Министерство образования и науки Российской Федерации МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (государственный университет) ФАКУЛЬТЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ И КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ КАФЕДРА ФИЗИКИ И ТЕХНОЛОГИИ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

На правах рукописи УДК

ДВОЙНИШНИКОВ ДЕНИС АЛЕКСАНДРОВИЧ

ЭЛЕКТРОННАЯ ЛИТОГРАФИЯ СТРУКТУР С СУБ-100НМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Выпускная квалификационная работа бакалавра

Направление подготовки 010600 «Прикладные математика и физика»

Заведующий кафедрой

Научный руководитель

Студент

/ В.В. Аристов/

/А.И. Ильин/

/Д.А. Двойнишников/

г. Долгопрудный 2010

Оглавление.

Введение
1. Для чего нужна литография с высоким разрешением
2. Постановка задачи
Глава 1. Факторы, влияющие на разрешение литографии 5
1. Формирование пучка в электронном микроскопе5
2. Рассеяние электронов и эффекты близости9
3. Взаимодействие электронов с резистом. Модель непрерывных потерь 12
4. Проявление полимерных резистов. Основные законы проявления
5. Характеристики резиста18
Глава 2. Установка и методы выполнения эксперимента
1. Установка
2. Методы выполнения эксперимента
2.1. Определение толщины резиста на АСМ 21
2.2. Определение характеристик резиста
2.2.1
ствительность. Дозовый клин
2.2.2
од определения контрастности
2.3. Определение размеров пучка. Альфа – тест 26
2.4. Взрывная технология и резистивное маскирование
2.4.1Взр
ывная технология
2.4.2
нология резистивного маскирования
Глава 3. Электронная литография: взрывная технология и технология резистивного
маскирования
1. Способ контроля степени проявления структур
2. Литография суб-100нм разрешения с использованием технологии взрыва
3. Литография суб-100нм разрешения с технологией травления кислородной плазмой
через маску резиста
Выводы
Список литературы
Приложение

Введение

Миниатюризация элементов интегральных схем есть способ увеличения их производительности и эффективности. Поэтому существует потребность как в развитии наноструктурирования, так и создания специализированных структур на чипах с элементами, имеющими нанометровые размеры в таких областях как: оптоэлектроника, рентгеновская оптика, исследования в области физики низких температур и квантово-размерных эффектов, новых материалов, таких как двумерный графен и т.д.

Структурирование с помощью электронной литографии является самым удобным методом создания объектов ввиду своей гибкости и оперативности. В связи с этим задача развития методик получения суб-100нм разрешения в электронной литографии является актуальной.

Электронная литография основана на взаимодействии электронного пучка с резистом. Электронный резист – это нечувствительный к видимому и ультрафиолетовому излучению полимерный материал, который изменяет свои свойства при взаимодействии с электронами. Обладая запасом большой энергии, электроны разрывают химические связи в электронном резисте, в результате чего происходит его деструкция. Электронные резисты подразделяются на негативные и позитивные. У позитивного резиста увеличивается растворимость областей проэкспонированных электронных пучком, а значит, при проявлении именно с облученной области резист будет удаляться легче. Для негативного резиста – наоборот, растворимость экспонированной области негативного резиста понижается, а значит именно она остаётся на подложке после процесса проявления.

Постановка задачи

Разрешение электронной литографии определяется многими факторами, зависящими как от свойств используемых резиста и подложки, так и от возможностей литографа и опыта оператора. Так, размер пучка электронов, определяющий минимальный размер, который можно получить в резисте,

зависит от режима работы литографа и от точности фокусировки электронного пучка, которую выполняет оператор. Процессы экспонирования топологии рисунка, проявление и обработка после проявления также накладывают ограничения на разрешение. Дополнительные сложности возникают при получении разрешения меньше 200-300нм, т.к. исчезает возможность визуального контроля точности проявления в оптическом микроскопе.

Целью работы является исследование особенностей электронной литографии с суб-100нм разрешением на современном СЭМ EVO-50, оборудованном снабжённым программно-аппартным комплексом Nanomaker Для достижения цели необходимо решить комплекс взаимосвязанных задач:

- Выбрать позитивный резист на основе исследования его свойств,
- выбрать режим работы литографа,
- на примере основных технологических методик литографии, то есть технологии взрыва резиста и травления через маску резиста обосновать возможные пределы разрешения от выбранных условий.
- получить структуры с максимально возможным разрешением,
- сделать выводы.

Глава 1. Факторы влияющие на разрешение

1. Формирование пучка в электронном микроскопе

Электронно-оптическая система электронного микроскопа конструируется таким образом, чтобы получать минимально возможный размер пучка электронов, при этом учитывая максимально возможной ток [1, 2, 3]. На рис. 1.1 представлена общая схема электронного микроскопа [3].



Рис. 1.1. Общая схема сканирующего электронного микроскопа: 1 электронная пушка; 2 - камера электронной пушки; 3 - анод; 4 - вакуумная магистраль; 5 - юстировочные катушки; 6 - конденсорные линзы; 7 объектная линза; 8 - детектор упругоотражённых электронов; 9 - система позиционирования образцов; 10 - держатель образцов; 11 - основная вакуумная камера; 12 - сканирующие катушки; 13 - рентгеновский спектрометр.

Электронная пушка является стабильным источником электронов и используется для формирования электронного пучка. На рис. 1.2 представлена общая схема электронной пушки на вольфрамовом катоде.



Рис. 1.2. Схематическое изображение электронной пушки и траектории электронов в ней: 1-катод, 2-модулятор (цилиндр Венельта), 3 эквипотенциали, 4-анод, 5-сопротивление смещения, 6-источник высокого напряжения. α₀, d₀ – угол расхождения электронов и диаметр кроссовера

Катод, цилиндр Венельта и анод образуют трёхэлектродную пушку. В пространстве между цилиндром Венельта и анодом пучок сужается, образуя кроссовер.

Диаметр кроссовера определяется тепловым разбросом скоростей и фокусным расстоянием пушки

$$d_c \approx 2f \sqrt{\frac{kT_k}{eV_a}}$$
 (1)

Важной характеристикой электронной пушки является яркость. Она определяется как плотность тока в единице телесного угла.

$$\beta = \frac{\Delta I}{\Delta S \Delta \Omega} = \frac{j}{\pi \alpha^2} = const \quad (2)$$

Яркость остаётся постоянной для всех точек на оси электронно-оптической системы от катода до конечного пятна пучка независимо от диафрагм и электронных линз в электронной оптике. Теоретически достижимое значение яркости:

$$\beta_{max} \simeq \frac{j_c E}{\pi k T_c}$$
 (3)

На рис. 1.3 схематически представлена электронно-оптическая система, которая создает уменьшенное изображение кроссовера.



Рис. 1.3. Схематический ход лучей в электронно-оптической колонне типичного электронного микроскопа.

В случае идеальной оптической системы получение пучка минимального размера ограничивалось бы получением уменьшенного изображения кроссовера. Но, в реальных системах имеют место факторы, приводящие к уширениям минимального размера, такие как аберрации, астигматизм и дифракция. Сферические аберрации дают уширение

d_s = 0.5C_sα³, C_s – коэффициент сферической аберрации α – аппертурно ограниченный угол

Хроматические аберрации дают уширение $d_c = C_c \frac{\Delta E}{E} \alpha$, $C_c - \kappa o \Rightarrow \phi \phi$ ициент хроматичекой аберрации

Аксиальный астигматизм даёт уширение $d_A = \Delta f_A \alpha$, $\Delta f_A - pазность фокусных расстояний в$ меридианальной и сагитальной плоскостях

Дифракционное уширение равно $d_d = 0.6 \lambda / \alpha$



Diffraction error

Airy disc

Для устранения этих эффектов используются электронные линзы специальной конфигурации.

Формирование конечного пятна происходит последовательным уменьшением кроссовера в 2-3 электронных линзах.

$$d_0 = \frac{f_1 f_2 f_3}{L_1 L_2 L_3} d_c = m d_c \quad (4)$$

Эффективный диаметр конечного электронного пятна задаётся

$$d_p^2 = d_0^2 + d_d^2 + d_s^2 + d_c^2 \quad (5)$$

Слагаемыми ответственными за дифракцию и хроматическую аберрацию можно пренебречь ввиду их малости. Таким образом, решая задачу по

определению наилучшего соотношения размера конечного пучка элетронов к току, получается

$$\alpha_{opt} \sim (C_0/C_s)^{1/4}, \ d_{p,min} \sim (C_0^3 C_s)^{1/4}, \ I_{p,max} \sim \beta C_s^{-2/3} d_{p,min}^{8/3}.$$
(6)
Здесь $d_0 = \left(\frac{4I_p}{\pi^2 \beta}\right)^{1/2} \alpha_p^{-1} = C_0 \alpha_p^{-1}, \ j_p = \pi \beta \alpha_p^2, \ I_p = \frac{\pi d_0^2 j_p}{4}$

Таким образом, при неизменном токе

 $d_{p,min} \sim (eU)^{-3/8}$, в идеальной оптической системе $d_{p,min} \sim (eU)^{-1/2}$ (7)

2. Рассеяние электронов и эффекты близости.

Основной проблемой электронной литографии является эффект близости, который заключается в рассеянии электронов в резисте и подложке и экспонировании ими резиста. На рис. 1.4 представлены траектории рассеяния электронов в резиста на кремниевой подложке для энергий 10кВ и 20 кВ, полученные результат моделирования методом Монте-Карло в работе [4].



Рис. 1.4. Расчёт траекторий рассеяния электронов в пленке резиста на кремниевой подложке, выполненный методом Монте-Карло, для энергии электронов 10кВ (слева) и 20кВ (справа).

Как видно из рис. 1.4, область экспонирования обратно рассеянными электронами гораздо больше диаметра электронного луча и составляет микроны, зависит от ускоряющего напряжения и от типа подложки. Длина пробега при рассеянии пропорциональна Е^{1.7}, где Е- энергия электронов в падающем луче [5].

В зависимости от отсутствия или наличия ближайших соседей наблюдается соответственно внутренний или взаимный эффект близости [6]. Внутренний эффект близости, обусловленный обратным рассеянием электронов за

пределы непосредственно экспонированной области, приводит к тому, что уединенные мелкие элементы топологии проявляются гораздо медленнее, чем большие фигуры. Взаимный эффект близости заключается в экспонировании ближайшими соседями друг друга и пространства между ними. Неэкспонированные области между линиями засвечиваются обратно рассеянными электронами.

Для решения проблемы коррекции эффекта близости используются несколько способов. Наиболее распространенным способом является коррекция дозы экспонирования. Доза экспонирования каждого элемента структуры устанавливается с учетом влияния эффекта близости так, чтобы в результате проявления все элементы структуры проявились одновременно и с точными размерами. Один из эффективных способов расчета дозы экспонирования, для коррекции эффекта близости предложен в работе [7], он опирается на метод простых компенсаций изложенный в [8].

Эффект близости в электронной литографии количественно описывается функцией близости

$$I(\rho) = \frac{I_1(\rho) + \eta I_2(\rho)}{(1+\eta)} = \frac{1}{\pi(1+\eta)} \left[\frac{1}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{\rho^2}{\alpha^2}\right) + \frac{\eta}{\rho^2} \exp\left(-\frac{\rho^2}{\beta^2}\right) \right], \rho^2 = x^2 + y^2, (8)$$

Функция близости – это распределение энергии (дозы) экспонирования, поглощенной в резисте. Она является суммой двух гауссовых функций, описывающих вклады в поглощенную дозу первичных электронов $\frac{1}{\pi(1+\eta)}\frac{1}{\alpha^2}\exp\left(-\frac{\rho^2}{\alpha^2}\right)$ и обратно отражённых $\frac{1}{\pi(1+\eta)}\frac{\eta}{\rho^2}\exp\left(-\frac{\rho^2}{\beta^2}\right)$. Физический смысл параметров α , β , η следующий: α – размер первичного пучка с учетом рассеяния его в резисте при прямом прохождении, причём считается, что плотность электронов в пучке имеет гауссово распределение, и диаметр пучка ограничен областью, где плотность электронов в е раз меньше чем центре пучка; β – характерный размер области рассеяния электронов в материале подложки; η – интегральная характеристика вклада, который вносят обратно рассеянные электроны в суммарную дозу.

Энергия (доза) поглощенная резистом определяется как свертка дозы экспонирования и функции близости

$$\frac{D(x,y)}{D^{0}} = \int \frac{I(x-x',y-y')T(x',y')}{T^{0}} dx' dy' (9)$$

 D^0 , T^0 – чувствительности поглощения и экспонирования соответственно. Метод простых компенсаций реализуется следующим образом. Происходит разбиение структуры на области с постоянной дозой экспонирования. Затем методом итераций, используя вышеупомянутые формулы, рассчитывается средняя доза для каждой области с учётом дозы соседних областей. В электронной литографии экспонирование областей и линий производится по точкам. 'Попав' в некоторую точку, электронный луч задерживается в ней на рассчитанный интервал времени для сообщения резисту необходимой дозы. Потом он перемещается в следующую точку, и т.д. Временем перехода между точками можно пренебречь, так как оно много меньше времени, которое пучок затрачивает на точку. Интервал рассчитывается программой исходя из заданной дозы и шага между точками. Следовательно, фиксированная доза при экспонировании области означает, что в пределах этой области электронный зонд будет задерживаться в каждой точке на одинаковое время.

Чтобы коррекция была успешной важно знать параметры α, β, η. Существующая серия тестов позволяет достаточно точно определить эти параметры [9]. Из того, что было выше сказано об этих параметрах, становится очевидно, какие именно условия проведения экспонирования оказывают на них влияние: α - не зависит от материала подложки и определяется ускоряющим напряжением, толщиной резиста и качеством настройки фокуса микроскопа (опытом оператора); η – параметр, определяющийся материалом подложки, β – материалом подложки и ускоряющим напряжением.

Метод простых компенсаций позволяет точно скорректировать вклад обратно рассеянных электронов, однако, эффект первичного пучка не может

быть устранен полностью, а это означает, например, что невозможно создать два элемента, расстояние между которыми было бы меньше размера первичного пучка α. Таким образом, влияние первичного пучка может быть скорректировано только приблизительно.

3. Взаимодействие электронов с резистом

Поглощение излучения высоких энергий происходит в результате взаимодействия падающих лучей с электронами в атомах. Электроны теряют энергию под действием фотоэффекта путем возбуждения атомных электронов.

Электронный пучок, при плотностях тока используемых в современных установках (до 10 А/см² в электронной литографии, в СЭМ плотности тока существенно меньше), можно считать разреженным, т.е. электроны пучка не взаимодействуют между собой в процессе рассеяния в образце, поэтому рассеяние каждого электрона можно рассматривать по отдельности. При моделировании прохождения электрона через вещество также можно считать, что большую часть времени электрон свободно летит, скачкообразно изменяя направление полёта и/или энергию в процессе упругого или неупругого взаимодействия с атомами вещества. Вероятность рассеяния электрона в веществе описывается сечением рассеяния, которое вычисляется отдельно для каждого типа взаимодействия. Таким образом, материал образца, в котором рассматривается поведение электрона, представляется смесью составляющих его атомов. Такое приближение верно лишь для аморфных и (в некотором смысле) поликристаллических веществ, не позволяя рассматривать эффекты специфичные для рассеяния в кристаллических телах, например каналирование (изменение тормозной способности в зависимости от

направления движения электрона).

Существует несколько подходов к моделированию потерь энергии в процессе прохождения электронов сквозь вещество. Наиболее строгий подход к

проблеме взаимодействия электронов с мишенью заключается в использовании модели однократного рассеяния [1, 10,11], в сочетании с одной или несколькими из моделей торможения, учитывающей потери энергии первичных и вторичных частиц за счёт наиболее высокоэнергетических механизмов. В этой модели, в частности, вычисляют средний свободный пробег частицы между двумя столкновениями и используют далее выражения сечения рассеяния для розыгрыша угла отклонения в процессе взаимодействия. Число соударений, испытываемых электроном вдоль траектории в среднем более 10⁴, поэтому модельные расчёты методом Монте-Карло, основанные на учёте однократных процессов рассеяния требуют огромных затрат машинного времени. Метод непрерывных потерь (МНП) – одна из разновидностей метода однократного рассеяния наиболее часто применяемая и простая для реализации. В качестве шага алгоритма берётся расстояние между упругими соударениями. Считается, что между ними электрон равномерно теряет энергию, количество которой определяется тормозной способностью вещества.

Первое универсальное выражение для дифференциальных потерь энергии электронов было получено Бёте [1, 12, 13]:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2pe_e^4 NZ}{E} \ln(\frac{E}{2CZ}b)$$
(10)

Здесь E – энергия налетающего электрона, e_e - заряд электрона, Z – атомный номер, C – эффективная энергия ионизации. Для константы b предсказываются значения b = 1 в классической теории. Неупругие каналы рассеяния учитываются при помощи введения эффективной энергии ионизации C. Этот параметр был измерен экспериментально методами атомной физики. В качестве аналитической аппроксимации была предложена формула:

$$C(\Im_{\theta}) = Z \left(9.76 + 58.8Z^{-1.19}\right) (11)$$

Следовательно, область применимости формулы Бете лежит в области энергий частиц >> С (~400-800 эВ, в зависимости от материала образца). Закон Бете даёт хорошо согласующееся с экспериментом значение тормозной способности. Вычисляемые с его помощью потери энергии включают в себя все потери, в том числе и связанные с генерацией вторичных электронов.

Рассмотрим формулу Бёте (10) Пренебрегая изменением логарифма в толще резиста ввиду малости изменения энергии пучка при прохождении пленки резиста мало, получим:

 $\Delta E / h_0 \propto 1 / E = 1 / (eV)$

где h₀ – толщина резиста. Таким образом, энергия, воспринятая резистом, обратно пропорциональна ускоряющему напряжению. Соответственно чувствительность резиста S будет пропорциональна V (см. Гл. 1, п. 5).

 $S \propto V$

4. Проявление полимерных резистов. Основные законы проявления.

В основном, как позитивные, так и негативные электронные резисты являются полимерами. При взаимодействии полимерных резистов с электронным пучком у них может происходить структурирование или деструкция полимерной цепи, либо, как это происходит у большинства полимеров, оба процесса идут одновременно. В случае преобладания структурирования резист является негативным, а деструкции позитивным. Скорость проявления резиста зависит многих факторов, в том числе от условий сушки, концентрации, типа проявителя и его температуры [14]. Рассмотрим подробнее процесс проявления полимерного резиста [15]. В самом общем случае проявление описывается законом Фика для диффузии или законом Грюнера для растворения твердого вещества. На рисунке 1.5 дана картина распределения молекул полимера, растворяющегося без набухания (таким полимером, например, является ПММА). Растворение идет до тех пор, пока не насыщается слой жидкости, непосредственно примыкающий к полимеру. Растворенные молекулы полимера

диффундируют из насыщенного слоя в соседние слои с меньшей концентрацией. Таким образом, скорость растворения есть по сути дела скорость самой диффузии.

Коэффициент диффузии проявителя Q (около 10⁻⁶-10⁻⁸ см²/с) связан с вязкостью проявителя η соотношением Стокса - Эйнштейна.

$$Q = RT/\eta = RT/KM^{\alpha} \quad (12)$$

где КМ^а — зависимость вязкости (Марк-Хаувинк) от молекулярной массы (М). При изотропном растворении за 1 с молекула переместится в среднем на

$$\sqrt{Qt} = 10^{-3} cM \tag{13}$$

Энергия активации для диффузионно-контролируемого проявления имеет величину порядка 2-8 ккал/моль [16].

Если жидкий проявитель энергично перемешивается, то диффузия молекул от поверхности твердой фазы ускоряется, но тонкий градиентный слой толщиной 100-10 мкм при этом прочно держится у поверхности. Если Σ - толщина статического слоя (рис. 1.5), A_s - концентрация при насыщении и C - концентрация растворенного полимера, однородная из-за перемешивания, то закон Фика для растворения массы полимера dm за время dt с поверхности S имеет вид

$$dm = Q \frac{A_s - C}{\Sigma} SM dt \tag{14}$$

Толщина слоя Σ убывает с улучшением перемешивания, и общая скорость растворения от этого возрастает (рис. 1.5)



Рис.1.5. Градиент концентрации вблизи поверхности проявляемого резиста.

Прирост концентрации dC зависит от объема жидкости V и молекулярной массы полимера М

$$(dm/M)(1/V) = dC$$
(15)

Интегрирование уравнения (14) дает

...

`

$$\ln((A_s - C)/A_s) = -QSt/V\Sigma$$
(16)

что эквивалентно реакции первого порядка. Подстановка плотности р и толщины dz в выражение для массы dm или концентрации dC дает

экспоненциальную зависимость для скорости растворения

$$dz/dt = A_s M Q \rho Q \exp(-QSt/MV)$$
(17)

Закон Фика, предполагающий, что коэффициент диффузии Q проявителя не зависит от молекулярного веса полимера, не выполняется для многих стекловидных полимеров, в которых набухание препятствует растворению [17-20].

В общем случае из закона Фика видно, что скорость растворения полимера обратно пропорциональна его молекулярной массе [21,22]: В резистах наблюдаются два основных типа растворения: 1-й случай: растворение экспонированного и неэкспонированного резиста практически линейно, если поглощение света или другого вида энергии в пленке однородно по толщине (рис.1.6а). Это наблюдается в низкомолекулярном ПММА (M_n<10⁴). При ЭЛ-экспонировании поглощение энергии в тонких пленках (<300 нм) однородно, а в более толстых пленках возрастает с глубиной из-за большего вклада обратного рассеяния. Случай 1 относится к простому послойному растворению пленки.

2-й случай: растворение неэкспонированных участков резиста замедляется в меру длительности индукционного периода (рис.1.6б) [16,22]. Случай 2 учитывает проникновение проявителя в пустоты, но быстрого растворения не происходит из-за образования набухающего гель-слоя или поверхностной адсорбции продуктов растворения. Образование нескольких физических



Рис. 1.6. А) линейно растворяющийся полимер, В) нелинейно растворяющийся резист (индукционный эффект): А – неэкспонированный резист, Б – экспонированный резист с малой дозой, В – экспонированный резист с большой дозой

слоев при растворении поверхности полимера было промоделировано Юберейтером с сотрудниками [21]. Растворение может также сопровождаться шелушением или растрескиванием, ослабляющим внутренние напряжения при набухании [22]. Образование гель-слоя очень выгодно при наличии индукции, так как растворение неэкспонированного резиста задерживается на несколько минут, в течение которых изображение частично проявляется.

5. Характеристики резиста

Для успешного применения резистов на практике, необходимо знание нескольких параметров, называемых еще дозовыми характеристиками. Дозовыми характеристиками электронных резистов являются чувствительность и контрастность. Чувствительность позитивного резиста – это минимальная необходимая для проявления резиста до дна доза экспонирования [24]. Чувствительность позитивного резиста характеризует дозу, которую необходимо передать участку этого резиста для его полной проявки за приемлемое время (обычно 1-2 минуты). Чувствительность, как и дозу экспонирования электронного резиста обычно измеряют в Кл/см². Для определения чувствительности обычно используют тестовую структуру, состоящую из массива одинаковых элементов (например, квадратов) с различной дозой экспонирования. Задаётся определённый шаг дозы от одного элемента к следующему. После экспонирования и проявления тестовой структуры, для позитивного резиста ищут среди проявившихся до дна элементов, тот который был проэкспонирован с минимальной дозой. Эту дозу и принимают равной чувствительности позитивного резиста. В настоящей работе в качестве такой структуры выступает дозовый клин, доза экспонирования которого меняется слева на право в 10 раз. Другой важной характеристикой электронного резиста является контрастность. Она является характеристикой крутизны рельефа резиста после проявления. В литературе контрастность для позитивного резиста определяют несколькими способами [16,24]. В качестве контрастности для позитивного резиста, можно предложить использовать параметр растворимости. Действительно, обратная молекулярная масса полимерного

резиста линейно зависит от дозы экспонирования [15]. Таким образом,

можно записать, что

$$D \approx \frac{1}{M}$$
(18)

Скорость проявления линейно растворяющегося резиста может быть описана степенной зависимостью [16, 22, 23]:

$$v = aM^{-\gamma} \qquad (19)$$

Тогда используя формулы (18) и (19) можно получить зависимость скорости проявления резиста от дозы экспонирования.

$$v = v_0 \left(\frac{D}{D_0}\right)^{\gamma}, \qquad (20)$$

где v это скорость проявления области проэкспонированной с дозой D, а v_0 – скорость проявления области проэкспонированной с дозой D₀. параметр γ принимается за контрастность.

Глава 2. Установка для электронной литографии и методы выполнения эксперимента

1. Установка

Экспонирование осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO-50 (рис. 1.0), снабжённом программно-аппартным комплексом Nanomaker, который позволяет управлять микроскопом из собственной среды, что упрощает и делает очень точным совмещение маски



Рис. 1.0. Фотография электронного микроскопа, оборудованного программно-аппаратным комплексом Nanomaker.

2. Методы выполнения эксперимента

В качестве подложки использовалась полированная кремниевая пластина. Перед нанесением резиста подложки мыли с использование мокрой химии:

• в ацетоне либо диметиловом спирте. Для усиления эффекта отмывки очистку проводили в теплом растворителе в ультразвуковой ванне.

- если использовали ацетон, пластину промывали в дистиллированной воде
- На последнем этапе пластину мыли в в ИПС (изопропиловый спирт)

После анализа литературных данных был выбран позитивный резист с высоким молекулярным весом ПММА 950К 2% в растворе хлорбензола или анизола. Резист наносился на отмытую подложку с помощью центрифуги. После нанесения происходит сушка резиста. Для ПММА резиста отработанный процесс сушки – это нагрев пластины с резистом до 130-170 градусов с выдержкой в течение 10-15 минут. Этот процесс уменьшает остаточное содержание растворителя и снимает напряжения. Толщину резиста определяли по цвету при помощи экспериментально составленных таблиц или с использованием атомно-силового микроскопа.

После экспонирования резист проявлялся в растворе изопропилового спирта и воды в соотношении 8:1 согласно подобранной чувствительности. После проявления резист промывали в изопропиловом спирте. Для удаления остатков резиста применялось кратковременное травление плазмой при остаточном давлении атмосферного воздуха.

2.1. Определение толщины резиста с помощью АСМ

Для точного определения толщины резиста на 4 подложки был нанесен резист при разных частотах вращения центрифуги (3000rpm, 4000rpm, 5000rpm, 6000rpm). Экспонируемая структура представляла собой массив клеток с чередующимися экспонируемыми и не экспонируемыми областями как клетки шахматной доски с размером стороны клетки 10мкм. После коррекции была выполнена литография при увеличении 250, ускоряющем напряжении 25кB, токе пучка 50пA, чувствительностью 120 мкКл/см2. После проявления всех структур, было выяснено что структуры имеют практически одинаковую толщину 115нм (см. рис. 2.1, 2.2), а также практически отвесные

стенки между проявленными до дна и не проявленными участками, что говорит о высокой контрастности резиста.



Рис. 2.1: Обзорный вид (3D) клеток структур образцов подготовленных при 3000rpm(а) и 6000rpm(б).



Рис. 2.2: Поперечное сечение клеток структур на образцах подготовленных при 3000rpm(а) и 6000rpm(б).

2.2. Определение характеристик резиста

Чувствительность. Дозовый клин.

Чувствительность позитивного резиста – это минимальная доза, которую необходимо сообщить участку резиста, чтобы он полностью проявился до дна за приемлемое время (1-2 минуты). Для определения чувствительности использовалась структура «дозовый клин» (см. рис. 2.3), представляющая собой набор одинаковых прямоугольников, следующих друг за другом, со сторонами не менее 3-5мкм и с дозой равномерно уменьшающейся от одного края структуры к другому. Так для определения чувствительности резиста ПММА 950К 2% была изготовлена данная структура при ускоряющем напряжении 25кВ, токе пучка 50пА, увеличении 250, толщине резиста 115нм, дозе экспонирования 120мкКл/см2. В результате проявления за время меньшее 15 секунд граница полностью проявленной области соответствовала 90% дозе. Таким образом чувствительность равна порядка 140мкКл/см2. Также была проверена линейная зависимость чувствительности от ускоряющего напряжения. Для этого проведены литографии структур «дозовый клин» для плёнок резиста толщиной 115нм при ускоряющих напряжениях 15кВ, 20кВ, 25кВ, 30кВ и прочих равных условиях (увеличение 250, ток 50пА, доза экспонирования 120мкКл/см2). На рисунках 2.3, 2.4 представлен пример проявленных структур «дозовый клин». Также было проведено моделирование методом Монте-Карло средствами программы Nanomaker для ускоряющих напряжений 5кВ, 10кВ, 15кВ, 20кВ, 25кВ, 30кВ, 35кВ. На рисунке 2.5 представлены результаты эксперимента и моделирования.



Рис. 2.5. Зависимость чувствительности от ускоряющего напряжения. Кружки – результат моделирования. Кресты – результат эксперимента.

Из экспериментов видно, что зависимость чувствительности от ускоряющего напряжения действительно линейная и согласуется с теоретической оценкой (Гл.1, п.1, (7)). Поэтому при планировании литографии удобно пользоваться этой зависимостью при задании дозы экспонирования.

Следует отметить, что чувствительность резистов тоже зависит от параметров проявления. При повышении температуры, чувствительность увеличивается, поэтому необходимо при смене температуры проявления определить чувствительность резиста, чтобы не допустить перепроявления.

Метод определения контрастности

Контрастность является характеристикой крутизны рельефа резиста после проявления. Для позитивного резиста контрастность определили как параметр растворимости, а именно степень приведенной поглощенной дозы (20):

$$v = v_0 \left(\frac{D}{D_0}\right)^{\gamma}$$

Скорость проявления определяется как (h₀-h)/t, где h- остаточная толщина резиста, которую можно определить по таблице цветов для ПММА на кремниевой подложке. Однако этот способ не очень точный, и для его применения нужно наносить толстые пленки резиста. Если принять $v = h_0/t$, а $v_0 = h_0/t_0$, то получаем

Таким образом, проявляя структуру «дозовый клин» поэтапно с фиксированным шагом по времени и засекая степень проявления (отмечая по шкале «дозового клина» положение границы проявленной до дна зоны), был получен набор точек время – доза. Полученные точки нанесены на график в координатах с двойным логарифмическим масштабом. Проведена аппроксимирующая прямая с наклоном, характеризующим контрастность (см. рис. 2.6).



Рис. 2.6. Дозовая характеристика резиста ПММА 950К 2%. Контрастность равна 2.6.

В совокупности с данными полученными при исследовании структур в ACM (Гл. 2, п. 2.1), сделан вывод, что эти численные значения соответствуют резисту с высокой контрастностью.

2.3. Определение размеров пучка. Альфа-тест.

Так как размер пучка α определяет разрешение электронной литографии, необходимо получить пучок электронов минимального размера, что определяется возможностями электронного микроскопа и опытом оператора. Также необходимо знать параметры β (характерный размер области рассеяния, зависящий от ускоряющего напряжения и типа подложки) и η

(интегральный вклад обратно рассеянных электронов по отношению к первичным электронам). Для определения всех параметров существуют тестовые структуры, которые с хорошей точностью дают результат[8], однако, определив β и η однажды, их можно использовать для всех последующих литографий. Поэтому важно было определить α. Структура для определения эффективного размера пучка электронов называется α-тест. Она представляет собой массив прямоугольников, в котором по вертикали снизу вверх уменьшается доза, а по горизонтали слева направо увеличивается ширина прямоугольников (см. рис. 2.7). Каждая структура рассчитывается для конкретного эффективного размера пучка электронов, и при совпадении расчётного и реального размеров пучка прямоугольники в одном горизонтальном ряду проявляются одновременно (см. рис. 2.8).



Рис. 2.7. Структура «α-тест» результата.





Таким образом, при проявлении нижние ряды оказываются перепроявленными, а верхние – недопроявленными. Если предполагаемое α совпало с действительным, то граница будет горизонтальной. Если же

действительное α оказалось меньше, то граница будет повышаться слева на право, и наоборот. Отличие от корректировки обычной структуры заключается в том, что доза равна 100 % не на границе прямоугольника, а в его центре. Благодаря этому ряд, где в центре прямоугольников доза 100% проявится полностью на всей протяженности. Соответственно следующий ряд, экспонированный с меньшей дозой, будет недопроявленным. Для определения α используется каскад таких структур, рассчитанных для разных α в нужном диапазоне.

Тестовые структуры на для определения размера пучка электронов были изготовлены для ускоряющих напряжений 15кВ, 20кВ, 25кВ, 30кВ с использованием плёнки резиста ПММА 950К 2% толщиной 115нм. Литография проходила при увеличении 750, токе пучка 50пА, чувствительностями 90, 100, 120, 140мкКл/см2 соответственно. Они изготавливались по взрывной технологии, то есть после нанесения резиста, экспонирования, проявления были проведены чистка структуры плазменным травлением и напыление алюминия толщиной 50нм. После этого структуры были «взорваны» в растворителе (в качестве растворителя использовался ацетон).

В приложении 1 представлены снимки получившихся структур, сделанные в электронном микроскопе.

На рисунке 2.9а представлен график в координатах диаметр пучка/ускоряющее напряжение.

На рисунке 2.96 представлен тот же график, но в двойном логарифмическом масштабе и с приведёнными к единице переменными.



Рис. 2.9а. Зависимость размера электронного пучка от ускоряющего напряжения



Рис. 2.96. Зависимость размера электронного пучка от ускоряющего напряжения в двойном логарифмическом масштабе. 1- экспериментальный результат. 2-оценка 3/8. 3-оценка ¹/₂.

Таким образом, видно, что результат эксперимента не соотносится с оценочными зависимостями (Гл. 1, п. 1, (7)). Это связано с недостатком точек

и большой погрешностью альфа-теста, так как по нему можно определить лишь диапазон значений, в котором лежит размер пучка электронов, например наилучший результат для 30кВ – 20-25нм. Также это связано с шумами в электронном микроскопе и ошибками самого технологического процесса взрывной литографии. Однако, подтверждается, что эффективный размер пучка электронов обратно пропорционален с некоторой степенью ускоряющему напряжению, и с его ростом размер убывает.

2.4. Взрывная технология и резистивное маскирование

Взрывная технология

Взрывная технология предполагает следующие обработки после экспонирования и проявления:

- Чистка структуры кратковременным травлением плазмой при остаточном давлении атмосферного воздуха для удаления тонких недопроявленных плёнок резиста.
- Напыление металла (алюминий).
- Взрыв, то есть растворение оставшегося слоя резиста, а вместе с ним металлической плёнки на резисте.

Разрешение данной технологии в первую очередь определяется минимальной шириной проявленных до дна участков.

Минимальную ширину проявленного участка можно получить при точной коррекции эффектов близости с учётом ширины экспонирующего пучка электронов. Как известно, альфа-коррекция даёт большие ошибки при ширине структуры меньшей, чем 2-4 диаметра пучка электронов [6]. Так при минимальном размере пучка электронов 20-25нм минимальная ширина канала будет 40-50нм.

Для обобщения влияния эффектов проявления (при малых размерах структуры на проявление начинают сильно влиять поверхностное натяжение, вязкость проявителя) вводится понятие аспектного соотношения латерального размера проявляемого канала к толщине плёнки резиста. Поскольку в очень узкий канал затрудняется доступ проявителя, замедляется проявление. Таким образом, аспектное соотношение устанавливает пределы на взрывную литографию. Для резиста ПММА 950К 2% было выяснено, что при соотношении латеральный размер проявляемого канала к толщине плёнки резиста меньше, чем 1:3 структура не проявляется либо не взрывается.



Технология резистивного маскирования.

Травление резиста осуществлялось в ВУП-4 кислородной плазмой. При использовании резиста в качестве маски для изготовления структуры создавали топологию негативного изображения. Для успешно проявления, соотношение минимальных размеров проявляемых участков к толщине резиста было больше, чем 1:3. Также, для сохранения вертикального положения уединенной полосы, аспектное соотношение её ширины к толщине не превышало 1:3. Для повышения устойчивости полос выполняли структуру в виде сетки, где поперечные полосы служат для конструктивной жесткости.

После травления остатки резистивной маски смывали растворителем.

Глава 3. Электронная литография: взрывная технология и технология резистивного маскирования.

1. Способ контроля степени проявления структур

Поскольку получаемые структуры имеют латеральное разрешение меньшее, чем 1 микрометр, контролировать процесс проявления в оптический микроскоп становится невозможно. В связи с этим рассматривалось несколько вариантов контроля проявления:

- подбор времени проявления экспериментально.
- использование наряду с мелкими структурами несколько крупных отдельно стоящих элементов, которые можно различить в оптический микроскоп.
- использование «дозового клина» как вспомогательного средства контроля проявления.

При получении структур, для сравнения, использовали все варианты, но основной метод заключался в использовании «дозового клина». Предлагаемый «Дозовый клин» имел диапазон доз от 60-80%% до 120-140%%, где 100% считалось точкой полного проявления. В отдельных случаях производилась поправка к отметке в меньшую сторону. На рисунке 3.1 представлен пример дозового клина.



Рис. 3.1. «Дозовый клин» для контроля проявления. Слева пример структуры в графическом редакторе Nanomaker. Справа пример структуры после проявления (снимок цифровым фотоаппаратом).

2. Литография суб-100нм разрешения с использованием технологии взрыва

При создании структур, состоящих из отдельных полос (расстояние между полосами во много раз больше ширины полосы), по взрывной технологии было получено максимальное разрешение 40-60нм (см. рис 3.2).



Рис. 3.2. Снимок полоски альфа-теста, полученный в электронном микроскопе. Ширина полосы в редакторе 15нм, реальная ширина полосы 40-

50нм.

В массиве полос 2х2мкм (рис. 3.3), близко расположенных друг к другу, (ширина полос до 50нм с расстоянием между ними до 60нм) после взрыва получили полосы шириной 50нм через 50нм.



Рис. 3.3. Снимок структуры в электронном микроскопе, состоящей из нескольких полос с шириной 50нм и расстоянием между ними 50нм из пленки алюминия с толщиной 30нм.

Таким образом, разрешение электронной литографии с использованием технологии взрыва ограничено эффектами близости. Ошибками на этапах проявления. Также трудно получить структуру меньше чем 2 размера электронного пучка, так как не выполнима точная коррекция.

3. Литография суб-100нм разрешения с технологией травления кислородной плазмой через маску резиста

Для создания маски, была использована градиентная структура. Она представляет собой массив прямоугольников (квадратов) одинакового размера с расстоянием между ними, уменьшающимся в диапазоне значений с определённым шагом (см. рис. 3.4).



Рис. 3.4. Рисунок градиентной структуры, выполненный в редакторе Nanomaker.

При условиях эксперимента: ускоряющее напряжение 30кВ, ток пучка 50пА, эффективный размер пучка электронов 25нм, чувствительность резиста 140мкКл/см2, толщина резиста 115нм; градиентная структура представляла массив квадратов с стороной 200нм, интервалом, уменьшающимся от 80нм до 20нм с шагом 2нм. После проявления устойчивыми оказались полоски , соответствующие расстоянию 30нм между квадратами на графическом изображении градиентной структуры. На рисунках 3.5а и 3.5б представлены снимки градиентной структуры в электронном микроскопе.



Рис. 3.5а. Снимок изготовленной градиентной структуры (левый нижний край) в электронном микроскопе. Ширина первых полос резиста по вертикали слева и горизонтали снизу 80нм, расстояние между соседними

полосами 200нм.



Рис. 3.56. Снимок изготовленной градиентной структуры (правый верхний край) в электронном микроскопе. Ширина полосы резиста, соответствующей расстоянию 30нм между квадратами на графическом изображении градиентной структуры, равна 60нм.

Затем было нарисовано изображение маски, топология которой представляет массив квадратов со стороной 200нм и расстоянием 30нм между ними. Изготовленная маска представляет собой сетку, состоящую из полос резиста с шириной 40-50нм. Условия экспонирования: 30кВ, 50пА, 140мкКл/см2, 115нм. На рисунках 3.6 представлен снимок маски в электронном микроскопе.



Рис. 3.6. Снимок изготовленой маски, полученный в электронном микроскопе. Ширина полос резиста 40-50нм.

Для изготовления структур из ультратонких слоев графита (менее 10-20 монослоёв) были использованы полученные маски. Эксперимент проходил в 2 этапа. На первом этапе экспонировалась структура, состоящая из квадратов со стороной 1-3мкм, чтобы после проявления и травления увидеть результат в оптический микроскоп. На втором этапе экспонировалась структура, состоящая из полос шириной 80нм и интервалом 60нм. На рисунке 3.7 представлен результат.



Рис. 3.7. Снимок структуры из полосок на ультратонком слое графита, полученный в электронном микроскопе. Ширина полос 60нм, расстояние между ними 80нм.

Таким образом, с использованием технологии травления через маску резиста получена структура из массива чешуйки ультратонкого графита в виде полос шириной 60-50нм через 80нм..

Выводы

В ходе проделанной работы были исследованы возможности СЭМ EVO-50, оборудованного программо-аппаратным комплексом Nanomaker, на суб-100нм разрешение при толщине резиста ПММА 950К 2% 115нм. Определены чувствительность, контрастность резиста. Определен минимальный эффективный размер пучка электронов. Установлено, что на микроскопе EVO 50 минимальный размер пучка электронов получен при наибольшем ускоряющем напряжении 30кВ и равен 20-25нм.

Для проявления структур с характерным латеральным размером меньше 100нм, предложен и опробован способ контроля проявления по дозовому клину.

В результате исследования свойств резиста, использования оптимальных условий экспонирования, применения метода проявления по дозовому клину были получены

- Структуры из полос ультратонкого графита методом травления через маску резиста с разрешением 60нм
- структуры из плёнки алюминия толщиной 30нм по технологии взрыва с разрешением 60нм

Дальнейшее увеличение разрешения предполагает использование бо́льшего ускоряющего напряжения, резиста имеющего большую контрастность и меньшую толщину.

Литература:

- 1. L. Reimer. SEM. Physics of Image Formation and Microanalysis
- "Практическая растровая электронная микроскопия", под ред. Гоулдстейна Дж. и Яковца Х. М.: Мир, 1978
- А.В. Заблоцкий, А.С. Батурин, Е.А. Тишин, А.А. Чуприк.
 "Растровый электронный микроскоп: Лабораторная работа". М.: МФТИ, 2007. – 52 с.
- D. F. Kyser and N. S. Viswanathan. "Monte Carlo simulation of spatially distributed beams in electron-beam lithography," Journal of Vacuum Science & Technology B, vol. 12 №6, p. 1305-1308 (1975).
- P. M. Mankewich, L. D. Jackel, and R. E. Howard. "Measurements of electron range and scattering in high voltage e-beam lithography", Journal of Vacuum Science & Technology B, vol. 3 №3, p. 174-176 (1985).
- D. Chow, J. McDonald, D. King, W. Smith, K. Molnair, and A. Steckl. "An image processing approach to fast, efficient proximity correction for electron beam lithography", Journal of Vacuum Science & Technology B, vol. 1 №4, p. 1383-1390 (1983).
- V. V. Aristov, B. N. Gaifullin, A. A. Svintsov, S. I. Zaitsev, R. R. Jede and H.F. Raith. "Accuracy of proximity correction in electron lithography after development", Journal of Vacuum Science & Technology B, vol. 10 № 6, p. 2459-2467 (1992).
- V. V. Aristov, A. A. Svintsov and S. I. Zaitsev. "Guaranteed accuracy of the method of 'simple' compensation in electron lithography", Microelectronic Engineering, vol. 11 Issues 1-4, p. 641-644 (1990).
- S.V. Dubonos, B.N. Gaifulin, H.F. Raith, A.A. Svintsov, and S.I. Zaitsev, Microelectron. Eng. 21, 293 (1993)
- (3-1) Друкарёв Г.Ф. «Столкновение электронов с атомами и молекулами» 1978 М. «Наука»

- (3-18)D. C. Joy, "Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis", Oxford University Press, 1995.
- 12. (3-4) Бёте «Квантовая механика»
- 13. (3-5) Л.Д. Ландау Е.М. Лившиц «Теоретическия физика. Том III. Квантовая механика. Нерелятивистская теория» 1989 М. Наука.
- 14. C. A. Deckert and D. A. Peters. "Optimization of thin film wetting and adhesion behavior", Thin solid films, vol. 68 Issue 2, p. 417-420 (1980).
- У. Моро, "Микролитография. Принципы, методы, материалы"// «Мир», (1990).
- P. D. Blais. "Edge acuity and resolution in positive type photo-. resist systems"// Solid-state Technol., vol. 20, p. 76-79 (1977).
- 17. H. Frish. "Sorption and transport in glassy polymers-a review"// Polym. Eng. Sci., vol. 20 Issue 1, p. 2-13 (1980).
- S. Chen and J. Edin. "Fickian diffusion of alkanes through glassy polymers: Effects of temperature, diffusant size, and polymer structure"// Polym. Eng. Sci., vol. 20, p. 40-50 (1980).
- 19. G. Park. "Diffusion in Polymers"// edited by J. Crank and G. Park, Academic Press, New York, Chapter 5, p. 140-162 (1968).
- 20. L. Thomas and J. Windle. "A theory of case II diffusion"// Polymer, vol. 23 Issue 4, p. 529-542 (1982).
- 21. K. Ueberreiter. "Diffusion in Polymers"// edited by J. Crank and G. Park, "Academic Press", New York, , Chapter 5, p. 219-257 (1968).
- K. Ueberreiter and F. Asmussen. "Velocity of dissolution of polystyrene"// J. Pol. Sci., vol. 23 Issue 103, p. 75-81 (1957).
- 23. "Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication"// edited by <u>P. Rai-Choudhury</u>, SPIE, Chapter 2, (1997).

Приложение 1 *Снимки структур альфа-тестов.*



Рис. 1. Снимок альфа-теста, полученный в электронном микроскопе. Сверху общий вид структуры. Снизу изображения элементов, соответствующих переходу «фактический размер пучка меньше расчётного» к «больше расчётного». Условия эксперимента УН 15кВ, ток 50пА,толщина резиста 115нм, толщина напылённой плёнки алюминия 30нм.



Рис. 2. Снимок альфа-теста, полученный в электронном микроскопе. Сверху общий вид структуры. Снизу изображения элементов, соответствующих переходу «фактический размер пучка меньше расчётного» к «больше расчётного». Условия эксперимента УН 20кВ, ток 50пА,толщина резиста 115нм, толщина напылённой плёнки алюминия 30нм.



Рис. 3. Снимок альфа-теста, полученный в электронном микроскопе. Сверху общий вид структуры. Снизу изображения элементов, соответствующих переходу «фактический размер пучка меньше расчётного» к «больше расчётного». Условия эксперимента УН 25кВ, ток 50пА,толщина резиста 115нм, толщина напылённой плёнки алюминия 30нм.



Рис. 4. Снимок альфа-теста, полученный в электронном микроскопе. Сверху общий вид структуры. Снизу изображения элементов, соответствующих переходу «фактический размер пучка меньше расчётного» к «больше расчётного». Условия эксперимента УН 30кВ, ток 50пА,толщина резиста 115нм, толщина напылённой плёнки алюминия 30нм.