

Wybrane aspekty wytwarzania masek fotolitograficznych na podłożach szafirowych

Streszczenie. Fotolitografia jest jednym z najczęściej stosowanych procesów przyrządowych przy wytwarzaniu elementów mikro- i nano-elektronicznych. Do przeprowadzenia procesu fotolitografii niezbędne są maski fotolitograficzne, z których kopiuje się wzór na podłoże pokryte warstwą rezystu. W pracy opisano sposób wytwarzania masek fotolitograficznych, na podłożach szafirowych, przeznaczonych do zastosowań w litografii UV i DUV z wykorzystaniem elektronolitografii. Zbadano transmisję materiałów wykorzystanych do ich produkcji. Przedstawiono wpływ poszczególnych parametrów procesu ekspozycji wiązką elektronową na kształt i poprawność odwzorowania projektu maski w rezyście. Przeprowadzono proces trawienia warstwy chromu w różnych roztworach, m. in. w roztworze kwasu solnego, azotanu cerowo-amonowego czy nadmanganianu potasu oraz zbadano kształty i profile otrzymanych struktur. Bazując na opracowanej technologii wytworzono zestaw masek fotolitograficznych do wytwarzania tranzystorów typu HEMT (High Mobility Transistor) i następnie przeprowadzono procesy fotolitografii z ich wykorzystaniem i określono jakość uzyskanych wzorów.

Abstract. Photolithography is one of the main methods applied in the micro- and nano-electronics industry. Photolithographic masks are indispensable part of the photolithography process, that enable copying the pattern from the mask into a substrate covered with a resist layer. The paper describes the method of photolithographic masks fabrication process development, with electron beam lithography, on sapphire substrates for UV and DUV lithography applications. The transmission of used materials was examined. The influence of parameters of the electron beam exposure process on the shape and correctness of the mask patterns in the resist layer was presented. The etching procedure of the chromium layer in various solutions such as solutions of hydrochloric acid, cerium ammonium nitrate or potassium permanganate was carried out. The shape of the obtained structures and profiles was examined for different solutions. Based on the developed technology, the lithographic masks for HEMT transistors were fabricated and applied for the photolithography. The shape and overall quality of obtained structures was determined. (Selected aspects of photolithographic masks fabrication on sapphire substrates).

Słowa kluczowe: maski fotolitograficzne, fotolitografia, elektronolitografia, podłoża szafirowe, trawienie Cr.

Keywords: mask fabrication, optical lithography, electron beam lithography, sapphire substrate.

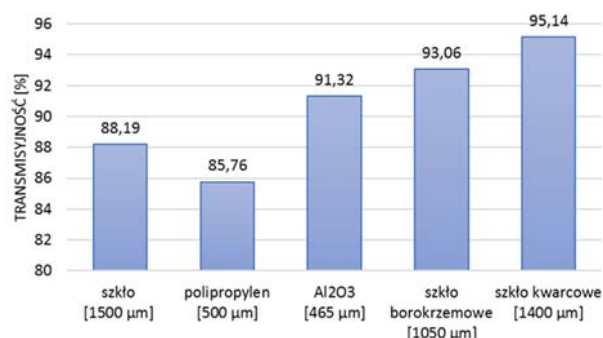
Wprowadzenie

Fotolitografia jest jedną z najczęściej stosowanych technik do wytwarzania elementów mikro- i nano-elektronicznych. Umożliwia ona wytwarzanie wzorów w warstwach rezystów, naniesionych na podłoże, wykorzystując promieniowanie UV lub DUV do odwzorowania maski. Maski fotolitograficzne stanowią matrycę w postaci transparentnego podłoża i nietransparentnej warstwy, najczęściej metalicznej, z precyzyjnie wykonanym w niej wzorem, który jest w dokładny sposób przenoszony na podłoże z rezystem w trakcie procesu litografii. Jakość wytworzonych struktur na masce fotolitograficznej determinuje jakość wytwarzanych w rezyście wzorów. Z tego powodu istotną jest duża dokładność wymiarów i kształtów struktur na maskach fotolitograficznych.

Ważnym wymogiem dotyczącym masek jest właściwe dobranie materiałów o zdefiniowanych parametrach, z których wykonane są matryce. Podłoże powinno charakteryzować się dużą transmisyjnością, natomiast warstwa absorbująca zerową transmisyjnością. Dodatkowo należy wyselekcjonować materiały o dużej twardości oraz dużej wytrzymałości mechanicznej. Istotnym wymogiem dotyczącym jakości masek jest prawidłowa adhezja warstw matrycy, która jest niezbędna, aby maska mogła być wielokrotnie wykorzystywana.

Jako nośniki spełniające wyżej wymienione warunki, najczęściej stosowane są szkła kwarcowe lub borokrzemowe, przede wszystkim z uwagi na dużą transmisyjność dla długości światła UV (280-450 nm). W opracowanej technologii wytwarzania masek wykorzystano podłoża Al₂O₃, które według najlepszej wiedzy autorów, nie były wcześniej stosowane do tego celu. Szafir charakteryzuje się porównywalną do kwarcu transmisją (rys. 1) oraz większą wytrzymałością mechaniczną [1].

Materiałem najczęściej wykorzystywanym jako warstwa absorbująca, który spełnia opisane wyżej kryteria jest chrom. Metal ten charakteryzuje się dobrą adhezją do wielu materiałów, stabilnością chemiczno-termiczną oraz dużą wytrzymałością mechaniczną. Ponadto chrom jest odpowiedni dla zastosowania metod mokrego trawienia [2], wykorzystywanych w procesie wytwarzania masek fotolitograficznych.



Rys. 1. Transmisyjność dla wybranych materiałów ($\lambda = 405$ nm)

Przenoszenie projektowanego wzoru maski na warstwę absorbującą bazuje na procesie elektronolitografii i mokrym trawieniu. Podczas ekspozycji rezystu wiązką elektronową zmienia się jego struktura wewnętrzna. Na tę zmianę wpływają parametry związane z procesem ekspozycji wiązką elektronową, takie jak napięcie przyspieszające wiązkę, stosowana doza czy prąd wiązki. Zaprojektowanie efektywnego procesu ekspozycji nie jest trywialne, ponieważ wymaga przeprowadzenia wielu symulacji oddziaływania wiązki elektronowej z układem litograficznym oraz przeprowadzenia szeregu testów technologicznych. Nieoptymalny dobór wartości parametrów ekspozycji może spowodować błędy w precyzji odwzorowania wzorów na masce i wydłużyć czas trwania procesu.

Charakterystycznym problemem, występującym w procesie wytwarzania masek z wykorzystaniem litografii elektronowej jest ładowanie się powierzchni w trakcie ekspozycji. Przy wykorzystaniu nieprzewodzącego podłoża, elektrony pochodzące z wiązki pierwotnej nie są odprowadzane z podłoża, powodując elektrostatyczne ładowanie się materiału na jego powierzchni [3]. Prowadzi to do ekspozycji rezystu w niepożądanych miejscach i deformacji kształtów oraz rozmiarów wytwarzanych struktur [4]. Na rozdzielczość wytworzonych wzorów na masce wpływa przede wszystkim rozpraszanie elektronów wstecznych - BSE [5] oraz zastosowanie zbyt dużej dozy.

Kolejnym etapem wytwarzania masek jest mokre trawienie warstwy Cr. Wykorzystuje się do tego różne substancje [6]. Zależnie od stosunku substancji, temperatury i czasu kąpieli uzyskuje się inną geometrię struktur.

W pracy przedstawiono kolejne etapy wytwarzania masek szafirowych z warstwą chromu. Zwrócono szczególną uwagę na aspekty definiujące kształt i jakość wzorów, takie jak parametry ekspozycji oraz procedura trawienia. Zaprezentowano możliwości zastosowania wytworzonych matryc w procesie fotolitografii.

Eksperyment

Proces wytwarzania masek fotolitograficznych przeprowadzono według etapów przedstawionych na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat procesu wytwarzania masek do fotolitografii

Do badań wykorzystane zostały 2" podłoża szafirowe typu epi-ready. Obszar projektowanego wzoru wynosił 18 × 18 mm. W procesie parowania próżniowego z działła elektronowego naniesiono warstwę chromu, stanowiącą powłokę nieprzepuszczającą dla promieniowania UV. W kolejnych etapach podłoża pokryto warstwą rezystu, wygrzano oraz poddano ekspozycji wiązką elektronów, a następnie wywołano w dedykowanych rozpuszczalnikach. Po zahartowaniu rezystu w temperaturze 85°C, podłoża poddano procesowi trawienia w wybranych roztworach. Po procesie trawienia usunięto rezyst, a otrzymane maski poddano pomiarom.

Na potrzeby testów, za pomocą spektrofotometru zbadano transmisyjność różnych grubości badanego metalu wynoszących 90, 100 i 110 nm dla długości fali 405 nm. Do oceny adhezji warstwy chromu do szafirowego podłoża zastosowano test blue-tape [7]. Skoncentrowano się również na zbadaniu wpływu parametrów elektronolitografii na jakość wytworzonych wzorów na masce. Zastosowano rezysty PMMA/MA oraz ARN 7520. W prowadzonych eksperymentach wykorzystywano niskie wartości napięcia przyspieszającego wiązkę elektronową, tj. poniżej 10 kV. Wykonano serię testów doz ekspozycji w zakresie od 2% do 500% wartości nominalnej, ustalonej na 4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, aby określić optymalną jej wartość. Proces trawienia przeprowadzono dla różnych substancji trawiących chrom i ich stosunków. Wykorzystano roztwory HCl:H₂O o stosunkach objętościowych odpowiednio 3:1, 1:4, 1:10, HCl:C₃H₈O₃ 1:1, FeCl₃:HCl 2:1, roztwór wodny azotanu cerowo-amonowego o zawartościach H₂O(DI):(NH₄)₂Ce(NO₃)₆:HNO₃ 5 ml: 18 g: 100 ml oraz KMnO₄:NaOH:H₂O 5 g: 7,5 g: 30 ml. Sprawdzone wpływ

roztworów trawiących na morfologię szafiru poprzez ocenę parametru RMS. Zbadano także odporność rezystów. Podczas eksperymentu weryfikowano wyniki poszczególnych etapów procesu przy użyciu mikroskopu optycznego, skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz profilometru optycznego.

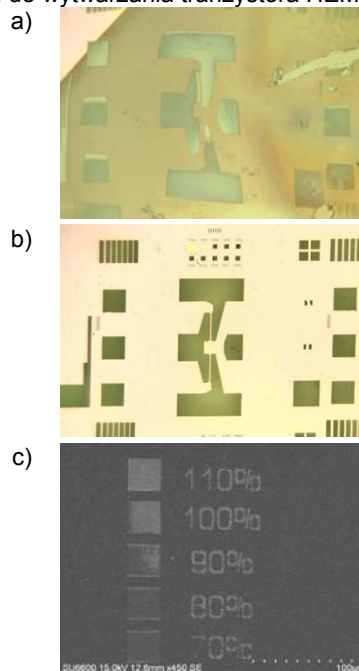
Wyniki

Pomiary transmisyjności podłoży szafirowych pokrytych warstwą chromu pokazały, że każda z zastosowanych grubości Cr zapewnia zerową wartość transmisyjności. Do eksperymentu wykorzystano warstwę grubości 100 nm, jako kompromis między dobrą wytrzymałością mechaniczną, a zminimalizowanym dystansowaniem maski do podłoża podczas procesu ekspozycji.

Za pomocą testu adhezji przy użyciu blue-tape sprawdzono przyczepność warstw. Obserwacje powierzchni za pomocą mikroskopu optycznego przed oraz po eksperymencie dowiodły poprawnej adhezji chromu do stosowanego podłoża szafirowego, co szczegółowo zaprezentowano w pracy [8].

Wyznaczając optymalne napięcie przyspieszające wiązkę elektronową podczas projektowania procesu elektronolitografii można zaobserwować znaczny wpływ rodzaju materiału podłoża na odwzorowanie kształtu w rezyście (rys. 3a, b). Wraz ze zmianą typu materiału pod względem jego przewodności elektrycznej otrzymuje się różne rezultaty. Wynika to z elektrostatycznego ładowania się warstw, gdzie dla nieprzewodzącego podłoża ładunek ujemny gromadzi się na powierzchni podłoża, powodując odchylenie wiązki pierwotnej, a w konsekwencji zniekształcenia wzorów.

W procesie ekspozycji zwrócono uwagę na problem wzajemnego dopasowania modułów maski. Zauważono wpływ ładunku powierzchniowego na dokładność ich zszywania. Uzyskano minimalną wartość błędu na poziomie 50 nm. Określono odpowiednią wartość napięcia przyspieszającego wiązki w zakresie 4–6 kV zależnie od projektu maski, redukując jednocześnie czas ekspozycji do około jednej godziny, dla każdej maski z wykonanego zestawu do wytwarzania tranzystora HEMT.



Rys. 3. Zmiany kształtu wzorów spowodowane ładowaniem się warstwy elektrycznie nieprzewodzącej podczas ekspozycji wiązką elektronową (a) oraz prawidłowo wytworzona struktura (b). Fragment matrycy do badania dozy wiązki elektronowej (c)

Innym optymalizowanym parametrem technologicznym była wartość dozy wiązki elektronowej. Celem była odpowiednio zmodyfikowana struktura wewnętrzna rezystu, pozwalająca na poprawne otwarcie okien. Oceniając jakość odwzorowania wybrana została minimalna doza o 110% wartości nominalnej, pozwalająca uzyskać prawidłowy kształt i wymiar struktury (rys. 3c).

Zbadano doświadczalnie wpływ zastosowanej substancji trawiącej na otrzymywane wyniki. Określono prędkości trawienia warstwy dla różnych roztworów o wybranych stosunkach (Tabela 1).

Tabela 1. Roztwory trawiące chrom, stosunki i prędkość trawienia warstwy na masce

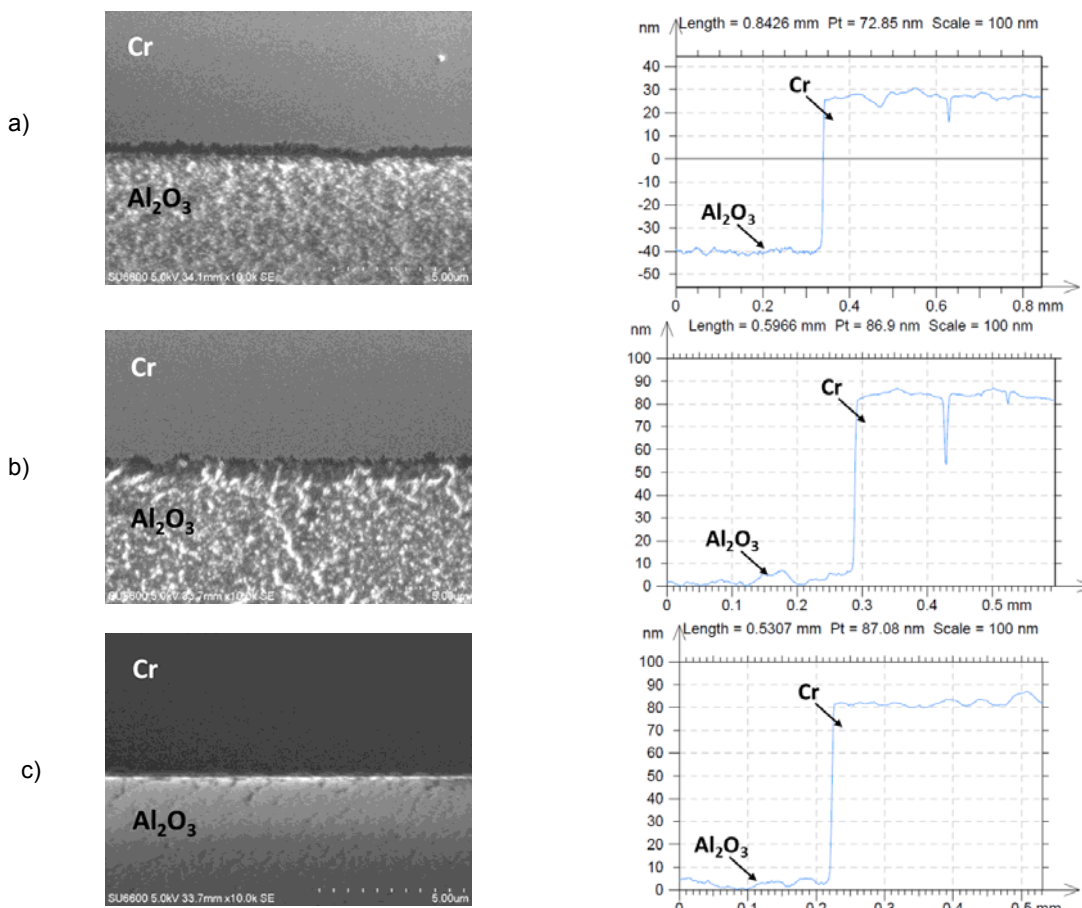
Roztwór	Stosunek	Prędkość trawienia [nm/s]
HCl:H ₂ O (DI)	3:1	55,00
HCl:H ₂ O (DI)	1:4	5,00
HCl:H ₂ O (DI)	1:10	3,21
HCl:C ₃ H ₈ O ₃	1:1	9,08
H ₂ O (DI):(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ :HNO ₃	100 ml:18 g:10 ml	0,79
KMnO ₄ :NaOH:H ₂ O	5 g:7,5 g:30 ml	1,21

Stwierdzono brak odporności wykorzystanego rezystu na działanie roztworu nadmanganianu potasu, stąd wykluczono go z dalszych badań. Dla roztworów na bazie kwasu chlorowodorowego ustalono konieczność wyrównywania potencjałów elektrycznych pomiędzy

roztworem trawiącym, a warstwą chromu, co było utrudnione przez natywną warstwę tlenku chromu [9]. Rozwiązaniem było zapewnienie elektrycznego kontaktu między substancją trawiącą, a warstwą Cr poprzez mechaniczne przerwanie warstwy tlenku, co prowadziło do nierównomiernego rozpoczęcia procesu trawienia, a w konsekwencji do lokalnego uszkodzenia wytwarzanego wzoru.

Dla wybranych roztworów zbadano jakość odwzorowania krawędzi struktur przy wykorzystaniu SEM oraz profilometru optycznego. Rezultaty przedstawiono na rysunku 4. Dla roztworu HCl:H₂O (1:4), gdzie prędkość trawienia wynosiła 5 nm/s, uzyskano duże pofalowanie i niejednorodność krawędzi. Dla roztworu HCl i gliceryny, gdzie prędkość trawienia była relatywnie duża, nieprawidłowości w kształcie brzegu były bardziej widoczne. Profil wzoru dla obu substancji na bazie HCl był prawidłowy, bez podcięć i skosów. Wyniki otrzymane z profilometru wskazywały na wyraźną niejednorodność powierzchni szafiru, co mogło wynikać z niedotrawienia metalu bądź powstałych podczas procedury uszkodzeń mechanicznych (rys. 4a, b).

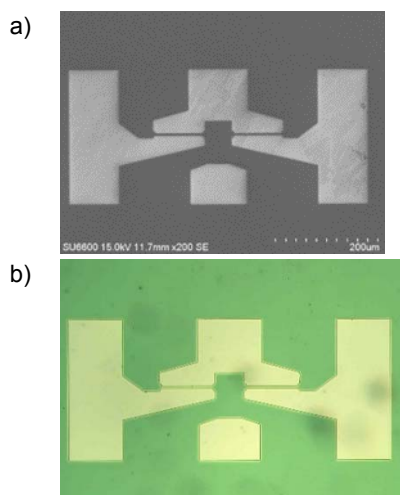
Znacznie lepszą jakość struktur uzyskano dla roztworu na bazie azotanu cerowo-amonowego (rys. 4c). Minimalny uzyskany wymiar wynosił 1 μm. Brak uszkodzeń warstwy chromu, poprawność odwzorowania linii brzegowej, gładkość krawędzi i prawidłowy profil struktur wpłynęły na wybór właśnie tej substancji trawiącej do dalszych badań.



Rys. 4 Zdjęcia z SEM krawędzi wzoru Cr oraz profilu naroża wzoru dla roztworu HCl:H₂O (1:4) (a), roztworu HCl:C₃H₈O₃ (b) oraz roztworu azotanu cerowo-amonowego (c)

W celu weryfikacji poprawności opracowanej technologii wytworzono maski fotolitograficzne do wytwarzania tranzystorów HEMT i przeprowadzono proces fotolitografii z ich użyciem. Jakość uzyskanych struktur zarówno na

masce jak i na podłożach była satysfakcjonująca. (rys. 5). Uzyskano krawędź wzorów o pofalowaniu nie większym niż 30 nm oraz zgodność wymiarów uzyskanych wzorów z projektem na poziomie 97,7%.



Rys. 5. Zdjęcie kontaktów omowego źródła i drenu oraz kontaktu omowego pola do zgrzewania bramki testowej struktury tranzystorowej na masce (a) i uzyskane odwzorowanie, techniką lift-off metalizacji, naniesionej na podłożu krzemowe (b)

Wnioski

Opracowana w WZMiN PWR technologia wytwarzania masek chromowych z wykorzystaniem litografii elektronicznej umożliwia powtarzalne wytwarzanie masek fotolitograficznych na niestosowanych wcześniej do tego celu nośnikach szafirowych. Optymalizacja parametrów technologicznych litografii elektronicznej pozwoliła na znaczne zmniejszenie czasu wytwarzania masek przy zachowaniu wysokiej jakości struktur.

Na podstawie pomiarów transmisyjności warstw określono przydatność zastosowania podłoża Al_2O_3 ze względu na dużą transmisyjność 91,3% oraz dobrano odpowiednią grubość chromowej powłoki absorbującej, która wynosiła 100 nm. Udowodniono dobrą adhezję naparowanej warstwy Cr do szafiru wykonując test przyczepności. Zrealizowano proces trawienia chromu z wykorzystaniem różnych roztworów. Stwierdzono wpływ wykorzystanej substancji na jakość krawędzi struktur. Zastosowanie roztworu azotanu cerowo-amonowego pozwoliło na uzyskanie najlepszych wyników ze względu na prawidłowy kształt linii brzegowej wzoru i właściwy profil wzorów.

Wyniki przeprowadzonych testów litograficznych z wykorzystaniem wytworzonych masek chromowych na podłożach szafirowych potwierdziły wysoką jakość wzorów wytworzonych w chromie oraz przydatność opracowanej technologii wytwarzania masek.

Podziękowania:

Praca była współfinansowana w ramach projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju TECHMATSTRATEG nr 1/346922/4/NCBR/2017, projektu Narodowego Centrum Nauki nr DEC-2015/19/B/ST7/02494, badań statutowych Politechniki Wrocławskiej oraz słowacko-polskiego programu współpracy międzynarodowej.

Jej powstanie było możliwe dzięki wskaźnikom produktu i wskaźnikom rezultatu osiągniętym w ramach projektów współfinansowanych przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego, poprzez dotację z Innowacyjnej Gospodarki (POIG.01.01.02-00-00-008 / 08-05) oraz w ramach projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Badań i Rozwoju w ramach Programu Badań i Rozwoju nr 178782 oraz LIDER nr 027/533/L-5/13/NCBR/2014.

Autorzy: mgr inż. Agnieszka Zawadzka, Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Wydziałowy Zakład Mikroelektroniki i Nanotechnologii, ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław, E-mail: agnieszka.zawadzka@pwr.edu.pl; dr inż. Joanna Prażmowska-Czajka, Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Wydziałowy Zakład Mikroelektroniki i Nanotechnologii, ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław; dr inż. Kornelia Indykiewicz, Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Wydziałowy Zakład Mikroelektroniki i Nanotechnologii, ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław; prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz, Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Wydziałowy Zakład Mikroelektroniki i Nanotechnologii, ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław.

LITERATURA

- [1] B. M. Wilamowski, J. D. Irwin, *The industrial Electronics Handbook Fundamentals of industrial electronics*, CRC Press, (2016)
- [2] P. Nesladek, Challenges of the mask manufacturing approaching physical limits, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007), n.5, 926-930
- [3] K. M. Satyalakshmi, A. Olkhovets, M. G. Metzler, C. K. Harnett, D. M. Tanenbaum, H. G. Craighead, Charge induced pattern distortion in low energy electron beam lithography, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 18 (2000), 3122-3125
- [4] K. D. Cummings, M. J. Kiersh, Charging effects from electron beam lithography, *Vac. Sci. Technol., B*, 7 (1989), 1536- 1539
- [5] S. Okazaki, High resolution optical lithography or high throughput electron beam lithography: The technical struggle from the micro to the nano-fabrication evolution, *Microelectronic Engineering*, 133 (2015), 23-35
- [6] P. Walker, W. H. TARN, *Handbook of metal etchants*, CRC Press LLC (1991)
- [7] J. E. Valli, A review of adhesion test methods for thin hard coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 4 (1986) n. 6, 3007-3014
- [8] A. Zawadzka, J. Prażmowska-Czajka, R. Paszkiewicz, Elaboration of Cr/sapphire photolithographic mask fabrication process, *6th International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies: proceedings of ADEPT*, (2018) 109-112
- [9] R. Cheng, B. Xu, C. Borca, A. Sokolov, C. Yang i in., Characterization of the native Cr₂O₃ oxide surface of CrO₂, *Applied Physics Letters*, 79 (2001), n.19, 3122-3134