

⑤1

Int. Cl. 2:

H 01 L 21/31

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



①1

Patentschrift 23 02 116

②1

Aktenzeichen: P 23 02 116.1-33

②2

Anmeldetag: 13. 1. 73

④3

Offenlegungstag: 19. 7. 73

④4

Bekanntmachungstag: 9. 3. 78

④5

Ausgabetag: 2. 11. 78

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

14. 1. 72 V.St.v.Amerika 217902

⑤4

Bezeichnung:

Vorrichtung zur Herstellung einer maskierenden Schicht auf einem Träger mit Hilfe von weichen Röntgenstrahlen

⑦3

Patentiert für:

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter:

Müller-Börner, R., Dipl.-Ing.; Wey, H.-H., Dipl.-Ing.;
Körner, E., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 1000 Berlin u. 8000 München

⑦2

Erfinder:

Smith, Henry Ignatius, Sudbury; Spears, David Lewis, Acton;
Stern, Ernest, Concord; Mass. (V.St.A.)

⑤6

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 11 92 749

US 23 82 674

DE 23 02 116 C 3

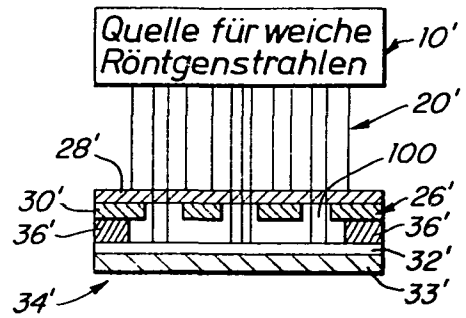
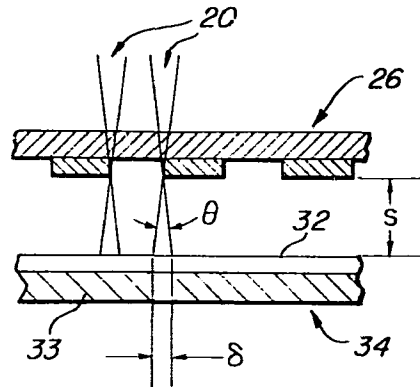
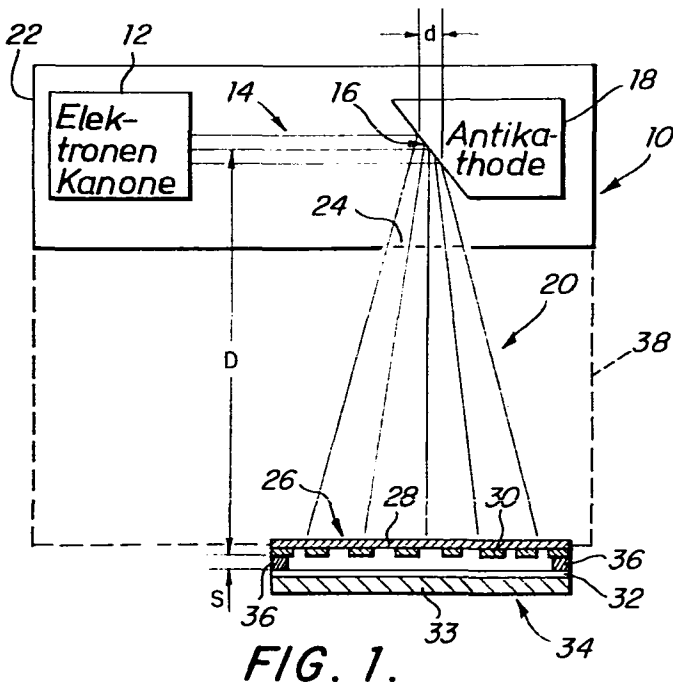


FIG. 6.

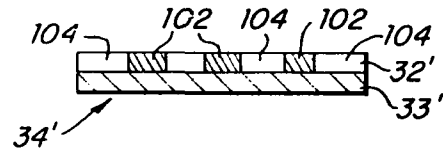


FIG. 7.

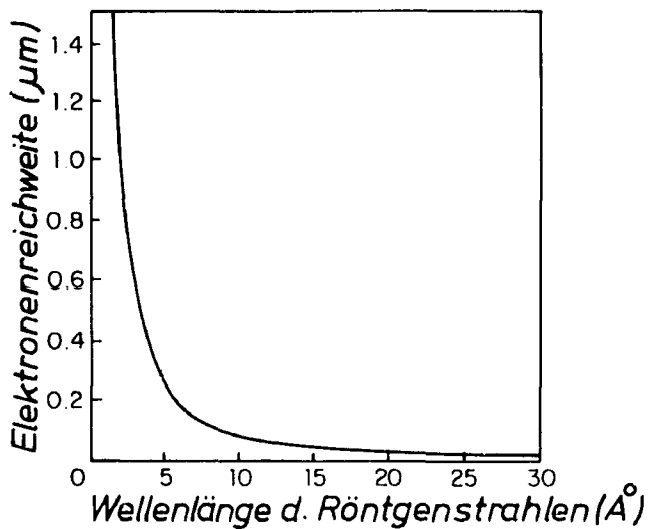
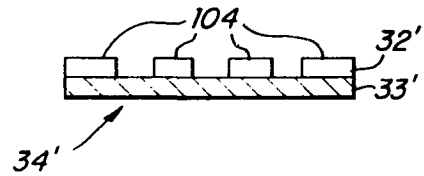


FIG. 4.

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur Herstellung einer maskierenden Schicht auf einem Träger mit Hilfe von weichen Röntgenstrahlen, die durch eine Maske hindurch eine für Röntgenstrahlen empfindliche, entwickelbare, auf dem Träger angeordnete Schicht belichten, bestehend aus einer Röntgenstrahlenquelle mit dem Durchmesser d und einem Abstand D von der Maske, wobei das Verhältnis D/d größer als fünf ist, sowie aus einer mit Abstand von der für weiche Röntgenstrahlen empfindlichen Schicht angeordneten Maske, die aus einer für Röntgenstrahlen überwiegend durchlässigen und aus einer für Röntgenstrahlen überwiegend absorbierenden Schicht, welche das Maskenmuster aufweist, besteht, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Mustern mit submikrometrischer Linienbreite in der Halbleitertechnik die Röntgenstrahlenquelle (10) zur Erzeugung von Röntgenstrahlen geeignet ist, die eine Wellenlänge aufweisen, welche zwischen dem Ultraviolett (100–1000 Å) und dem gewöhnlichen Röntgenstrahlen-Strahlungsband (0,5–2 Å) des elektromagnetischen Spektrums liegt, daß die durchlässige Schicht (28) der Maske (26) mindestens 5 µm und die absorbierende Schicht (30) der Maske (26) weniger als 0,5 µm dick ist, und daß der Träger (33) mit der für weiche Röntgenstrahlen empfindlichen Schicht (32) die Maske (26) in einem vorgegebenen Abstand (S) mittels einer Abstandsschicht (36) trägt, welche ihrerseits einen Teil der Maske (26) bildet.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Röntgenstrahlenquelle (10) mit einer Wellenlänge von 2 bis 20 Å einstrahlt.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Röntgenstrahlenquelle (10) eine aus Aluminium bestehende Antikathode (18) umfaßt.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die durchlässige Schicht (28) der Maske (26) aus einem solchen Material besteht, daß sie mindestens 25% der weichen Röntgenstrahlen durchläßt.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die durchlässige Schicht (28) der Maske (26) aus Silizium besteht.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die absorbierende Schicht (30) der Maske (26) aus einem solchen Material besteht, daß sie mindestens 60% der weichen Röntgenstrahlen absorbiert.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die absorbierende Schicht (30) der Maske (26) aus Gold besteht.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die für weiche Röntgenstrahlen empfindliche Schicht (32) aus Polymethylmetacrylat besteht.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Entwickler für die weiche Röntgenstrahlen empfindliche Schicht (32) aus 40% Methylisobutylketon und 60% Isopropylalkohol besteht.

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Herstellung einer maskierenden Schicht auf einem Träger mit Hilfe von weichen Röntgenstrahlen, die durch eine Maske hindurch eine für Röntgenstrahlen empfindliche, entwickelbare, auf dem Träger angeordnete Schicht belichten, bestehend aus einer Röntgenstrahlenquelle mit dem Durchmesser d und einem Abstand D von der Maske, wobei das Verhältnis D/d größer als fünf ist, sowie aus einer mit Abstand von der für weiche Röntgenstrahlen empfindlichen Schicht angeordneten Maske, die aus einer für Röntgenstrahlen überwiegend durchlässigen und einer für Röntgenstrahlen überwiegend absorbierenden Schicht, welche das Maskenmuster aufweist, besteht.

15 Eine derartige Vorrichtung ist aus der US-PS 23 82 674 bekannt.

Aus der DE-PS 11 92 749 ist es bei einer Aufdampfvorrichtung bekannt, daß die zu behandelnde Schicht die Maske in einem vorgegebenen Abstand mittels einer Abstandsschicht trägt, welche ihrerseits einen Teil der Maske bildet.

Ein konventionelles Druckmuster-Wiedergabeverfahren verwendet einen photolithographischen Prozeß, bei dem ultraviolettes Licht durch eine das Druckmuster enthaltende Maske zur Einwirkung auf einen lichtempfindlichen Film gebracht wird. Nach der Belichtung wird der Film einem Entwickler ausgesetzt, der entweder die belichteten oder die unbelichteten Flächen des Films entfernt, um das Masken-Muster oder sein Negativ wiederzugeben. Dieses Verfahren wurde bei der Herstellung von mikrominiaturisierten elektronischen Schaltungen und Bauteilen weitgehend angewandt, weil es billig, zuverlässig und für die Massenfertigung geeignet ist. Es arbeitete aber dort nicht befriedigend, wo die Breite des kleinsten diskreten Musterelements kleiner als etwa zwei Mikron ist. Das beruht darauf, daß eine innige Maske-Träger-Berührung erforderlich ist, um Beugungseffekte zu vermeiden. Eine solche Berührung ist schwer herbeizuführen und führt zu Beschädigungen sowohl der Maske als auch des Trägers. Unterhalb von 1 µm ist ein photolithographischer Kontaktdruck praktisch nicht durchführbar. Bemühungen, diese Beschränkung durch Verwendung von Licht kürzerer Wellenlänge zu überwinden, wurden nicht für praktisch durchführbar gehalten, weil Strahlung kürzerer Wellenlänge, das sog. Vakuum-Ultraviolett, sich nicht mit angemessener Intensität erzeugen läßt. Dieser offensichtliche Irrweg lenkte die Suche nach Vervielfältigungstechniken mit höherer Auflösung in andere Richtungen. So läßt sich z. B. eine Elektronen-Bildröhre zur berührungslosen Wiedergabe verwenden. Jedoch ist die Auflösungsverbesserung gegenüber der Photolithographie gering. Submikronische Auflösungs-Lithographie läßt sich leicht mit dem Abtast-Elektronenmikroskop erzielen, aber dieses Verfahren stellt kein Vervielfältigungsverfahren dar; die benötigte Ausrüstung ist kompliziert und kostspielig, und jedes Druckmuster muß getrennt für sich entsprechend den von einer äußeren automatischen Programmier Vorrichtung enthaltenen Befehlen abgetastet werden.

Bei der aus der US-PS 2 38 267 bekannten Vorrichtung wird ein Aufnahmematerial, das einen Träger und eine weichröntgenstrahlenempfindliche Schicht umfaßt, mit dem Bild des Musters exponiert, so daß ein Teil der empfindlichen Schicht entsprechend den absorbierenden Teilen der Maske der Strahlung weniger exponiert ist als die anderen Teile; dann wird die weichröntgenstrahlenempfindliche Schicht mit einem Entwickler zum

Entfernen der genannten Teile aus der empfindlichen Schicht behandelt. Ein derartiges Verfahren eignet sich nicht für die Herstellung von Mustern von submikrometrischer Linienbreite in der Halbleitertechnik, wo ein besonders feines Auflösungsvermögen erforderlich ist.

Aufgabe der Erfindung ist somit die Schaffung einer für die Herstellung von Halbleiterbauelementen und elektronischen Mikrominiaturstromkreisen sowie -bauelementen geeigneten verbesserten Muster-Vervielfältigungstechnik, die eine submikronische Auflösung ermöglicht, billig durchführbar, einfach, sehr genau und zuverlässig ist und einen ausreichenden Abstand zwischen der Maske und dem Aufzeichnungsmaterial zuläßt, um einen Verschleiß der Maske und Beschädigung des Aufnahmematerials zu verhüten.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß zur Herstellung von Mustern mit submikrometrischer Linienbreite in der Halbleitertechnik die Röntgenstrahlenquelle zur Erzeugung von Röntgenstrahlen geeignet ist, die eine Wellenlänge aufweisen, welche zwischen dem Ultraviolett (100–1000 Å) und dem gewöhnlichen Röntgenstrahlen-Strahlungsband (0,5–2 Å) des elektromagnetischen Spektrums liegt, daß die durchlässige Schicht der Maske mindestens 5 µm und die absorbierende Schicht der Maske weniger als 0,5 µm dick ist, und daß der Träger mit der für weiche Röntgenstrahlen empfindlichen Schicht die Maske in einem vorgegebenen Abstand mittels einer Abstandsschicht trägt, welche ihrerseits einen Teil der Maske bildet.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben. Es zeigt

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer mit weichen Röntgenstrahlen arbeitenden Vorrichtung zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und elektronischen Mikrominiaturstromkreisen sowie -bauelementen,

Fig. 2 einen vergrößert dargestellten Querschnitt eines Teils der Maske und des Wiedergabeteils nach Fig. 1,

Fig. 3 eine Gruppe charakteristischer Kurven der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge,

Fig. 4 eine charakteristische Kurve der Auger- und Photoelektronenreichweite in Abhängigkeit von der Wellenlänge,

Fig. 5 eine schematische Darstellung eines ersten Schritts bei dem Verfahren,

Fig. 6 eine schematische Darstellung ähnlich der in Fig. 5, die den Wiedergabeteil nach der Belichtung veranschaulicht, und

Fig. 7 eine schematische Darstellung ähnlich der in Fig. 5 und 6, die den Wiedergabeteil nach dem Entwickeln veranschaulicht.

Die Vorrichtung hat gemäß Fig. 1 eine Quelle 10 weicher Röntgenstrahlen mit einer Elektronenkanone 12 zur Erzeugung eines Elektronenstrahls 14, der auf einen Fleck 16 auf der Antikathode 18 auftrifft. Weiche Röntgenstrahlen 20, die von der Antikathode 18 ausgesandt werden, verlassen die Röhre 22 durch ein Fenster 24, das für sie durchlässig ist. Sie treffen auf die Maske 26, die eine durchlässige Schicht 28 umfaßt, welche eine zur Begrenzung des Maskenmusters dienende absorbierende Schicht 30 trägt. Das von den weichen Röntgenstrahlen erzeugte, von der Maske 26 geformte Bild wird auf die für weiche Röntgenstrahlen

empfindliche Schicht 32 projiziert, die von dem Träger 33 des Wiedergabeteils 34 getragen wird, welche letzterer die Maske 26 in einem Abstand mittels der Abstandsschicht 36 trägt, welche ihrerseits einen Teil der Maske 26 bildet. Um die Wirksamkeit der Vorrichtung zu erhöhen, kann das Fenster 24 entfernt werden, damit die Dämpfung der weichen Röntgenstrahlen 20 vermindert wird, dann muß aber eine Vakuumkammer 38 verwendet werden. Wenn die durchlässige Schicht 28 der Maske 26 sehr dünn ist, kann ein geringeres Vakuum auf der anderen Seite der Maske 26 angewandt werden, um ihre Wellung oder ihr Verwerfen zu verhindern.

Der Elektronenstrahl 14 bildet den Fleck 16, dessen Durchmesser d im typischen Fall eine Fläche von einem Quadratmillimeter bildet, was bei einer Elektronenstromdichte von annähernd 5 A/cm² bis 5 kV zu einem Strom von 50 mA führt. Unter diesen Bedingungen werden bei einer Aluminium-Antikathode und einem Abstand D von 25,4 mm zwischen dem Elektronenstrahl 14 und der Maske 26 etwa 10 min benötigt, um eine angemessene Belichtung einer für weiche Röntgenstrahlen empfindlichen, von einem Silizium-Träger 33 getragenen Schicht 32 aus Polymethylmethacrylat zu bewirken.

Die Maske 26 besteht aus einer 5 µm dicken durchlässigen Schicht 28 aus Silizium und einer 0,5 µm dicken absorbierenden Schicht 30 aus Gold. Eine Dicke von 5 µm der durchlässigen Schicht 28 wird deswegen gewählt, weil dies ein selbsttragendes Gebilde ergibt, und die 0,5 µm Dicke der absorbierenden Schicht 30 wird zur Erzielung des erforderlichen Kontrastes gewählt. Eine dickere absorbierende Schicht 30 könnte einen stärkeren Kontrast erbringen, jedoch könnte eine Schichtdicke, die erheblich größer ist als die Breite der Schlitze und Löcher in der Schicht, zu rauen, ungenau begrenzten Seitenwänden und entsprechend schlechter Wiedergabe führen. Es ist also eine Schicht, deren Dicke nicht größer ist als die Breite der kleinsten Löcher oder Schlitze, wünschenswert und sie läßt sich durch Elektronen-Lithographie erreichen.

Im typischen Fall kann das Fenster 24 aus einer 0,0254 mm dicken Berylliumfolie bestehen. Wenn das Fenster nicht benutzt wird, würde ein Vakuum von 10⁻⁹ ata in der Kammer 38 angemessen sein, jedoch kann ein zusätzliches Vakuum von 10⁻² ata auf der anderen Seite der Maske 26 erforderlich sein, um ihr Verwerfen oder Wellen zu verhüten.

Die Antikathode 18 kann aus Aluminium bestehen, um weiche Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge von 8,34 Å zu erzeugen. Abweichend können Antikathoden aus Kupfer, die weiche Röntgenstrahlen von 13,4 Å erzeugen, oder aus Molybdän, die weiche Röntgenstrahlen von 5,4 Å erzeugen, verwendet werden.

Ein wichtiger Vorteil der Benutzung weicher Röntgenstrahlen ist der, daß eine wesentliche Trennung zwischen der Maske und der für weiche Röntgenstrahlen empfindlichen Schicht zulässig wird. Bei den Wellenlängen weicher Röntgenstrahlen sind Beugungserscheinungen im allgemeinen vernachlässigbar. Eine Halbschattenverzerrung, wie in Fig. 2 ersichtlich, stellt einen bei der Anordnung der Maske 26 und des Wiedergabeteils 34 zu berücksichtigenden Faktor dar. Die Beziehungen zwischen dem Abstand D , dem Durchmesser d des Brennflecks 16, dem Spreizwinkel θ , der Spreizung δ und dem gegebenen Abstand S , der durch die Abstandsschicht 36 vorgesehen wird, läßt sich zu $\theta = d/D = \delta = Sd/D$ angeben. Das Unterschneiden

oder Spreizen δ läßt sich also durch Vergrößern von D vermindern, aber dies erhöht stark die Belichtungszeit, weil die Intensität der weichen Röntgenstrahlen sich umgekehrt mit dem Quadrat von D ändert.

Die mit diesem weiche Röntgenstrahlen anwenden- den Verfahren erzielbare Möglichkeit, die Maske 26 und die empfindliche Schicht 32 voneinander zu trennen, stellt einen bedeutenden Vorteil dar, weil sie Verschleiß an der Maske und Beschädigung des Trägers 33, die von dem früher verwendeten Kontaktverfahren herrühren, beseitigt; eine vergrößerte Lebensdauer der Maske wird hierdurch erreicht. Praktisch kann der gegebene Abstand S bis zum Zehnfachen der minimalen Strichstärke des Druckmusters betragen, ohne ein nennenswertes Unterschneiden in der empfindlichen Schicht 32 zu verursachen.

Alle bisherigen Bemühungen, die Tiefenschärfe-Begrenzung der konventionellen Photolithographie zu überwinden, richteten sich auf Projekte, die die Verwendung von Elektronen als belichtende Strahlung bedingten. Weiche Röntgenstrahlen, die bei der Vorrichtung nach der Erfindung die belichtende Strahlung bilden, liegen zwischen dem Ultraviolett- (10–1000 Å) und dem gewöhnlichen Röntgenstrahlen- (0,5–2 Å) Strahlungsband des elektromagnetischen Spektrums. Das gewöhnliche Röntgenstrahlenband ist während der letzten Jahrzehnte Gegenstand ausge- dehnter wissenschaftlicher Forschung und kommerzieller Anwendung gewesen. In ausgesprochenem Gegen- satz hierzu waren weiche Röntgenstrahlen, die von dem Austrittsfenster aller gewöhnlichen Röntgenröhren stark absorbiert werden, verhältnismäßig wenig Gegen- stand wissenschaftlicher Untersuchungen. Die Feststel- lung der Möglichkeit, weiche Röntgenstrahlen für die Vervielfältigung von Mustern mit submikronischen Strichstärken zu verwenden, schloß sich an die in den letzten Jahren erfolgte erfolgreiche Entwicklung der Dünnfilm-Niederschlagstechnik an. Die Entwicklung dieser Technik veranlaßte die Untersuchung des weiche Röntgenstrahlen benutzenden Lösungsweges für die Vervielfältigung und das Verlassen des Weges derjeni- gen, die eine Verbesserung der eingeführten, aber komplizierteren und kostspieligen obenerwähnten Elektronenprojektions-Technik erstrebten.

Die Änderungen des Absorptionskoeffizienten von Werkstoff zu Werkstoff im Bereich der weichen Röntgenstrahlen ist nicht groß. Es gibt jedoch Werkstoffe, die ausreichend als absorbierende und durchlässige Schichten für weiche Röntgenstrahlung unterscheidbar sind. Typische Absorptionscharakteristi- ken sind in Fig. 3 für den Bereich der weichen Röntgenstrahlen von zwei oder drei Angström bis zwanzig oder fünfundzwanzig Angström für durchlässige Schichten von 5 μm Dicke, wie z. B. Beryllium 50, Magnesium 52, Silizium 54 und Mylar 56, und für absorbierende Schichten von 0,5 μm Dicke, wie z. B. Kupfer 58, Silber 60, Gold 62 und Uran 64 dargestellt. Beryllium 50, Magnesium 52, Silizium 54 und Mylar 56 sind auf Teilen 66, 68, 70 und 72 ihrer entsprechenden Kurven ausreichend transparent, um diese Stoffe zu ausgezeichneten Beispielen für die Zusammensetzung der durchlässigen Schicht zu machen. Auch Kupfer 58,

Silber 60, Gold 62 und Uran 64 auf Teilen 74, 76, 78 und 80 ihrer entsprechenden Kurven nähern sich Absorp- tionsmaxima. Bei etwa 10–12 Å sind Kupfer, Gold Uran und Silber über 95% absorbierend, während Magnesium etwa 40% und Beryllium etwa 25 absorbierend sind und einen Kontrast von etwa 20 zu 1 ergeben, bei mehr als 60% Durchlässigkeit durch die durchlässige Schicht 28. Bei 8 Å sind Gold, Uran und Kupfer etwa 90% absorbierend und geben einen Kontrast von 10 zu 1, während Mylar und Silizium nur etwa 40% absorbieren. Platin und Iridium haben Charakteristiken, die nahezu mit denen für Gold übereinstimmen, abgesehen von einer geringen Ände- rung in der Lage der scharfen senkrechten Spitze bei 5,6 Å für Gold. In ähnlicher Weise dienen Aluminium und Polymerfilme als gute durchlässige Schichten.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung weicher Röntgenstrahlen ist der, daß die Reichweite der Auger- und Photoelektronen, die von den weichen Röntgen- strahlen in der empfindlichen Schicht 32 erzeugt werden, ganz kurz – 0,5 μm oder weniger wie aus Fig. 4 ersichtlich – ist. Da diese Elektronen zur Belichtung der empfindlichen Schicht 32 dienen, wird die Wirkung ihrer Reichweite auf die mit dem Verfahren erzielbare Auflösung durch die Verwendung weicher Röntgenstrahlen minimiert.

Beim Betrieb der Vorrichtung bestrahlt eine Quelle 10' (Fig. 5) weiche Röntgenstrahlen eine empfindliche Schicht 32' aus Polymethylmetacrylat durch eine Maske 26' mit einer 5 μm dicken durchlässigen Schicht 28' aus Silizium, die mit einer 0,5 μm dicken absorbierenden Schicht 30' aus Gold und einer Abstandsschicht 36' gemustert ist. Die empfindliche Schicht 32' wird von einem Träger 33', wie z. B. einer Siliziumfolie, getragen. Weiche Röntgenstrahlen 20' gehen durch Schlitze oder Löcher 100 in der absorbierenden Schicht 30' und treffen auf Teile 102 der empfindlichen Schicht 32', die dadurch belichtet wird, wie aus Fig. 6 ersichtlich. Die nicht getroffenen Teile 104 sind unbelichtet. Eine Energiedosis von etwa $5 \times 10^{+2}$ Joule/cm² genügt für die völlige Belichtung des Musters. Beim nächsten Schritt (Fig. 7), wenn das Wiedergabeteil 34' unter Verwendung einer Lösung von 40% Methylisobutylketon und 60% Isopropylalkohol entwickelt ist, sind die belichteten Teile 102 entfernt und hinterlassen eine genauso wie die Maske 26' gemusterte Oberfläche.

Wenn erst einmal ein Muster in dem Polymerfilm definiert ist, gibt es eine Anzahl von Verfahren, um ein Muster auf dem Träger zu erzeugen. Wenn ein Überzugsmuster aus einem dünnen Filmmaterial ge- wünscht wird, so kann es durch übliche Techniken in die Zwischenräume des Polymermusters aufgedampft wer- den, und das unerwünschte Material läßt sich durch Auflösen des Polymers entfernen, so daß ein dünner Film auf dem Träger in einem Muster erhalten wird, das das Negativ zu dem in dem Polymer erzeugten bildet. Abweichend kann dieses niedergeschlagene Material als eine Maske für die chemische oder Spritz-Ätzung einer Reliefstruktur auf dem Träger benutzt werden. Ebenso kann das gemusterte Polymer in ähnlicher Weise als chemische oder Spritz-Ätzmaske benutzt werden.

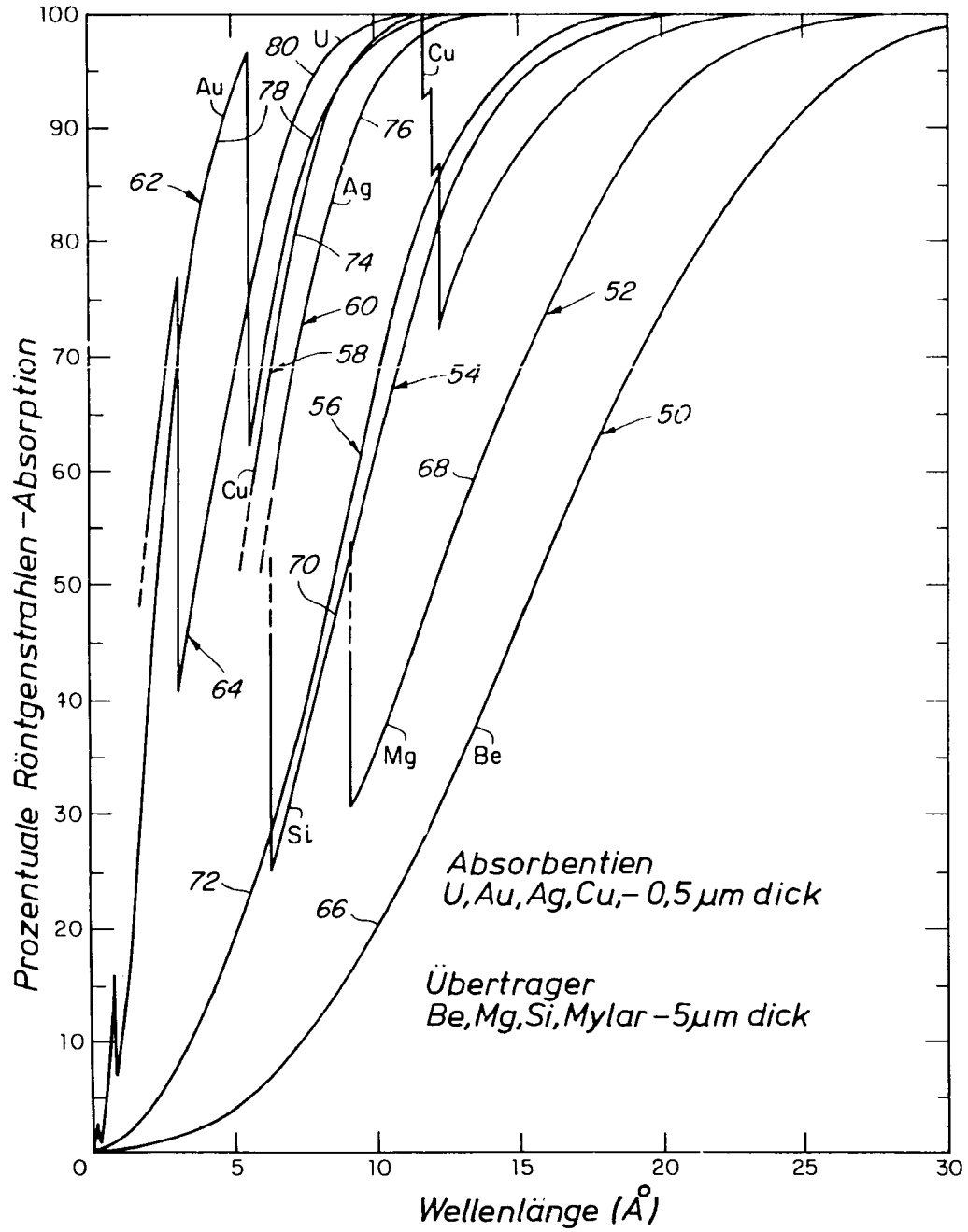


FIG. 3.