



Elektronová litografie

Teoretické základy a rezistový proces

František Matějka

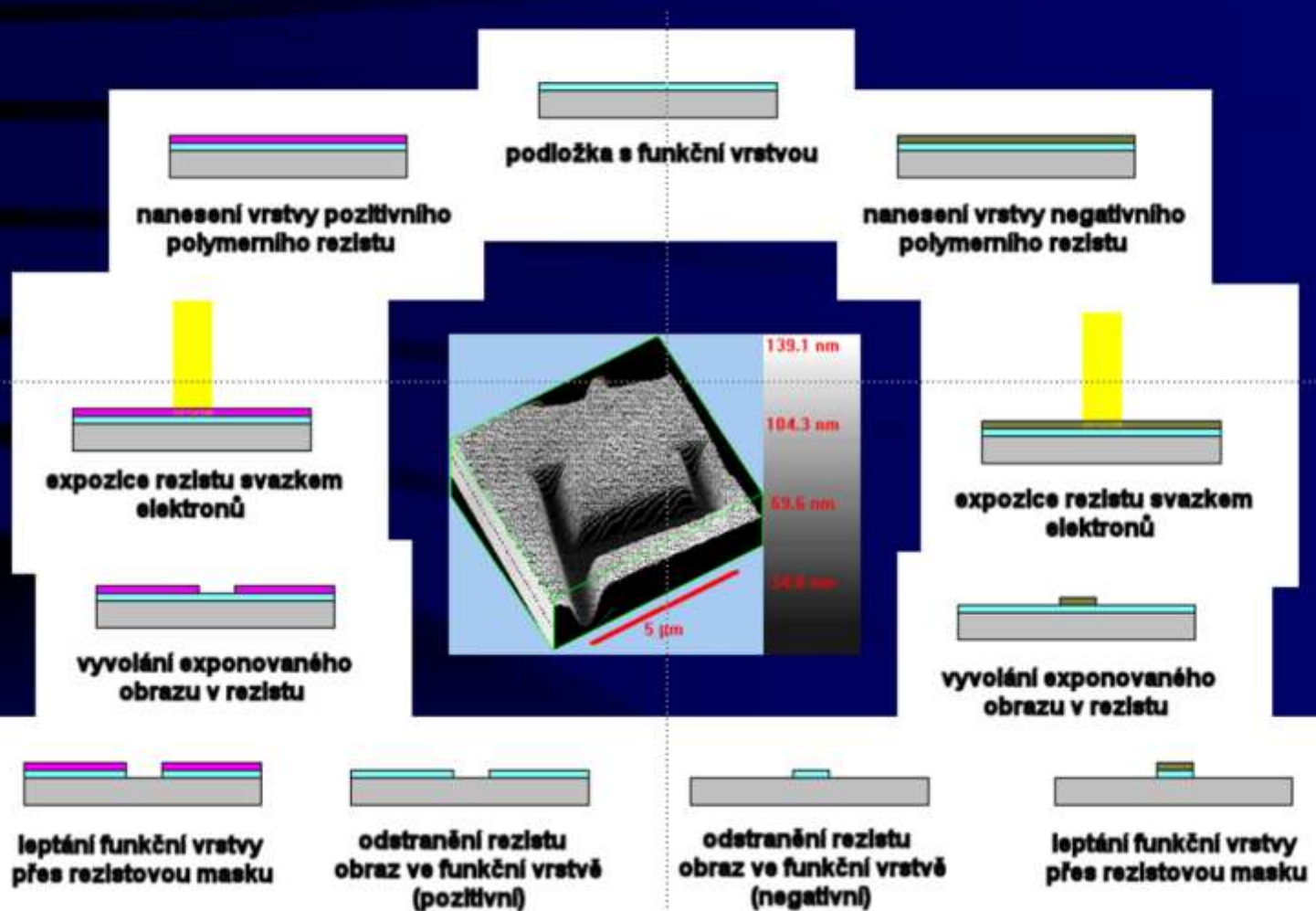


ÚPT AV ČR v.v.i. – Brno

Laboratoř elektronové litografie

Březen 2008

Obecný princip elektronové litografie



Teoretické základy

Z praktického hlediska nás při EBL zajímá tzv. dopředný rozptyl elektronů a s ním spojený laterální rozptyl elektronů. Zajímá nás také dolet elektronů při jejich dopředném rozptylu tj. když svazek elektronů dopadá kolmo na povrch vrstvy rezistu. Dopředný rozptyl je popisován hustotou absorbované energie E_a v dané látce jako funkce penetrační hloubky z . Dolet elektronů R_g (tzv. Grünův dolet) je popisován empirickým vztahem:

$$R_g = \frac{0,046 E_o^{1,75}}{s} \quad [\mu\text{m}]$$

kde je s - hustota materiálu v [g cm^{-3}] a E_o - primární energie elektronů v [keV].

Hustota absorbované energie E_a jako funkce penetrační hloubky z je popsána vztahem:

$$E_a = \frac{Q E_o}{e R_g} \lambda(f) \quad [\text{eV.cm}^{-3}]$$

kde je Q – dávka ozáření (expoziční dávka) [C.cm^2]

E_o – primární energie elektronů [eV]

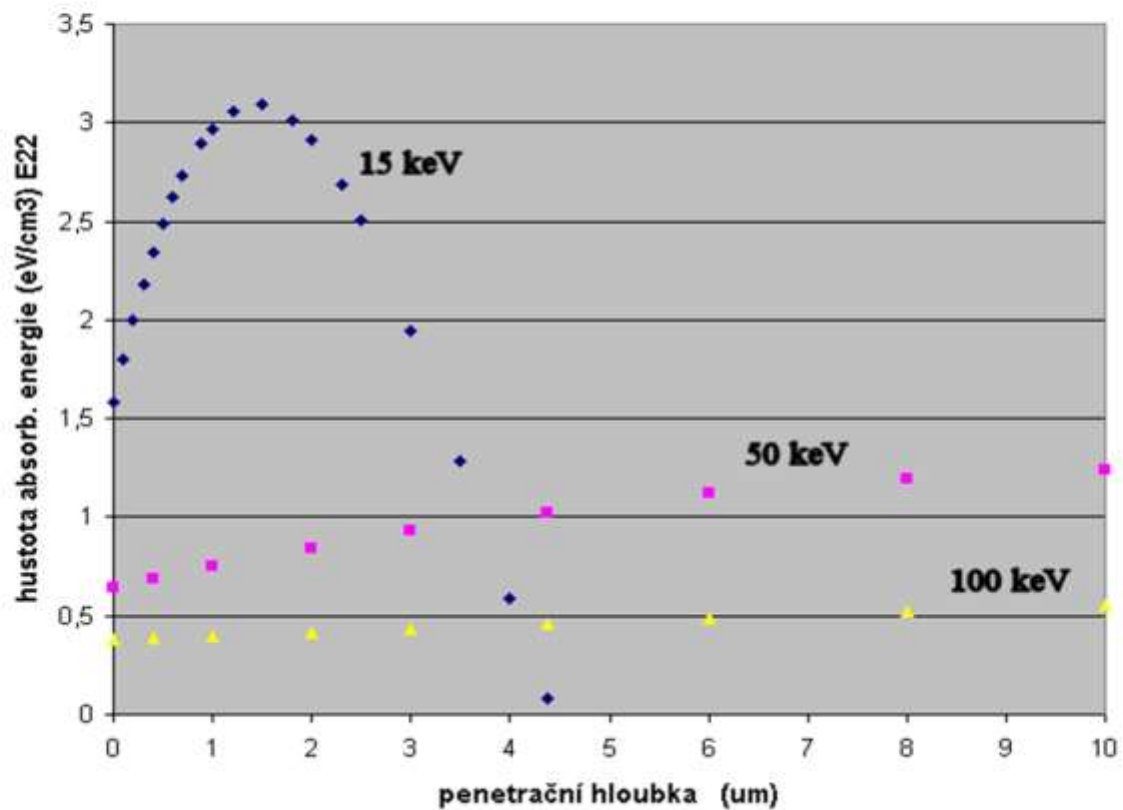
e – elementární náboj elektronu

R_g – dolet elektronů v dané látce [cm]

$\lambda(f)$ – funkce hloubka/dávka vyjádřená pomocí normalizovaného průřezu $f = z/R_g$ v polynomické formě:

$$\lambda(f) = 0,74 + 4,7f - 8,9f^2 + 3,5f^3$$

Hustota absorbované energie v PMMA vs penetrační hloubka ,
dávka 10uC/cm2



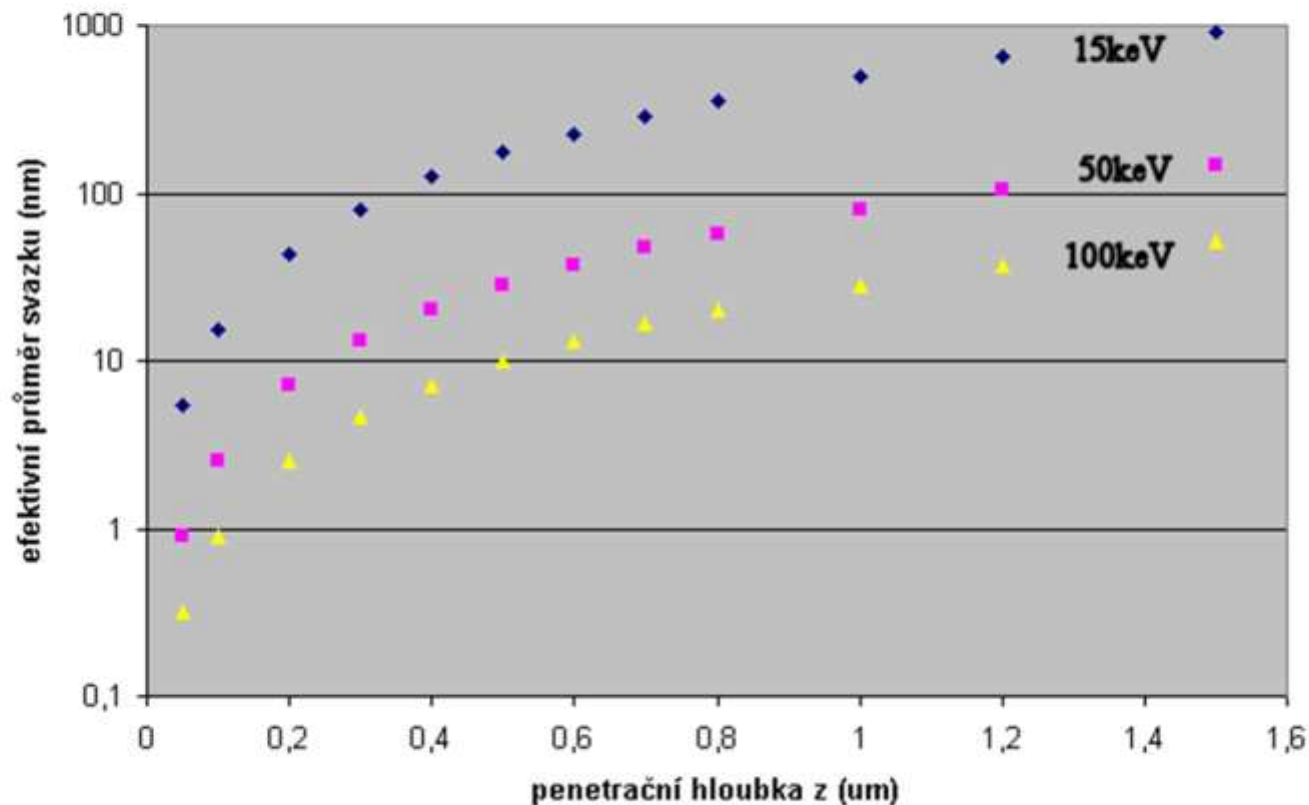
Laterální rozptyl

Na výsledné rozlišení elektronové litografie má pochopitelně vliv i laterální (boční) rozptyl elektronů v exponovaném rezistu. Matematicky přesný popis tohoto rozptylu při souběhu s dopředným rozptylem nebyl dosud podán. Výjimkou jsou metody Monte Carlo, pomocí kterých lze získat 3D modely doletu a drah rozptylu elektronů dané energie v materiálu daných vlastností. Pro litografický proces nemají takto pořízené 3D modely potřebnou vypovídající hodnotu. Laterální rozptyl elektronů má zřejmě Gaussovský charakter a lze jej popsat efektivním poloměrem svazku elektronů v dané penetrační hloubce, tj. veličinou σ , pro kterou je v monografii *P.Rai – Choudbury: Handbook of microlithography, micromachining and microfabrication, vol.1 microlithography* uváděn pro rozptyl v rezistu (PMMA) empirický vztah:

$$\sigma = 0,9 (z / E_0)^{1,5} \text{ [nm]}$$

kde je z – penetrační hloubka [nm] a E_0 – primární energie elektronů v [keV].

Laterální rozptyl vyjádřený efektivním průměrem svazku v závislosti na z a E_0



Tepelné jevy

Při kolizích elektronů s jádry atomů je předávána energie primárních elektronů materiálu terče, na který elektrony působí. Tento přenos energie je popisován vztahem:

$$E_t = E_o (1,02 + E_o / 10^6) / 475,7 a$$

kde je E_t – přenesená energie do terče [eV]

E_o – primární energie elektronů [eV]

a – protonové číslo terče

Výsledkem tohoto děje je vznik tepla a tedy i nárůst teploty terče. Protože při elektronové litografii je generování požadovaného obrazu v rezistu prováděno vždy časově omezeným ozařováním jednotlivých na sebe navazujících pixelů, může popisovaný jev při jistých nevhodných podmínkách způsobit technologicky nepřipustný nárůst teploty exponovaného rezistu a podložky. Těmito nevhodnými podmínkami jsou vysoká dávka ozařování, příliš krátký čas realizace dávky ozaření v daném pixelu, špatné tepelné materiálové vlastnosti podložky. Jinými slovy, pro daný rezist na dané podložce existuje mezní dávka ozáření, kterou nelze překročit, ale také mezní čas realizace jisté dávky. Uvolněné teplo musí být odvedeno a to tak, aby neovlivnilo následně exponovaný sousední pixel, nebo nedegradovalo tepelně rezist.

Polymerní elektronové rezisty

Výtěžek degradace polymerního rezistu popisuje veličina $G_{(s)}$ – *degradační účinnost*.
Její jednotkou je [počet případů / 100eV].

Výtěžek síťování polymerního rezistu popisuje veličina $G_{(s)}$ – *síťovací účinnost* a její jednotkou je také [počet případů / 100eV].

Obecně je známo, že řada vlastností organických polymerních látek souvisí s jejich molární hmotností, která je však v určitém rozsahu vždy dispersní. Pro popis daného polymeru z hlediska molární hmotností se užívají následující veličiny:

- M_w hmotnostně průměrná molární hmotnost
- M_n numericky průměrná molární hmotnost
- d dispersivita polymeru definovaná jako $d = M_w / M_n$ (u polymerů připravovaných běžnými metodami polymerace se hodnota d blíží číselně hodnotě 2).

Na molární hmotnosti polymeru je silně závislá i rychlost rozpouštění daného polymeru v daném rozpouštědle. Rychlost rozpouštění je úměrná výrazu $1 / M^\alpha$, ve kterém exponent α je pro dané rozpouštědlo konstanta.

Pozitivní rezisty

U pozitivních elektronových rezistů převažují vlivem ozáření energetickými elektrony degradační procesy a z makromolekul výchozího polymeru vznikají fragmenty s nižšími molárními hmotnostmi. Závislost střední molární hmotnosti těchto fragmentů na výchozí molární hmotnosti polymeru, na jeho degradační účinnosti $G_{(s)}$ a na hustotě absorbované energie E_a popisuje následující vztah:

$$M_f = \frac{M_n}{1 + [G_{(s)} \cdot M_n \cdot E_a / s \cdot N_a]}$$

kde je M_f – průměrná molární hmotnost fragmentů polymeru po ozáření elektrony

M_n – numericky průměrná molární hmotnost výchozího polymeru

$G_{(s)}$ – degradační účinnost polymeru

E_a – hustota absorbované energie

s – měrná hustota výchozího polymerního rezistu

N_a – Avogadrova konstanta.

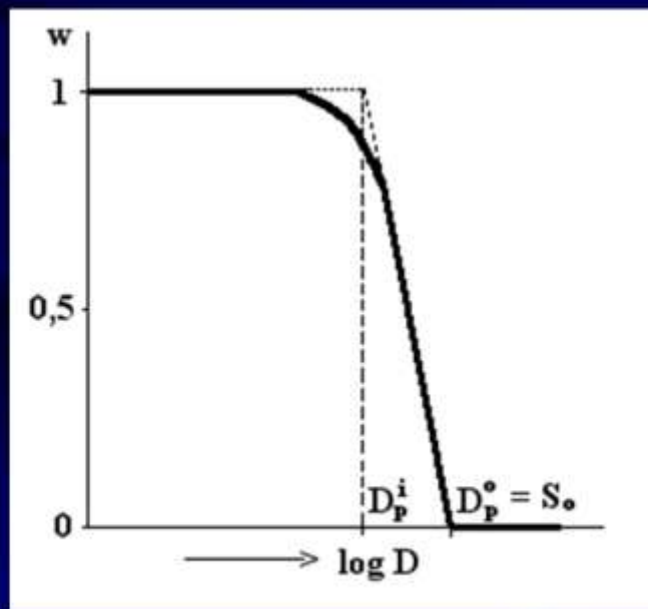
Křivka citlivosti pozitivního rezistu

S_0 – citlivost rezistu definovaná dávkou D_p^0 , při které právě dochází k rozpuštění celé výchozí tloušťky vrstvy rezistu ve vývojce v exponované velké ploše rezistu

D_p^i – extrapolovaná dávka z lineární části křivky pro relativní tloušťku $w = 1$

γ – kontrast rezistu definovaný absolutní hodnotou směrnice lineární části křivky citlivosti podle vztahu

$$\gamma = [\log (D_p^i / D_p^0)]^{-1}$$



Křivka citlivosti negativního rezistu

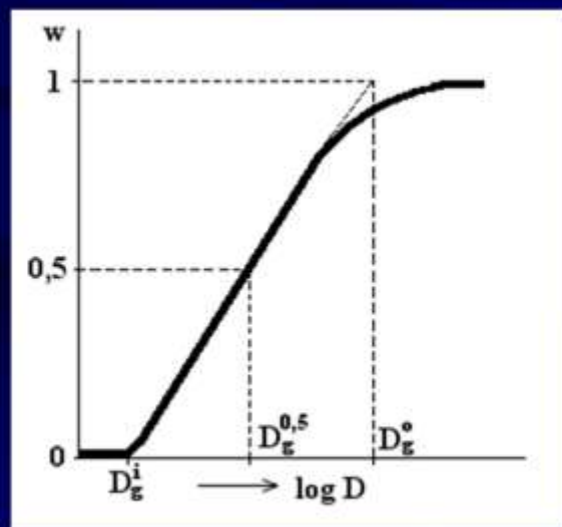
U negativních polymerních rezistů při jejich ozáření energetickými elektrony převažují síťovací procesy. Síťováním vzrůstá hmotnostně průměrná molární hmotnost M_w ozářených molekul polymeru až při vytvoření trojrozměrné sítě dosáhne nekonečné hodnoty. Dávka ozáření, při které vznikne trojrozměrná síť je označována jako bod gelace. Mezi M_w a síťovací účinností $G_{(x)}$ přibližně platí vztah:

$$M_w = K^* / Q \cdot G_{(x)}$$

Kde je K^* - konstanta, Q – dávka ozáření [$C \cdot cm^{-2}$].

Citlivost je obvykle definována pro 0,5 výchozí tloušťky rezistu.

$$\gamma = [\log (D_g^0 / D_g^{0,5})]^{-1}$$



Vyvolávání obrazu v rezistu PMMA

Pozitivní rezist PMMA je nejužívanějším rezistem v elektronové litografii a díky tomu je pro jeho vyvolávání v odborné i firemní literatuře popsána řada vývojek odlišného složení. Nejužívanějšími vývojkami pro PMMA jsou:

Methylisobuthylketon (MIBK) ve směsi s isopropylalkoholem (IPA) v různých poměrech. Ku příkladu výrobce rezistu NANO™ PMMA firma MICRO-CHEM (<http://www.microchem.com:80/products>) doporučuje pro tento rezist o molární hmotnost 950 000g/mol vývojky na bázi MIBK o následujícím složení a popisu vlastností:

MIBK – nízké rozlišení, velká citlivost (zřejmě $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pro 20–50keV)

1 : 1 MIBK : IPA – vysoké rozlišení, velká citlivost

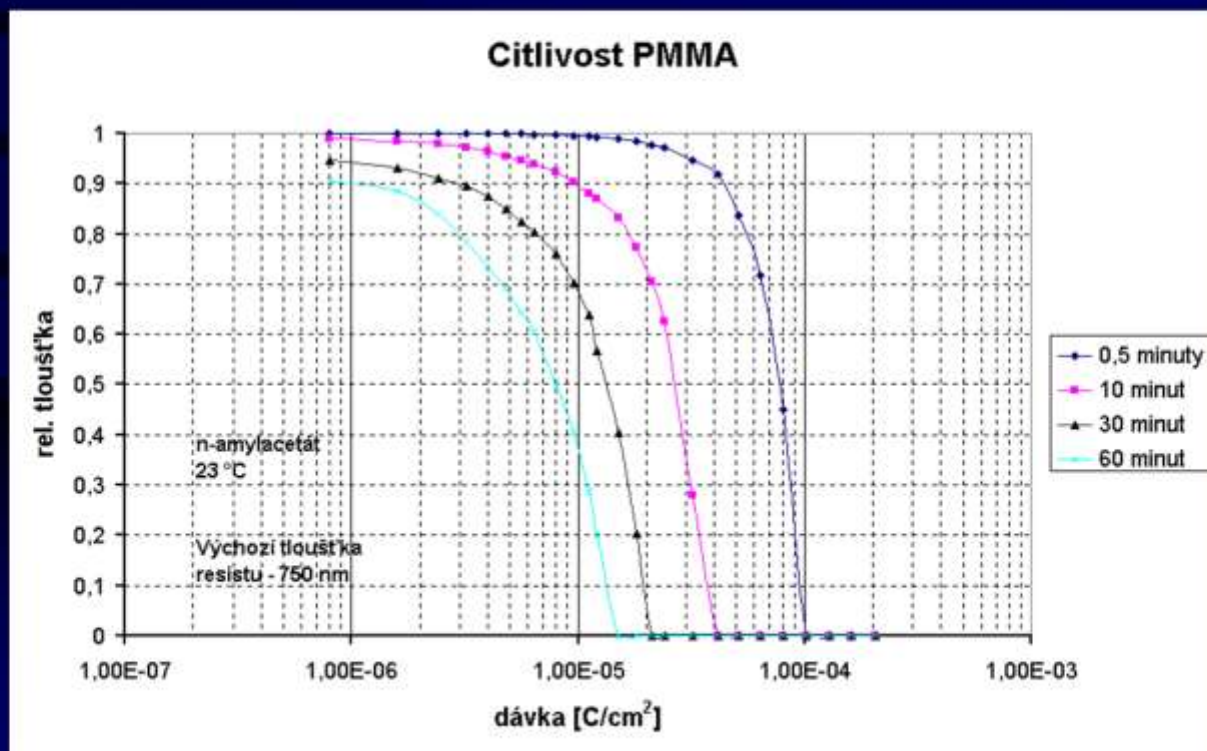
1 : 2 MIBK : IPA – vyšší rozlišení, střední citlivost

1 : 3 MIBK : IPA – velmi vysoké rozlišení, nízká citlivost (zřejmě $350\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pro 50keV – podle jiného pramene (*SPIE Handbook of Microlithography, Section 2.7 Resists*)).

IPA : H₂O 93 : 7 – velmi vysoké rozlišení, nízká citlivost, velmi vysoký kontrast. Podle dále citovaného zdroje je citlivost $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pro již uvedený rezist NANO 950k PMMA (viz <http://fy.chalmers.se/assp/sn1/pubic/resists>).

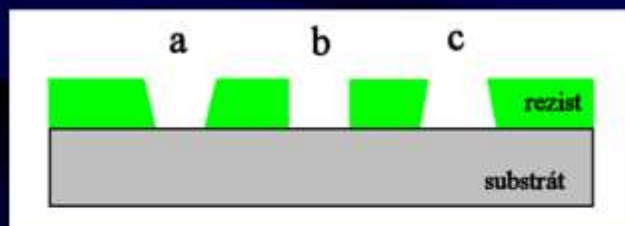
Chování soustavy rezist – vývojka

Chování soustavy rezist – vývojka závisí na složení vývojky, teplotě, době vyvolávání a také způsobu provedení vyvolávání (imerse, sprejování, míchání apod.). S dobou vyvolávání se zvyšuje citlivost rezistu, ale snižuje se jeho kontrast.



Pracovní křivka pro PMMA z rychlosti rozpouštění ve vývojce

Pro binární litografii (vyvolání celé tloušťky vrstvy rezistu) je velmi užitečné stanovení závislosti relativní rychlosti rozpouštění (poměr R/R_0) na logaritmu dávky ozáření. Veličina R_0 je při tom rychlost rozpouštění neexponovaného rezistu. Protože rozpouštění rezistu při vyvolávání je děj isotropní, snadno odvodíme z diskutované závislosti změnu tloušťky rezistu, změnu rozměru detailů vytvářené rezistové masky i výsledný tvar reliéfu v detailech pro zvolenou dobu vyvolávání.



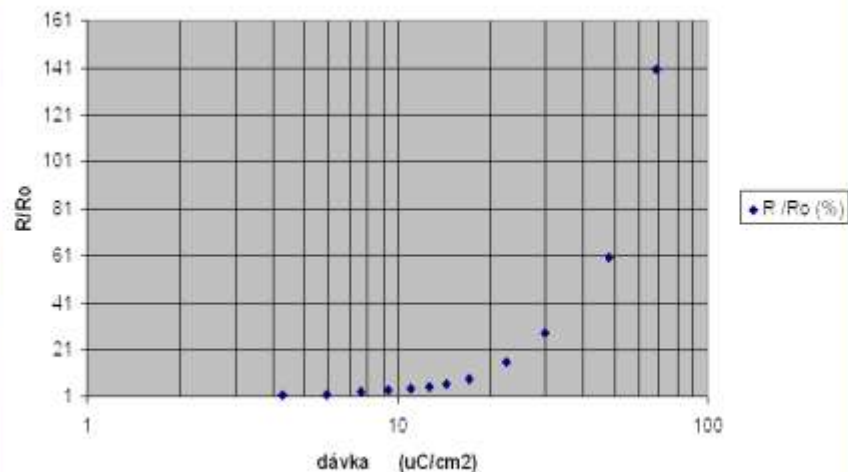
Tvary reliéfu v rezistu

a - malá dávka

b - optimální dávka

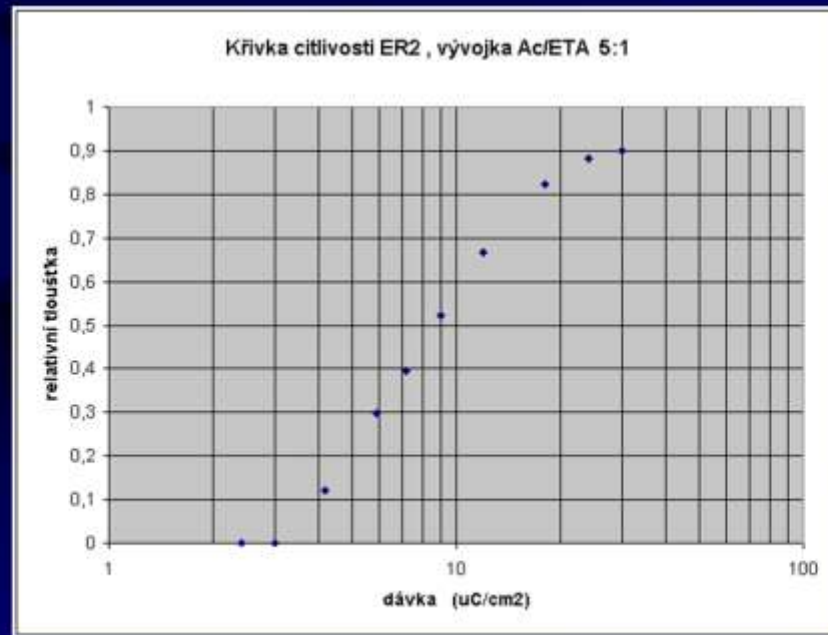
c - vysoká dávka

Poměrná rychlost rozpouštění PMMA2 vs. expoziční dávka. Vývojka nAAc, 23gradC, tloušťka PMMA 280nm, $R_0=1\text{nm}/\text{min}$



Vyvolávání negativních rezistů

U negativních polymerních rezistů jde při vyvolávání o rozpuštění neexponovaného polymeru ve vývojce a následné odstranění vzniklého roztoku ze substrátu. Problém při vyvolávání negativních rezistů je ale v botnání ozářením zesíťovaného polymeru ve vývojce, které může ve velké míře zhoršit (zvětšit) výsledné rozměry exponovaných mikrostruktur, zhoršit rozlišení zobrazování v rezistu. Složení vývojky proto musí být voleno s ohledem na nejmenší možné botnání ozářením zesíťovaného polymeru při co nejkratší době vyvolávání



Vliv rozptylových jevů – proximity efekt

Zatím nejvystižnějším modelem kvantifikace a charakteru proximity efektu je model využívající tzv. modulační přenosovou funkci (MTF – *Modulation Transfer Function* dle *Araldo van de Kraats, Raghunath Murali: Proximity Effect in E-beam Lithography*). Tuto funkci v normované formě lze získat Fourierovou transformací prostorového rozložení hustoty absorbované energie vyjádřené rovnicí:

$$M = \frac{1}{1 + \eta} \left[\exp\left(-\frac{\pi^2 \alpha^2}{p^2}\right) + \eta \exp\left(-\frac{\pi^2 \beta^2}{p^2}\right) \right]$$

Význam jednotlivých veličin ve výše uvedené rovnici (4.2) je následující:

α – je koeficient charakterizující laterální rozptyl elektronů při jejich dopředném rozptylu

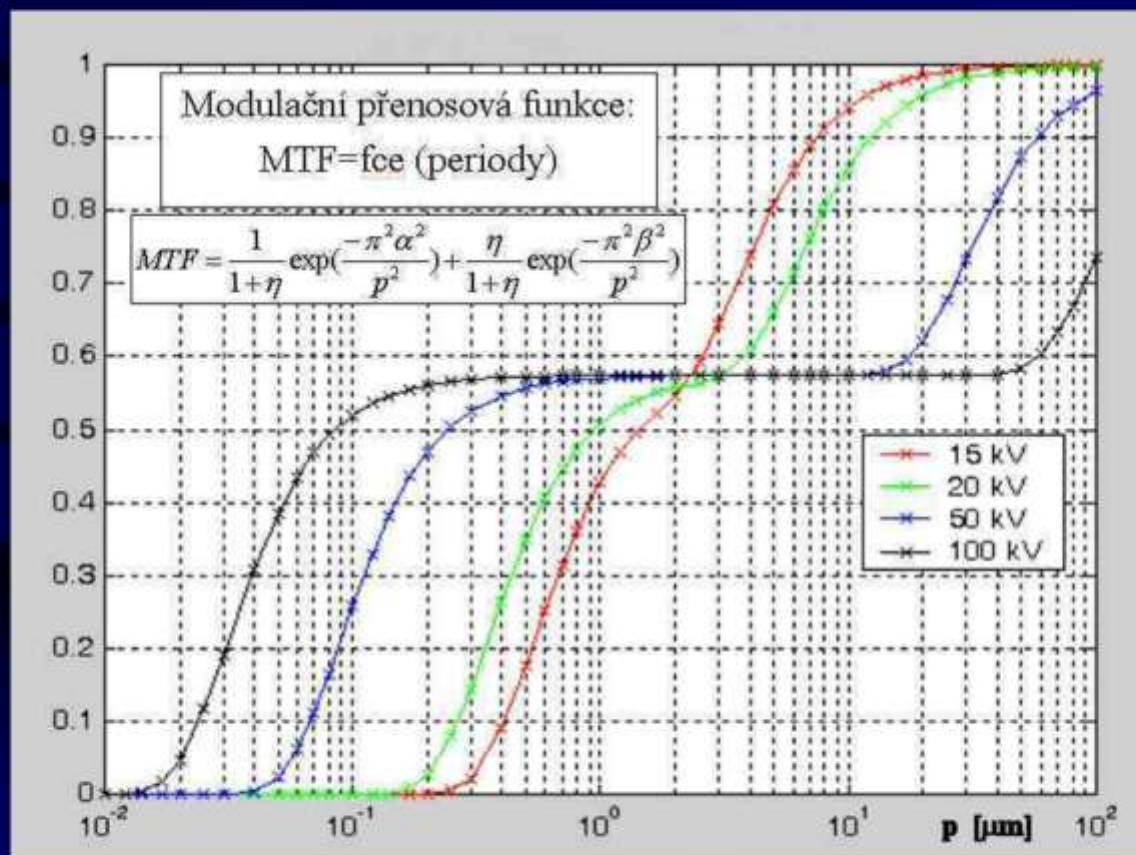
β – je koeficient charakterizující dolet zpětně odražených elektronů

η – je koeficient charakterizující poměr mezi energií zpětně odražených a primárních elektronů

p – je prostorová perioda blízkých expozic (perioda exponovaných pixelů, čar)

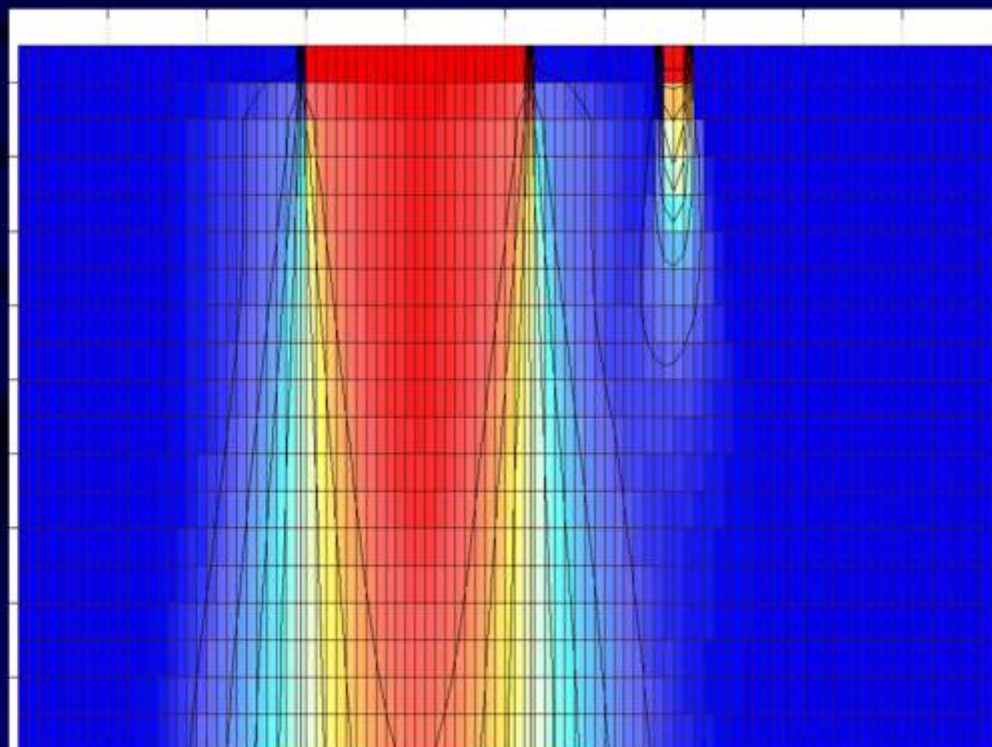
Koeficienty α , β a p mají rozměr [μm]. Jak již bylo popsáno dříve, rozptylové jevy závisí na energii primárních elektronů a proto i uvedené koeficienty α , β , závisí na primární energii elektronů.

Grafické vyjádření modulační přenosové funkce pro křemikovou podložku a rezist
PMMA tloušťky 500nm (výpočet Vl. Kolařík)



Ukázka použití MTF

Výsledek expozice velké a malé stopy (velké a malé plochy) v rezistu
(výpočet a simulace Vl.Kolařík)



Ovrstvování vzorků rezistem

Pro vytvoření tenké vrstvy rezistu na substrátech používáme techniku odstředivého liti (Spin Coating). Vztah mezi výslednou tloušťkou rezistu, koncentrací výchozího roztoku a frekvencí otáček při odstředování lze v prvním přiblížení vyjádřit rovnicí:

$$w = k_{\eta} (c^2 \omega^{-1/2})$$

kde je: w – výsledná tloušťka rezistu v [nm]

k_{η} - konstanta zahrnující viskózní vlastnosti roztoku a také parametry odstředivky (převážně souvisí s limitním viskózním číslem $[\eta]$ roztoku polymeru)

c – koncentrace roztoku v [%hm]

ω – frekvence otáček odstředování v [min^{-1}]

Při nízkých otáčkách odstředování (a také u vzorků malých rozměrů) může dojít k zvětšení tloušťky na okraji substrátu. Tento okrajový efekt lze matematicky popsat rovnicí:

$$\Delta w = (2\gamma / s \omega^2 r)^{1/2}$$

kde je: γ – povrchové napětí roztoku

s – hustota roztoku

ω – frekvence otáček odstředivky

r – poloměr substrátu

Pracovní křivky ovrstvování rezistu FEP



Teploty při zpracování rezistu

Nanesené vrstvy polymerních rezistů je nutné před expozicí elektronovým svazkem vytvrdit teplotním procesem. Převážně se užívají dva způsoby sušení vrstev (pre bake) a to tzv. způsob „hot plate“ (na vyhřáté podložce) a způsob v horkovzdušné sušárně. Teplota pro daný rezist a doba sušení jsou určeny výrobcem rezistu. V principu leží teploty sušení vrstev daného polymerního rezistu v intervalu nad bodem skelného přechodu T_g a pod bodem teplotní degradace daného polymeru T_c . Doba sušení závisí také na tloušťce zpracovávané vrstvy rezistu. Při způsobu „hot plate“ jsou doby sušení podstatně kratší. Také po vyvolávání rezistu je vhodné pro další operace vytvrdit vyniklou rezistovou masku teplotním cyklem (post bake, též hard bake). Použité teploty jsou pro tento případ vždy nižší oproti teplotám sušení naneseného rezistu

Příklad pro NANO PMMA dle MICRO-CHEM:

Pre bake – způsobem hot plate 180gradC 60 – 90sekund, nebo v sušárně 170gradC 30min

Post bake – způsobem hot plate 100gradC 60 – 90sekund, nebo v sušárně 95gradC 30min

Zvláštním případem jsou tzv. chemicky zesilující rezisty, u kterých je nutné pro dosažení vysoké citlivosti a vysokého kontrastu provést předepsaný teplotní cyklus také po expozici (post exposition baking). Na příklad pro rezist FEP-171 předepisuje výrobce FUJIFILM ARCH Co., Ltd teplotní cyklus při 110gradC po dobu 90s způsobem hot plate.

Odstraňování (stripování) vrstvy rezistu

Po provedeném procesu s využitím rezistové masky je obvykle žádoucí rezist z povrchu opracovaného substrátu odstarnit. Výrobci rezistů pro tento účel dodávají k rezistu i tzv. „remover“ – odstraňovače. Je to obvykle směs rozpouštědel přizpůsobená pro daný organický polymerní rezist. Tento mokrý způsob odstraňování rezistu se provádí ponorem do lázně odstraňovače, nebo sprejováním při umístění substrátu s rezistem na odstředivce (výhodnější způsob, proces se ukončí odstředováním).

Druhou možností je tzv. suchý způsob stripování rezistu působením plasmatu kyslíku. Suchý způsob stripování je zpravidla nutný u negativních elektronových rezistů, pokud nemáme přímo od výrobce příslušný „remover“.

Pro rezist PMMA jsou dobrými rozpouštědly např. aceton a chloroform a proto je lze použít jako odstraňovače vrstev tohoto rezistu.

Důležité upozornění! Při odstraňování rezistu jak mokrým, tak i suchým způsobem musí být použitý postup i použítá rozpouštědla voleny tak, aby celý proces stripování byl zcela inertní vůči materiálu substrátu i materiálů vrstev na substrátu.

Ukázky

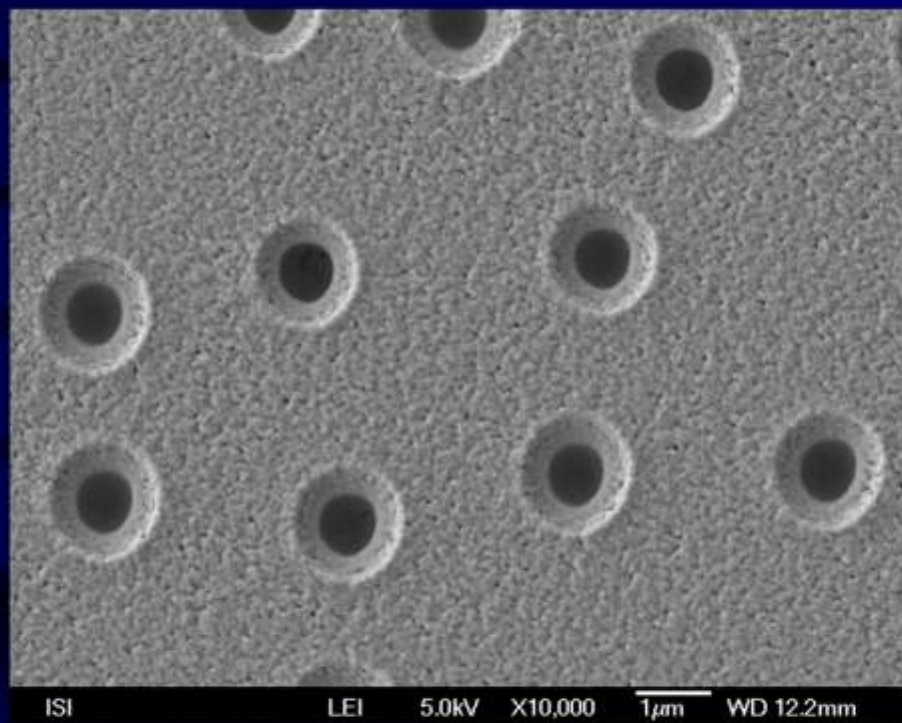


Mikrotext v rezistu PMMA na Si podložce.
Výška písmen dolní řádek $35\mu\text{m}$, střední řádek $17,5\mu\text{m}$ a horní řádek $7\mu\text{m}$.



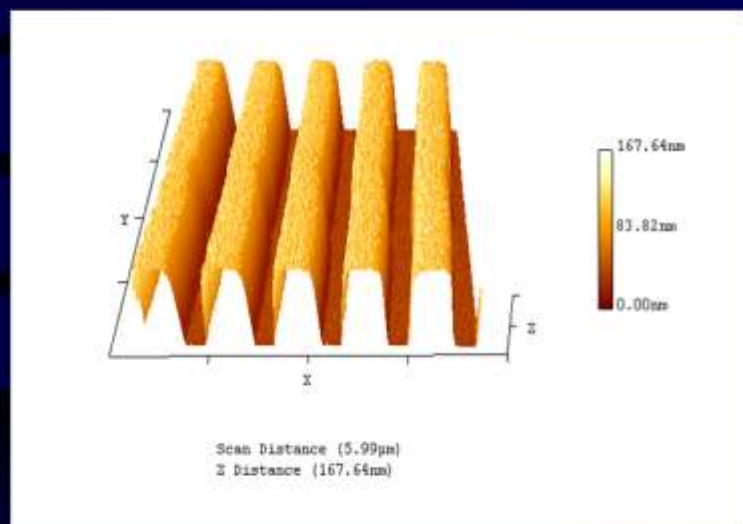
Vztažné značky pro fotolitografickou šablonu ve vrstvě rezistu PMMA na podložce sklo + vrstva Cr. Nejmenší detail $5 \times 5\mu\text{m}$

Ukázky

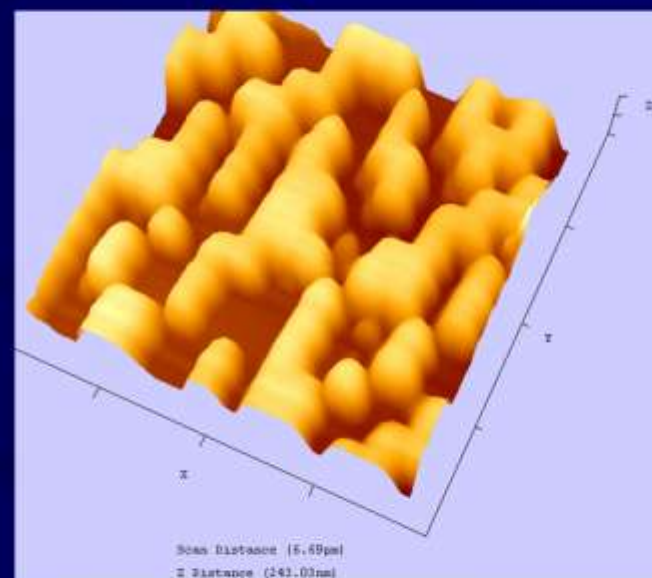


Mikro-jamky v rezistu PMMA. Vzorek pro pozorování v REM pokoven stříbrem.

Ukázky

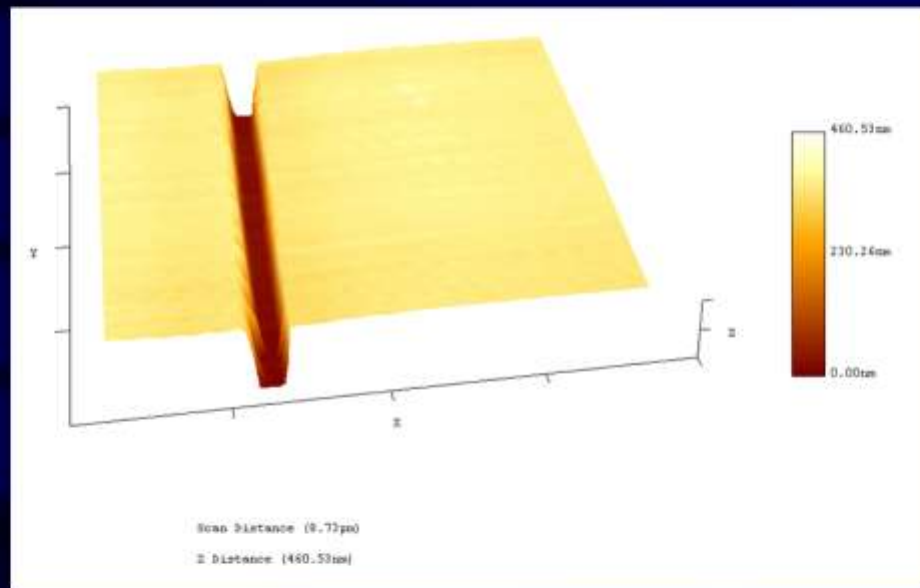


Difrakční mřížka v rezistu FEP – 171
Zobrazení z AFM



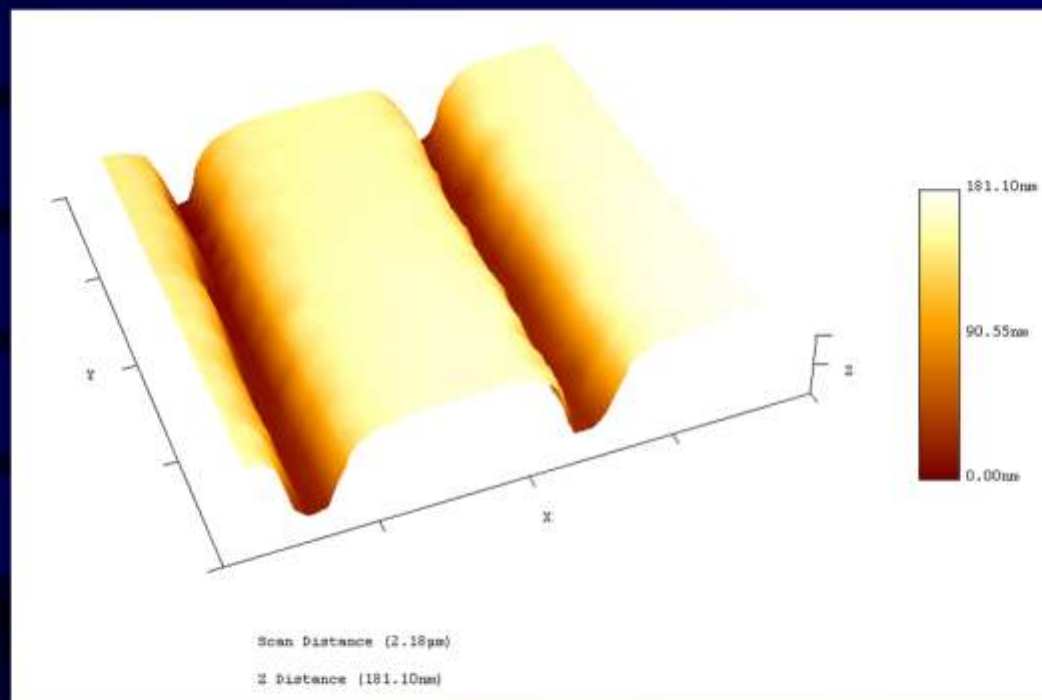
Struktura CGH (Computer Generated
Hologram) v rezistu PMMA.
Zobrazení z AFM.

Ukázky



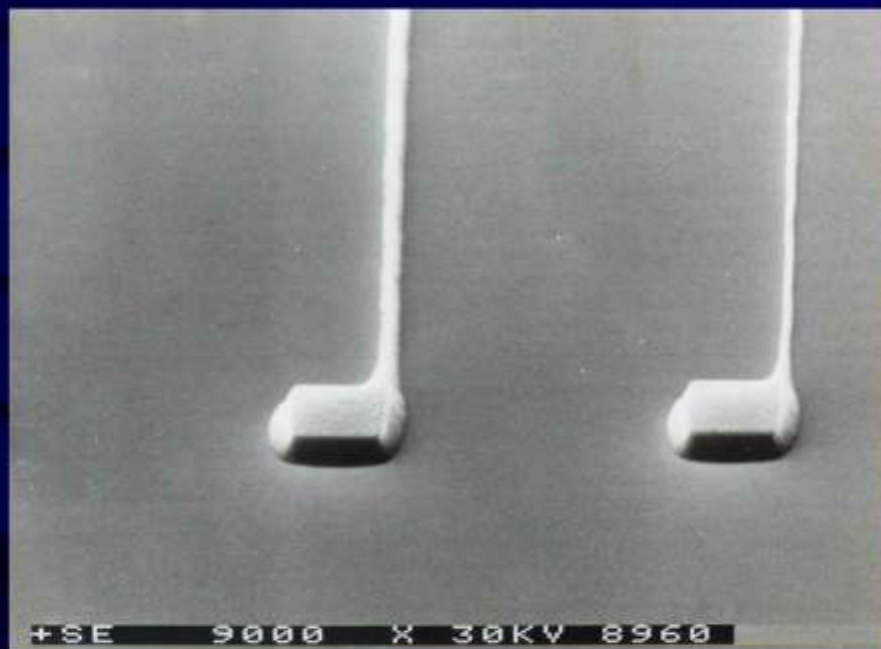
Samostatná čára šířky 400nm v rezistu PMMA vyvolaná vývojkou s velkým kontrastem.
Tloušťka rezistu 360nm. Zobrazení z AFM

Ukázky



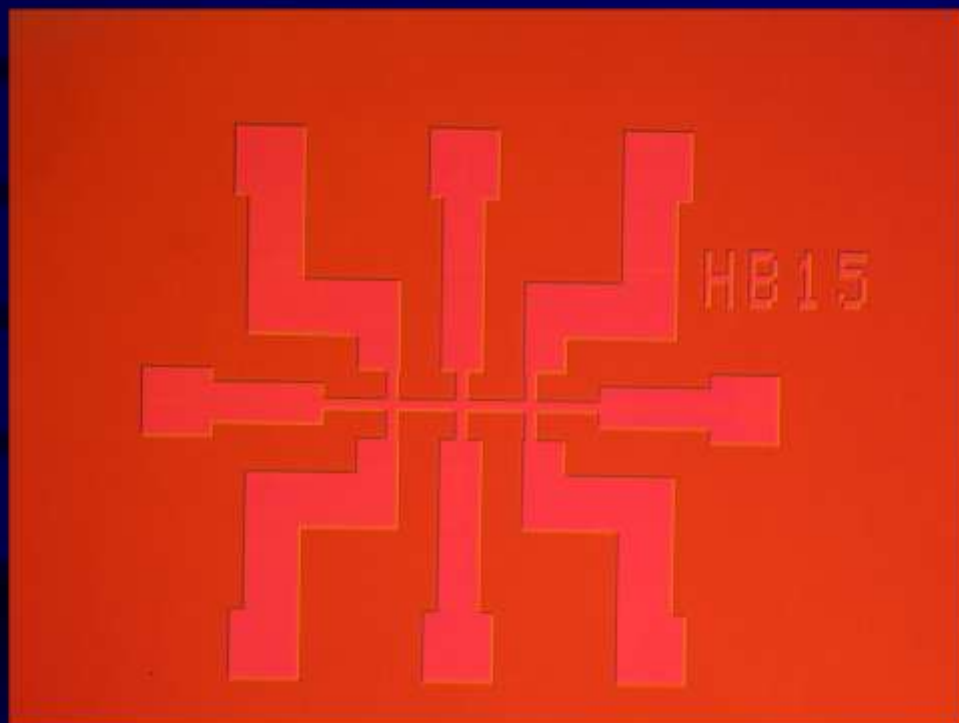
Samostatné čáry šírky 200nm v rezistu FEP-171. Expoziční dávka nebyla optimální – viz. tvar profilu reliéfu čar. Snímek z AFM.

Ukázky



Samostatné čáry 500nm a 360nm s ploškami $3 \times 3 \mu\text{m}$ vytvořené v negativním rezistu ER2.
Snímek z REM dokumentuje projev botnání negativního rezistu ve vývojce.

Ukázky



Rezistová maska z negativního elektronového rezistu na podložce sklo + vrstva Cr.
Nejmenší detail $9\mu\text{m}$ (čáry v textu).

Autory snímků v ukázkách jsou:

snímek z REM – Mgr. Jiřina Matějková

snímky z AFM – Mgr. Svatopluk Kokrhel, PhD. a Mgr. Michal Urbánek

Snímky z optického mikroskopu – autor

Kromě v textu uvedených odkazů na odborné publikace bylo dále čerpáno z monografií:

J. Králíček, A.V.Jelcov a kol.: Litografické techniky, SNTL Praha, 1988

B.Vollmert,: Základy makromolekulární chemie, ACADEMIA Praha 1970

W.M. Moreau,: Semiconductor Lithography, Plenum Press, New York 1988