

集成电路中的物理问题讲座

第九讲 光电子与俄歇电子在 X 射线光刻中的影响

顾柏春

(中国科学院半导体研究所)

自从 1972 年 Spears 与 Smith^[1] 首先发表了 X 射线光刻的论文以来,美、日、西德和法国等都将 X 射线光刻列入超大规模集成电路的光刻工艺之一。美国贝尔电话公司已将 X 射线光刻机用于中间性生产线,做出了 $0.30\mu\text{m}$ 的短沟道的 MOS 器件^[2]。

X 射线光刻受到重视的原因是: (1) 最高分辨率可以做到为 50Å ; (2) 光刻的质量较用其它光刻技术好,表现在光刻后光刻胶的剖面图形的高度与宽度之比可达 15:1。另外,对灰尘不敏感,因而超净级别可以低一些; (3) X 射线光刻用的掩膜寿命长,可与投影光刻掩膜寿命相比; (4) 每片硅片的成本较低。

X 射线光刻的原理如图 1 所示,当电子束轰击金属靶时,发射 X 射线。图中 δ 为半阴影, S 为硅片到掩膜之间间隙, d 为电子束束斑直径, D 为束斑至掩膜距离, W 为硅片直径, Δ 为几何畸变量。

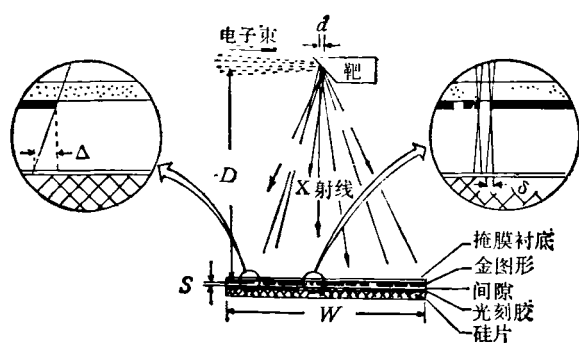


图 1 X 射线光刻原理图

若软 X 射线波长大于 1Å , 则康普顿散射引起的能量损失与光电效应吸收的能量相比, 小于 1%, 所以当它穿透所经过的物质时, 可仅考虑吸收。从图 1 中看出, X 射线光刻胶的图

形分辨率由半阴影 $\delta = S(d/D)$ 决定, 而套刻精度由几何畸变 $\Delta = S(W/2D)$ 决定。起初有人认为, X 射线光刻后的光刻胶的尺寸和几何位置完全是由 X 射线光子所在位置决定, 后来发现, 掩膜与硅衬底也有光电子和俄歇电子产生, 它们都对光刻胶图形发生影响^[3]。

一、X 射线光刻胶的曝光机理

当 X 射线光子打进 X 射线光刻胶中, 原子内壳层中的光电子和俄歇电子即随之打出^[4,5], 这两种电子以激发或电离邻近分子的方式把能量传递给光刻胶。光刻胶的高分子接受这种能量后发生断链或交联。若高分子发生交联, 由于分子量增加, 就难于溶解在显影剂中。原来未接受光子能量的高分子, 由于分子量低, 易溶解在显影剂中, 这就是负胶。反之, 若发生断链, 曝光区易溶于显影剂, 非曝光区不溶解于显影剂, 这就是正胶。综上所述, 使 X 射线光刻胶曝光的粒子归根结底是电子, 而是正胶或是负胶, 由光刻胶高分子本身的性质决定。

二、光电子与俄歇电子的行为^[6]

在 X 射线光刻中, 能量的传送是依靠光电子和俄歇电子。俄歇电子有一个以它们的原点为中心的球形分布, 即各向同性的分布形式, 如图 2(a) 所示。X 射线激发能量小于 10keV 的光电子却是以垂直于 X 射线入射方向, 在 X 射线偏振面内优先发射, 如图 2(b) 所示。这两种角分布形式, 在计算能量传递分布时是很重要的。

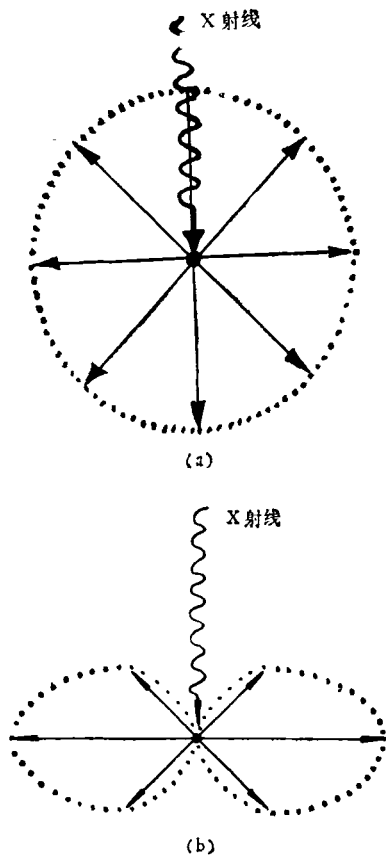


图2 角分布形式
(a) 俄歇电子 (b) 光电子

多数光电子和俄歇电子的能量如表1所示。

表1 X射线光刻胶和硅中光电子、俄歇电子的能量

X射线	Rh _L 波长 4.6 Å 能量 2.7keV		Al _K 波长 8.3 Å 能量 1.49keV	
	光电子	俄歇电子	光电子	俄歇电子
胶中最大能量 (keV)	O _K	2.17	0.96	0.52
	C _K	2.42	1.21	0.28
硅中最大能量 (keV)	Si _K	0.9	/	/
	Si _L	/	/	1.34

从表1中可以看出，光电子与入射的X射线能量有关，例如当 Al_K 线辐照的入射能量太小，对于硅，就打不出K层的光电子，多数光电子不再属于K系，而属于L系。俄歇电子与入射的能量无关，仅与材料的原子壳层能级有关。

三、X射线掩膜产生的光电子和俄歇电子对光刻胶图形的影响^[7]

1. 掩膜上用金制成的掩膜图形的影响

图3为金制掩膜图形上产生的光电子和俄歇电子，进入胶中最大深度的测量结果。从图中看出，最大穿透深度与X射线的波长有关。Rh_L 波长为 4.6 Å，电子的最大穿透深度可达 600 Å，而 C_K 波长为 44.8 Å，最大穿透深度小于 100 Å。显然，采用波长长一些，光电子和俄歇电子的影响就小。这里还要指出，最大穿透深度随波长变化，说明光电子贡献占优势，但是不能说，俄歇电子不起作用。

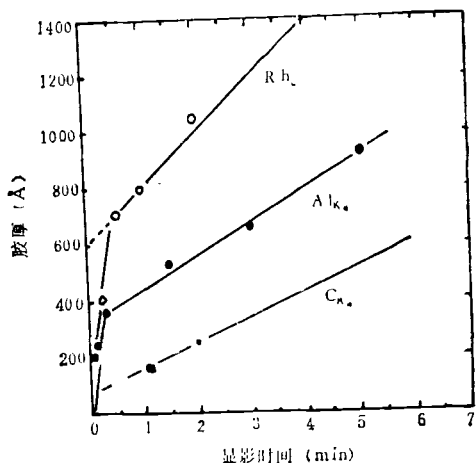


图3 曝光胶的显影深度与显影时间的关系
纵轴上截距近似地表示这些电子进入胶中的深度^[3]

掩膜上金层产生的这两种电子对光刻胶图形的影响^[7]，还可从图4中看出。图4(a)为用厚度为 1 μm 金图形的 X 射线掩膜，复印出的光刻胶图形的扫描电镜照片。高灵敏度的光刻胶为甲基丙烯酸缩水甘油酯与马来酸甲脂的共聚物，型号为 SEL-N，为负性光刻胶。1 μm 厚的金图形只能穿过 6% 的 Mo_L 线 (5.4 Å) 辐照，X 射线掩膜的反差约为 16:1。虽然已经用了这样高反差的掩膜，却不能得到陡直截面的胶图形。图4(b)为胶的截面的示意图，由图可见，胶图形的顶部可以彼此连在一起。根据负

胶的定义,金图形下X射线受阻,光刻胶应该不曝光,而现在光刻胶的顶层却不易溶解于显影剂,显然这种交联是光电子和俄歇电子引起的结果。在图4(a)中,可以看到顶层光刻胶的局部连结,并不象图4(b)中那样顶层整个连结,这是因为几百埃厚的光刻胶不易完整无损的保存下来。即使这样,这种局部交联也会影响分辨率和图形完整性,这是集成电路光刻工艺所不允许的。

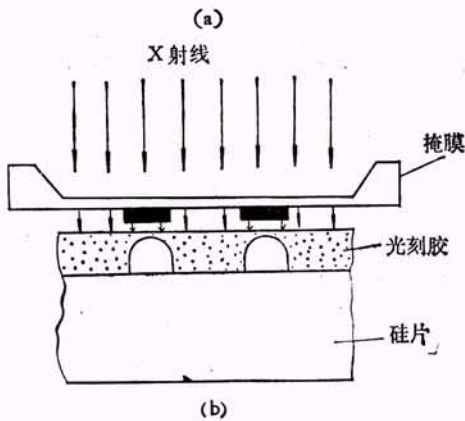
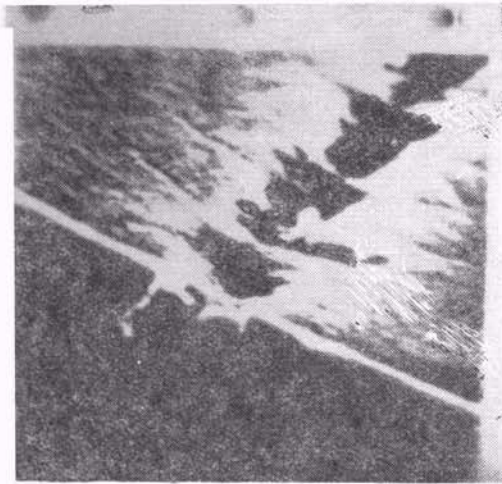


图4 掩膜上金图形产生的光电子和俄歇电子对光刻胶图形的影响
(a) 扫描电镜照片; (b) 截面图

2. 连续谱X射线在掩膜金图形上也产生光电子与俄歇电子

电子枪形式的X射线管是通过高速电子撞击金属靶打出X射线。在金属铝靶上,连续谱占X射线总能量的1%,而在金属铯靶上,占

物理

14%。这些连续谱中波长比特征谱线还短的部分,当通过同样厚度的金掩膜图形时,会衰减的更少。它引起的光电子与俄歇电子的能量,比特征谱所产生的这些电子的能量更高,对胶的曝光也有贡献。

3. 由无机材料组成的掩膜衬底也发射出光电子与俄歇电子

如果X射线掩膜用0.5至2 μm 厚的SiN薄膜做衬底,实验发现,这种掩膜也产生光电子和俄歇电子。在 Mo_L 线辐照下,它们进入胶中的最大深度同样也可达到550 \AA 。

总之,X射线掩膜在吸收光子后产生光电子和俄歇电子,这些电子降低掩膜上图形的反差;对于曝光的X射线光刻胶,它们要降低胶的反差,影响分辨率。

四、光刻胶与硅衬底产生的光电子与俄歇电子的影响^[6,7]

1. 光电子与俄歇电子在光刻胶中的影响

利用前述角分布,可以计算出光电子和俄歇电子的能量密度分布。如图5所示,可以看出它们的影响范围与大小对不同波长是不一样的。对 Rh_L 线,光电子和俄歇电子的影响范围为0.22 μm ;对 Al_K 线,为0.07 μm 。可以用格林射程公式估计光电子和俄歇电子最大影响范

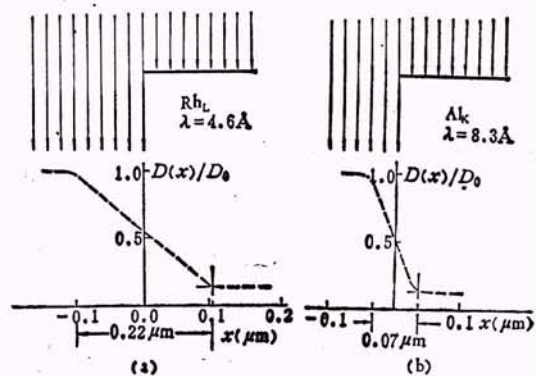


图5 掩膜反差为10:1,不考虑掩膜和硅片衬底的光电子和俄歇电子的影响时,光刻胶中的能量分布曲线
 D_0 为未被金图形吸收的能量密度; x 为距离;
 $D(x)$ 为各点的能量密度

围,格林射程公式为

$$r_G = 0.046(g\mu\text{mcm}^{-1})(1/\rho)(E/\text{keV})^{1.75},$$

式中 E 为电子能量,以光刻胶 PMMA (聚甲基丙烯酸甲脂) 为例, ρ (密度) 为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$. 从公式中也可看出,只要对 PMMA 中有最大光电子能量 E 的元素进行计算,就能估算出 r_G , 这里只对碳原子的 K 壳层进行估算. 在 Rh_L 线辐照时, $E = 2.42\text{keV}$, $r_G = 0.18\mu\text{m}$; 在 Al_K 线辐照时, $E = 1.21\text{keV}$, $r_G = 0.054\mu\text{m}$.

用能量密度分布曲线 $D(x)$ 估计出来的范围要比格林射程大些.

对于一种光刻胶,有一定的灵敏度,例如 PMMA, 在 Al_K 线辐照时,一定要达到 $0.6-1\text{J}/\text{cm}^2$, 才能显影出漂亮的光刻胶图形. 如果光电子和俄歇电子,不到一定数量(即给光刻胶的能量不够),就形成不了光刻胶图形. 因此,光刻胶上形成最小线条可从能量密度分布曲线来估计. 目前,可以估计出 X 射线的最高分辨率是 50\AA .

X 射线光刻的两个公式的基本点是: X 射线光子所到达的位置决定图形的几何尺寸,也就是忽略了俄歇电子和光电子的影响. 随着最小线条进入亚微米和毫微米级时,要使两个基本公式仍成立,只有进一步提高波长.

2. 硅衬底的光电子和俄歇电子的影响

光刻胶与硅片交界处的光电子和俄歇电子是光刻胶与硅衬底贡献的,计算出能量密度分布函数后,再画成等能量密度曲线,如图 6 所示. 由图可见,对于 Al_K 辐照,不同反差的掩膜,影响只有 $0.02\mu\text{m}$; 对于 Rh_L 辐照,却不同

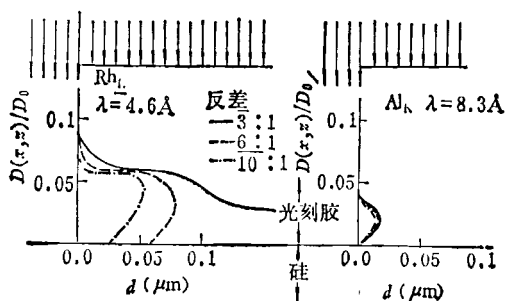


图 6 不同反差的掩膜,在 Rh_L 和 Al_K 线辐照下,光刻胶底部的等能量密度曲线
[$D(x, z)/D_0 = 0.5$]

了,用反差 10:1 与 6:1 的掩膜,光电子与俄歇电子的等能量密度曲线的最大值可分别达 $0.05\mu\text{m}$ 和 $0.08\mu\text{m}$,而当反差为 3:1 时,显影时完全可以造成漂胶,即整个光刻胶面离开硅衬底.

五、清除光电子和俄歇电子的不良影响的办法

1. 采用长波软 X 射线光源例如电子同步回旋加速器^[9]

如前所述,采用长波进行 X 射线光刻,光电子和俄歇电子的影响就小. 电子同步加速器产生的 X 射线是强光源,而且可以将它的峰值波长设计在 $20-30\text{\AA}$ 之间. 这样,在光刻胶中光电子的影响会减小许多. 如果在同步辐照的光束线上采用一面总偏折角为 4° 的金反射镜,则可以消除比 6.7\AA 更硬的辐照,这样前面提到的连续谱的影响,也就消除了. 这一种办法是较为理想的.

2. 在向着光刻胶的一面的掩膜上,和在硅衬底与光刻胶之间涂一层有机材料组成的薄膜^[4,6]

这样的涂层可以吸收光电子和俄歇电子的能量. 例如,在掩膜上涂一层阿皮松油膏或聚酰亚胺,金图形的厚度为 $0.5\mu\text{m}$,就能得到完整的 $0.8\mu\text{m}$ 厚的负型光刻胶的图形. 若不涂这层有机膜,则需 $1\mu\text{m}$ 厚的金图形才能得到较为完整的光刻胶图形. 涂一层有机薄膜提高了掩膜的反差.

六、X 射线光刻对器件的影响^[10,11]

X 射线光刻时,辐照剂量可达 $10-100\text{Mrad}$,或者在 Al_K 线辐照下曝光剂量相当于 $13\text{mJ}/\text{cm}^2$. 这样大的剂量辐照在半导体上必然产生大量的电子-空穴对,这是由 X 射线激发出来的光电子和俄歇电子将能量传递给半导体引起的,每 $3eV_g$ 能量,就会产生一对电子-空穴,其中 V_g 为能带间隙电压, e 为电子电荷. 对于

Si, 为了产生一对电子-空穴, 大约需要 3.8eV.

光电子与俄歇电子能量 (小于 145keV) 还不足以损伤硅晶体结构, 但是它们产生电子表面态, 会影响电子器件性能. 例如, 当剂量大约为 100 Mrad 时, p-MOS 和 n-MOS 器件的阈值电压分别偏移了 2.5V 和 0.25V. 漏电流也增加了一个数量级. 对于 SOS 上的 CMOS 器件来说, 大约有 10^{11}cm^{-2} 的界面正电荷密度在硅-蓝宝石交界面上产生.

目前消除这种辐照损伤的办法是在 400°C 退火 30 分钟, 然后比较退火前、后样品的电容-电压和电流-电压特性, 使热退火中和这些电荷, 恢复器件特性. 但在深入研究时, 发现在 SiO₂ 层中产生中性的电子陷阱, 这些陷阱均匀分布在氧化层中. 用适当的温度热退火可以减少陷阱, 但是并不能彻底消除, 这是因为陷阱直到它们被电子充满时还都是中性的, 故用电容-电压法是测试不出来的. 要消除这些陷

阱必须用 550°C 以上的温度退火.

参 考 文 献

- [1] D. L. Spears and H. I. Smith, *Electron Letters*, **8** (1972), 102.
- [2] 日经电子学, 新闻报道, **256**(1981), 70.
- [3] J. R. Maldonado et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **12** (1975), 1329.
- [4] 吴自勤, 物理, **12-5**(1983), 301.
- [5] 惠振邦, 仪器与未来, No. 4-5 (1983), 18.
- [6] P. Tischer et al., Proc, 8th International Conferences on Electron Ion Beam Science and Technology, ed. by R. Bakish, Bakish Materials Corporation, (1978), 444.
- [7] Yasunao Saitoh et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21-1** (1982), L52.
- [8] R. Feder et al., *Polym. Eng. Sci.*, **17**(1977), 385.
- [9] A. R. Neureuther, Synchrotron Radiation Research, New York Plenum, (1980), Chap. 7.
- [10] K. F. Galloway et al., *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-25**(1978), 549.
- [11] K. F. Galloway et al., *J. Electrochem. Soc.*, **126-2** (1979), 2245.

超短光脉冲宽度已被压缩到 8fs

超短光脉冲技术除了在物质的超快过程的测量中有重要意义外, 其本身的理论和技术也有重大科学和实际意义. 自进入八十年代以来, 超短光脉冲技术已从微微秒范畴深入到毫微微秒范畴. 世界各国的科学家们为获得更短的光脉冲做了大量研究工作. 1982 年 Shank 等人^[1]获得了 30fs 的光脉冲, 1984 年 Fujimoto 等人^[2]把光脉冲压缩到 16fs. 不久前有人报道已把光脉冲压缩到 12fs. 最近 Bell 实验室的 Knox 等人^[3]又把光脉冲压缩到 10fs 以内, 达到 8fs (在半高全宽度内, 光脉冲持续的时间不到四个光振动周期), 向获得真正的 1fs 光脉冲的方向前进了一大步.

Knox 等人还是用光的自相位调制来压缩光脉冲. 先用一特殊设计的振荡-放大系统来产生脉冲宽度为 40fs 的光脉冲, 其重复率为 5kHz, 峰功率超过 1MW, 其中心波长为 620nm, 把 40fs 光脉冲聚焦到只有几毫米(7mm)长的单模光纤(芯直径为 4.0 μm)内. 从光纤射出的光被准直后通过一光栅对压缩器.

测量如此短的光脉冲的宽度与产生这种超短脉冲具有同等重要意义, 它们的困难程度也相当. Knox 等人用自相关技术来测量脉冲宽度. 为了在测量过程中尽量减小误差, 采用只有 190 μm 厚的 KDP 晶体. 所有的分束器和反射镜都镀上金属而不是介质. 最后测出光脉冲的半高全宽度小于 8fs, 中心波长 620nm, 谱宽 ~70nm, 重复率为 5kHz.

可以预计, 要获得更短的光脉冲, 会遇到更大的技术上的困难, 但理论预期 1fs 的光脉冲是可以得到的.

- [1] C. V. Shank et al., *Appl. Phys. Lett.*, **40**, (1982), 761.
- [2] J. G. Fujimoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, **44**, (1984), 832.
- [3] W. H. Knox et al., *Appl. Phys. Lett.*, **46**, (1985), 1120.

(顾世杰)