойкость негативного электронного резиста HSQ позволяет использовать только резистивную маску для получения плазмохимическим травлением кремниевых структур с высоким аспектным соотношением  $\sim 10$  [11]. При этом селективность процесса ПХТ оптимизированного под травление высокоаспектных узких линий кремния, по отношению к HSQ резисту достигает 14, а при оптимизации процесса ПХТ для операций с выбранным резистом значения селективности HSQ к Si может достигать  $\sim 20$  [12]. В работе [12] представлено исследование селективности травления различных функциональных материалов по отношению к негативному электронному резисту HSQ. Негативный электронный резист на основе HSQ также хорошо подходит для прямого травления вольфрама. В таком процессе удалось получить селективность вольфрама к резисту  $\sim 15$  [13].

Для улучшения стойкости резиста в процессе ПХТ проводят дополнительную обработку. Термический отжиг при температуре 400-450°C в течение 30-60 минут способен значительно улучшить стойкость резиста [11]. Если допустимый термический бюджет уже сформированных на пластине структур не допускает проведения отжига, то может быть

использовано облучение уже сформированных и проявленных структур ультрафиолетовым излучением или электронными пучками с высокой дозой [14]. Данный метод не влияет на размеры проявленных в резисте структур, а только увеличивает их стойкость в последующем процессе плазмохимического травления. Однако такой метод последующей обработки уже сформированной резистивной маски не всегда приемлем, так как могут изменяться свойства функциональных слоев, на которые нанесен резист.

Существует несколько коммерчески доступных HSQ-резистов. К ним относится HSQ резист производства компании Dow Corning с названием XR-1541, а также резист H-SiQ компании DisChem и другие. Данная статья посвящена исследованию характеристикам нового негативного электронного резиста на основе силсесквиоксан водорода СВНР-541.

## **Экспериментальные методы**

Для тестирования резиста использовались кремниевые пластины ориентации (100), предварительно очищенные в кислородной плазме в течение 2 минут при потоке газа 50 сссм.

На подготовленные и очищенные пластины кремния наносился тестируемый резист СВНР-541 на центрифуге SAWATEC SM-180 при различных целевых оборотах лежащих в диапазоне от 500 до 6000 об./мин. При этом на начальном этапе столик центрифуги раскручивался до 300

об./мин с угловым ускорением  $300 \text{ об./с}^2$  для предварительного распределения резиста по поверхности пластины. Вращение столика центрифуги с частотой 300 об./мин поддерживалось в течение 5 с. Затем за время 5 с столик достигал целевых оборотов, которые поддерживались в течение 60 с.

Сушка резиста после нанесения проводилась на плитке SAWATEC HP-200 при  $150^\circ\text{C}$  в течение 240 с в атмосфере азота.

Для измерения толщины слоев использовался метод спектральной эллипсометрии, как метод, потенциально обеспечивающий точность 1 нм и лучше, и приемлемое пространственное разрешение по площади пластины. Измерения проводились на спектральном эллипсометре J.A. Woolam Inc Co, модель M-2000X в схеме с постоянным углом падения луча ( $65^\circ$ ) в диапазоне длин волн 246.3-999.8 нм.

Экспонирование пластин проводилось в установке электронно-лучевой литографии Raith-150 при максимальной энергии электронного пучка 30 кэВ и диафрагме 30 мкм, что формировало пучок электронов размером около 1 нм и током 120 пА. Непосредственно перед экспонированием ток зонда измерялся на цилиндра Фарадея и пересчитывалось время стояния луча в точке экспонирования. Для кривых контраста было проведено экспонирование с энергией электронов  $E_0=10$ , 20 и 30 кэВ. А экспонирования линий с наименьшим размером проводилось при максимальной энергии электронов  $E_0=30$  кэВ.

В данной работе после экспонирования пластины проявлялись при комнатной температуре (22°C) в разных проявителях:

1. Тетраметиламмоний гидроксид (ТМАГ, производства НИОПИК) в концентрации 25%. Время проявления 60 с.
2. NMD-3, содержащим ТМАГ в концентрации 2,38%. Производства Tokyo Ohka Kogyo Company. Время проявления 600 с.
3. AR 300-47, проявитель производства компании Allresist, главным действующим веществом которого является ТМАГ. Время проявления 600 с.

После выдерживания образца в проявителе в течение требуемого времени, образцы помещались в емкость с дистиллированной деионизованной водой на 60 с, а затем промывались чистым потоком дистиллированной воды, ОСЧ ИПС и сушилась потоком сухого чистого азота.

### **Кривая нанесения**

Для нового электронного резиста СВНР-541 была получена кривая нанесения. При оптических измерениях на эллипсометре был определён показатель преломления резиста СВНР-541  $n=1,32\pm 0,02$ .

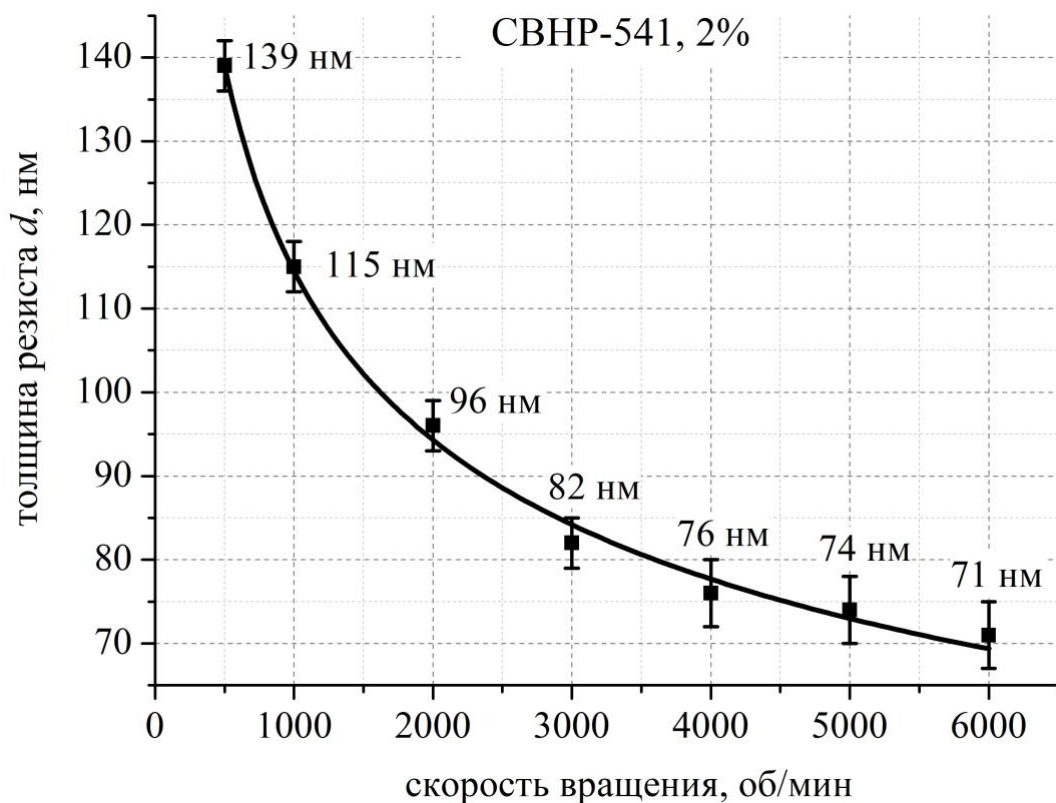


Рис. 1. Кривая нанесения резиста СВНР-541 в концентрации 2%.

На рис. 1 представлена кривая нанесения резиста СВНР-541 в концентрации 2% массовой доли резиста в анизоле. Толщина резиста в измеренных диапазонах скорости вращения центрифуги изменяется от 140 до 70 нм. Такие значения толщин хорошо подходят для прототипирования наноразмерных структур методами электронно-лучевой литографии.

### Кривые контраста

Контраст электронного резиста зависит от самого резиста, проявителя [5,6], параметров проявления [15], а также от энергии облучающего электронного пучка.

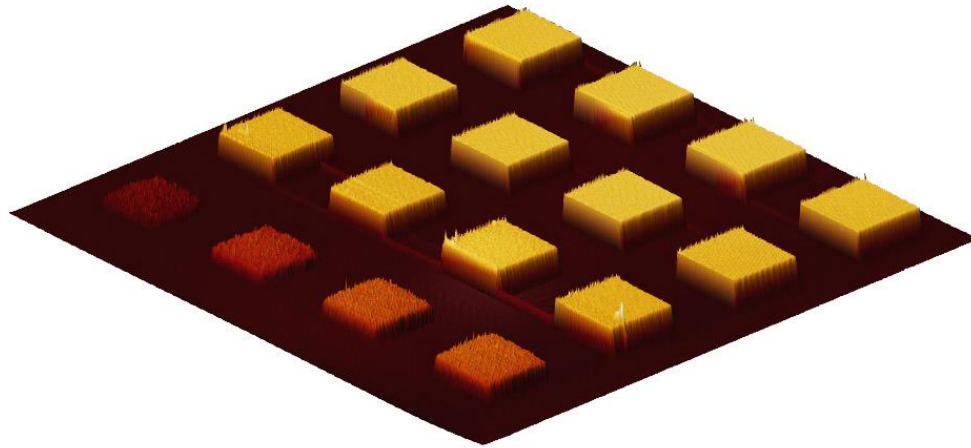
Для исследования кривых контраста был подготовлен топологический шаблон, состоящий из набора квадратных площадок размерами 4x4 мкм с разными дозами. Для каждой площадки задавался свой множитель базовой дозы, который лежал в пределах от 0.5 до 10.4.

В этом эксперименте резист наносился на центрифуге SAWATEC SM-180 при 2000 об./мин, что позволяло получить толщину резиста  $h_0=96\pm 2$  нм (см. рис. 1). Экспонирование проводилось электронными пучками с энергиями  $E_0=10, 20$  и 30 кэВ, а базовая доза экспонирования для 10 кэВ составляла 70 мкКл/см<sup>2</sup>, для 20 кэВ – 140 мкКл/см<sup>2</sup>, а для 30 кэВ – 200 мкКл/см<sup>2</sup>.

Для исследования остаточной высоты проэкспонированных площадок, подготовленные образцы исследовались с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Vega, производства компании NT MDT. На рис. 2 представлено изображение проэкспонированных площадок резиста с энергией 30 кэВ после проявления в ТМАГ 25%, полученных на АСМ в полуконтактном режиме. Размер области сканирования 35 мкм.

По данным, измеренным на АСМ, были построена зависимость (рис. 3) нормированной остаточной толщины  $h/h_0$  от  $\lg(D/D_0)$ , где  $D$  – доза экспонирования площадки, а  $D_0$  – минимальное значение дозы экспонирования, когда толщина площадки уже не меняется. Параметр контрастности резиста определялся по угловому коэффициенту наклона прямой МНК, вычисленной в точке минимальной дозы, где резист

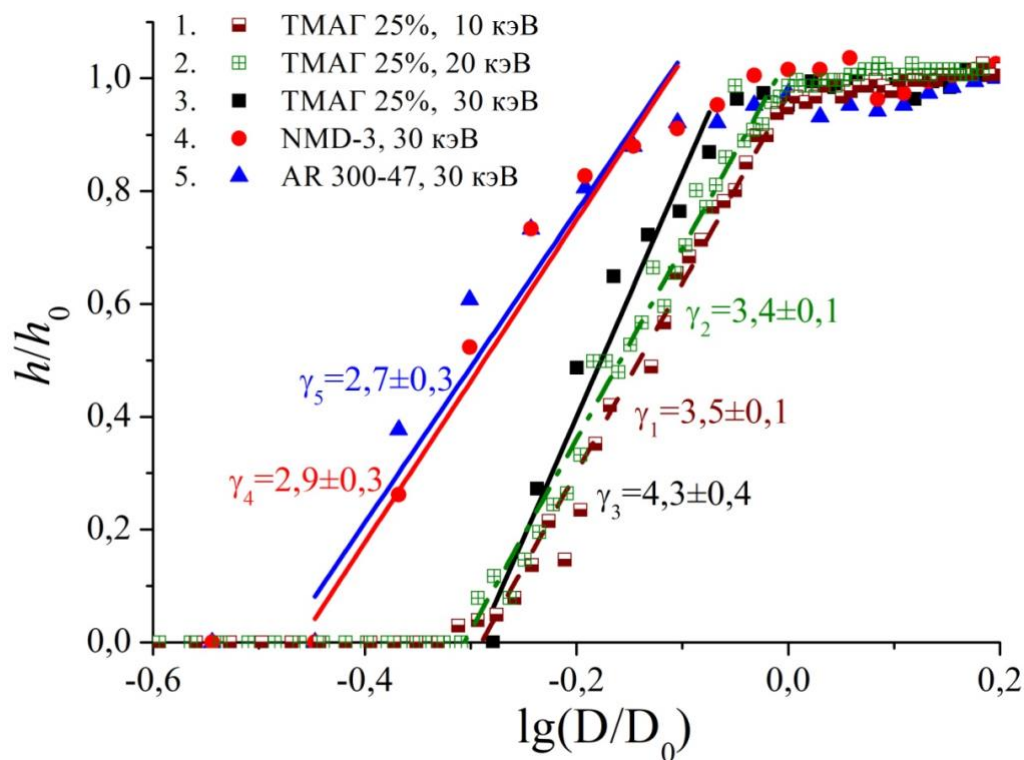
начинает проявляться. Параметры и результаты экспериментов представлены в [таблице 1](#).



[Рис. 2](#). Изображения фрагмента площадок резиста, проэкспонированного с энергией 30 кэВ при проявлении в ТМАГ 25%.

[Таблица 1](#). Параметры контраста резиста для различных проявителей и энергий экспонирования.

№	$E_0$ , кэВ	Проявитель	Время проявления, с	$D_0$ , мкКл/см <sup>2</sup>	Контраст
1	10	ТМАГ 25%	60	330	3,5±0,1
2	20	ТМАГ 25%	60	380	3,4±0,1
3	30	ТМАГ 25%	60	380	4,3±0,1
4	30	NMD-3	600	280	2,9±0,3
5	30	AR 300-47	600	280	2,7±0,3



**Рис. 3.** Кривые контраста резиста СВНР-541 при проявлении в ТМАГ 25% (графики 1, 2, 3), в NMD-3 (4) и AR 300-47 (5) для разных энергий электронного пучка.

Наиболее контрастный результат проявления из выбранных проявителей дает ТМАГ 25%, а при литографии с энергией 30 кэВ удается получить контраст  $4,3 \pm 0,1$ . При этом минимальная доза экспонирования (когда толщина проэкспонированного резиста максимальна) по площади составляет  $380 \text{ мкКл/см}^2$ , что несколько ниже, чем минимальная доза для HSQ резиста XR-1541 [11]. Для исследования минимального размера линии и шероховатости в дальнейшем используется метод проявления в ТМАГ 25%.

Проявление в NMD-3 и AR 300-47, которые представляют собой TMAГ в меньшей концентрации, позволяет уменьшить дозу по площади экспонирования до 280 мкКл/см<sup>2</sup>, однако это приводит к уменьшению контрастности резиста.

### **Литография на резисте СВНР-541**

Была проведена серия тестов резиста СВНР-541 по литографии для определения разрешения, параметров экспонирования, оценки шероховатости края, аспектного соотношения резистивных масок.

Для определения минимальной ширины линии проводилось экспонирование линий в один проход луча (однопиксельные линии – SPL) различной дозы. Для SPL минимальная доза при  $E_0=30$  кэВ, при которой получилась линия, составляет 8400 пКл/см, а ширина получившейся однопиксельной линии составляет  $12 \text{ нм} \pm 2 \text{ нм}$ . На рис. 5а и б представлены изображения однопиксельных линий при дозах облучения 8400 пКл/см и 9000 пКл/см. Зависимость ширины линии от дозы в диапазоне от дозы проявления до дозы 16 нКл/см представлены на рис. 5в.

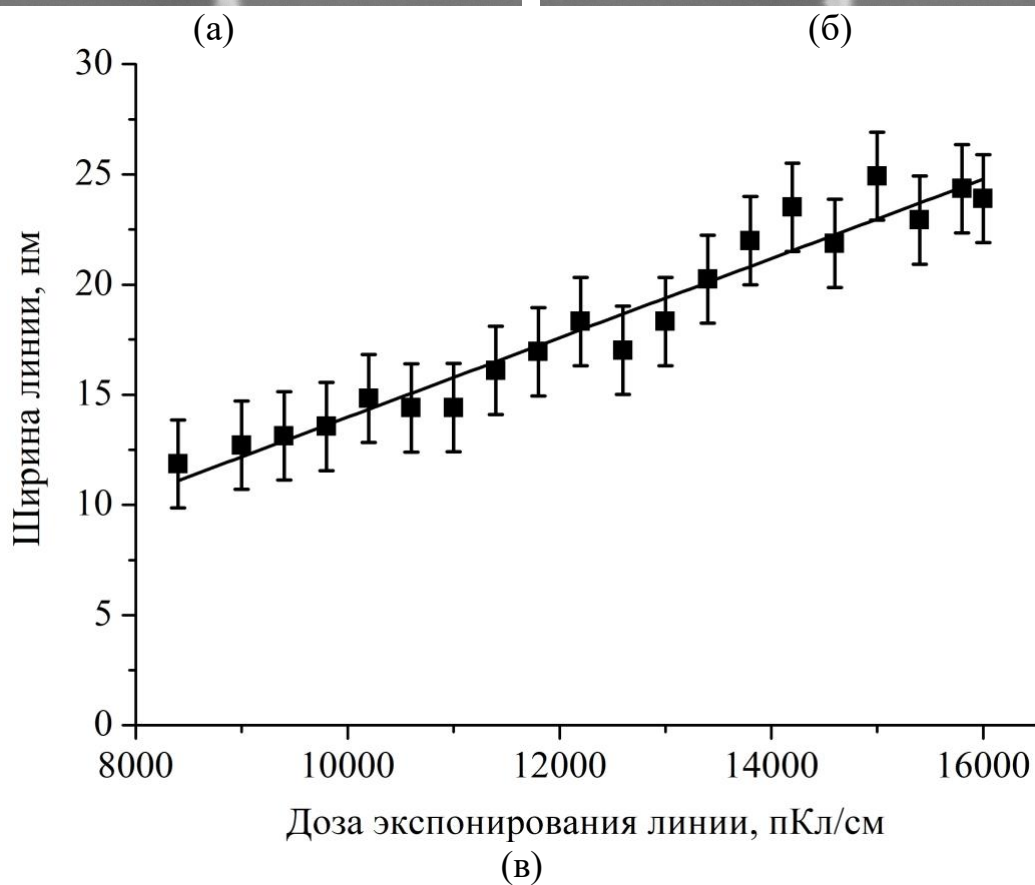
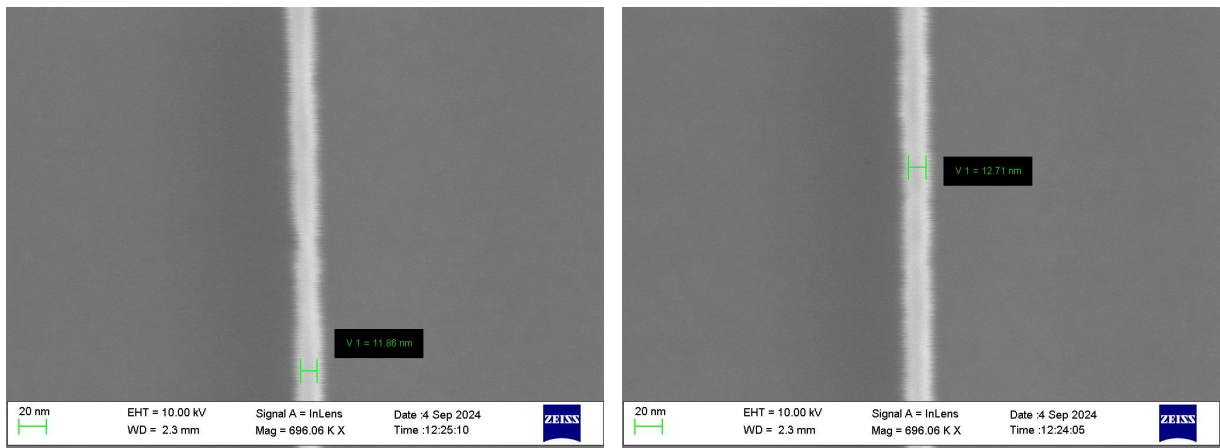


Рис. 5. Результат экспонирования линии (SPL) в один проход зонда при  $E_0=30$  кэВ и током  $I_0=120$  пА. (а) общий вид SPL с дозами 8400 пКл/см (а) и 9000 пКл/см (б). На (в) представлена зависимость ширины SPL линии от дозы. После экспонирования пластина проявлялась в ТМАГ 25%.

Электронный резист СВНР-541 может быть использован для создания Fin-структур, например Fin-FET транзисторов. На рис. 6 представлен пример формирования массива Fin-структур шириной  $\sim 29$  нм с периодом следования структуру 200 нм, полученный при  $E_0=30$  кэВ. Такие структуры были получены путем плазмохимического травления кремния через маску СВНР-541 на глубину  $\sim 150$  нм.

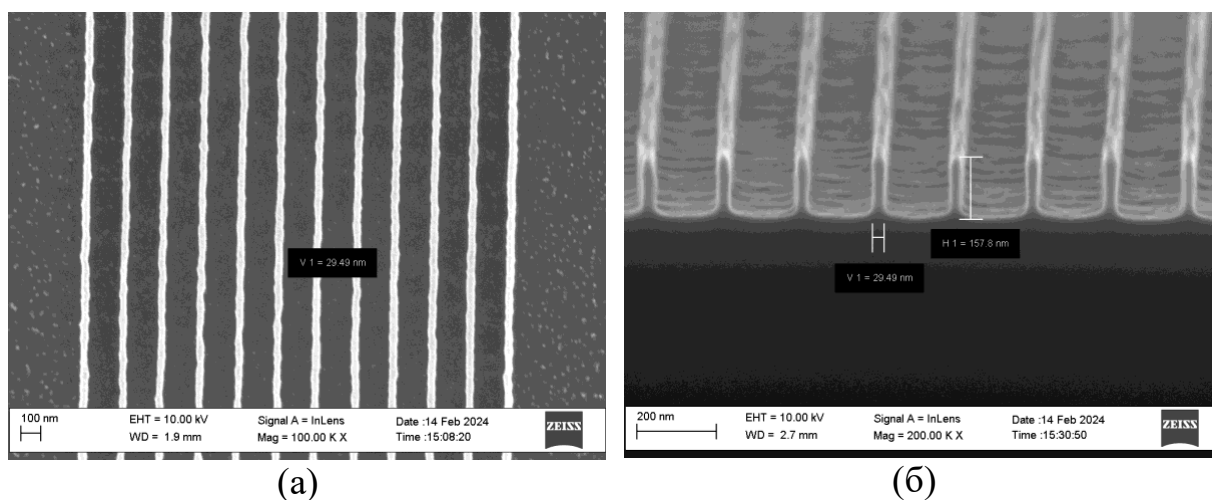


Рис. 6. Пример формирования Fin-структур с шириной 29 нм и высотой  $\sim 150$  нм с использованием СВНР-541. (а) – вид сверху, (б) – вид в скол. Энергия электронов при литографии  $E_0=30$  кэВ, ток зонда  $I_0=120$  пА, проявитель ТМАГ 25%.

При экспонировании большой площадки с дозой 400 мкКл/см<sup>2</sup> и проявлении пластины в ТМАГ 25% шероховатость края не превышает 8-9 нм (см. рис. 7).

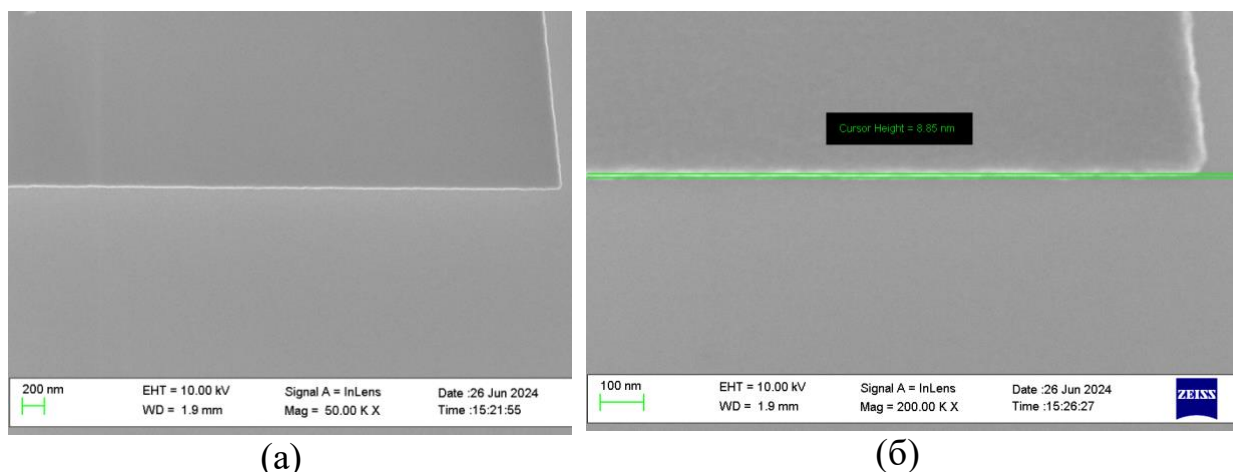


Рис. 7. Пример формирования края площадки, полученного в резисте СВНР-541 при экспонировании электронами с  $E_0=30$  кэВ и проявлении в ТМАГ 25%.

## Заключение

Было проведено исследование возможностей и параметров нового электронного негативного резиста СВНР-541 на основе силсесквиоксана водорода. Электронный негативный резист может быть использован для прототипирования наноразмерных структур с минимальным размером 10-12 нм. Он обладает низкой шероховатостью и достаточной стойкостью (практически как  $\text{SiO}_2$ ) в процессе плазмохимического травления для создания массива Fin-структур.

При нанесении СВНР-541 в концентрации массовой доли 2% вещества в анизоле на центрифуге при оборотах от 500 об.мин<sup>-1</sup> до 6000 об. мин<sup>-1</sup> толщина получившей плёнки лежит в диапазоне от 140 до 70 нм.

Такие значения толщин хорошо подходят для прототипирования наноразмерных структур методами электронно-лучевой литографии.

Контраст электронного негативного резиста СВНР-541 при проявлении в ТМАГ 25% составил  $4,3 \pm 0,1$ , а при проявлении в NMD-3 и AR 300-47  $2,9 \pm 0,3$  и  $2,7 \pm 0,3$  соответственно. Минимальная ширина линии в резисте полученная при энергии электронов 30 кэВ и проявлении в ТМАГ 25% составляет  $12 \text{ нм} \pm 2 \text{ нм}$  при линейной дозе экспонирования 8400 пКл/см. Доза экспонирования по площадке составляет 380 мкКл/см<sup>2</sup> при проявлении в ТМАГ 25%, при этом для более мягкого проявления (NMD-3, AR 300-47) удастся повысить чувствительность резиста – доза по площадке составляет 280 мкКл/см<sup>2</sup>.

- [1] I. Junarsa, M.P. Stoykovich, P.F. Nealey, Y. Ma, F. Cerrina, H.H. Solak, Hydrogen silsesquioxane as a high resolution negative-tone resist for extreme ultraviolet lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.* 23 (2005) 138–143. <https://doi.org/10.1116/1.1849213>.
- [2] S. Matsui, Y. Igaku, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, H. Namatsu, M. Komuro, Room-temperature nanoimprint and nanotransfer printing using hydrogen silsequioxane, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.* 21 (2003) 688–692. <https://doi.org/10.1116/1.1545754>.
- [3] D.L. Olynick, B. Cord, A. Schipotinin, D.F. Ogletree, P.J. Schuck, Electron beam exposure mechanisms in hydrogen silsesquioxane investigated by vibrational spectroscopy and in-situ electron beam induced desorption, *J. Vac. Sci. Technol. BJ. Vac. Sci. Technol. B.* 28 (2010) 581.
- [4] H. Namatsu, T. Yamaguchi, M. Nagase, K. Yamazaki, K. Kurihara, Nano-patterning of a hydrogen silsesquioxane resist with reduced linewidth fluctuations, *Microelectron. Eng.* 41–42 (1998) 331–334. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(98\)00076-8](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(98)00076-8).
- [5] J.K.W. Yang, K.K. Berggren, Using high-contrast salty development of hydrogen silsesquioxane for sub-10-nm half-pitch lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.* 25

- (2007) 2025–2029. <https://doi.org/10.1116/1.2801881>.
- [6] J.K.W. Yang, B. Cord, H. Duan, K.K. Berggren, J. Klingfus, S.-W. Nam, K.-B. Kim, M.J. Rooks, Understanding of hydrogen silsesquioxane electron resist for sub-5-nm-half-pitch lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.* 27 (2009) 2622–2627. <https://doi.org/10.1116/1.3253652>.
- [7] H. Duan, H. Hu, H.K. Hui, Z. Shen, J.K.W. Yang, Free-standing sub-10 nm nanostencils for the definition of gaps in plasmonic antennas, *Nanotechnology.* 24 (2013). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/18/185301>.
- [8] A.D. Franklin, S.J. Han, G.S. Tulevski, M. Luisier, C.M. Breslin, L. Gignac, M.S. Lundstrom, W. Haensch, Sub-10 nm carbon nanotube transistor, *Nano Lett.* 12 (2012) 758–762. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2011.6131600>.
- [9] A.E. Rogozhin, A. V. Miakonkikh, A.A. Tatarintsev, K. V. Rudenko, Fabrication and properties of SOI-based planar silicon nanowire arrays, *Proc. SPIE.* 11022 (2019) 1102222. <https://doi.org/10.1117/12.2522457>.
- [10] R. Khabutdinov, I. Semenikhin, F. Davydov, D. Svintsov, V. Vyrkov, L. Fedichkin, K. Rudenko, A. V. Borzdov, V.M. Borzdov, Low-dimensional transit-time diodes for terahertz generation, *Int. Conf. Micro- Nano-Electronics* 2016. 10224 (2016) 102240M. <https://doi.org/10.1117/12.2267243>.

- [11] А.В. Мяконьких, Н.А. Орликовский, А.Е. Рогожин, А.А. Татаринцев, К.В. Руденко, Влияние дозы экспонирования на стойкость негативного электронного резиста HSQ в процессах плазмохимического и химического травления, Микроэлектроника. 47 (2018) 179–186.
- [12] А.В. Мяконьких, А.В. Шишлянников, А.А. Татаринцев, В.О. Кузьменко, К.В. Руденко, Е.С. Горнев, Исследование Плазмостойкости Электронного Резиста Hsq Высокого Разрешения Для Прототипирования Приборов Нанoeлектроники, Микроэлектроника. 50 (2021) 333–338. <https://doi.org/10.31857/s0544126921050045>.
- [13] G. Larrieu, E. Dubois, Reactive ion etching of a 20 nanometers tungsten gate using a SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> chemistry and hydrogen silsesquioxane hard mask resist, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom. 23 (2005) 2046–2050. <https://doi.org/10.1116/1.2050654>.
- [14] J.K.W. Yang, V. Anant, K.K. Berggren, Enhancing etch resistance of hydrogen silsesquioxane via postdevelop electron curing, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom. 24 (2006) 3157–3161. <https://doi.org/10.1116/1.2395949>.
- [15] А.А. Татаринцев, А.В. Шишлянников, К.В. Руденко, А.Е. Рогожин, А.Е. Иешкин, Влияние Температуры Проявления На Контраст Электронного Резиста Hsq, Микроэлектроника. 49 (2020) 163–169.

<https://doi.org/10.31857/s0544126920030060>.