

第一章 绪论

1.1 引言

自 1947 年世界上第一只晶体管问世以来, 半导体微电子技术以及由此引发的各种微型化技术已经发展成为现代高科技产业的主要支柱。集成电路已经深入到现代生活的所有领域, 尤其是 3C 领域, 即消费类电子产品 (consumer)、计算机 (computer) 与通信 (communication)。今天, 功能强大的笔记本电脑, 品种繁多的移动通信工具和小巧玲珑的家用电器随处可见。到 2004 年, 全世界半导体集成电路的产值已达到 2150 亿美元, 它支撑着全世界超过 1 万亿美元电子信息类产品市场。在未来几年内, 集成电路工业仍将以每年 15% 的速度增长, 到 2010 年全世界半导体集成电路的销售总额渴望达到 4100 亿美元^[1], 所支持的信息产业将达到 4 万亿~5 万亿美元。

在最近 30 年半导体存储器的发展进程中, 由于 DRAM 具有高密度和低价格的优点, 已大规模地使用在计算机上面。SRAM 的密度比 DRAM 要低, 然而, SRAM 具有低功耗和高性能的特点, 使他们成为 DRAM 的实际替代者。1995 年半导体存储器的销售额占总 IC 市场的 42%。但是, 随着存储器价格的不断下降, 其销售额占 IC 市场的份额也不断下降, 到 1999 年的时候又有所回升。图 1.1 显示了半导体存储器在总 IC 市场中的百分比^[2]。

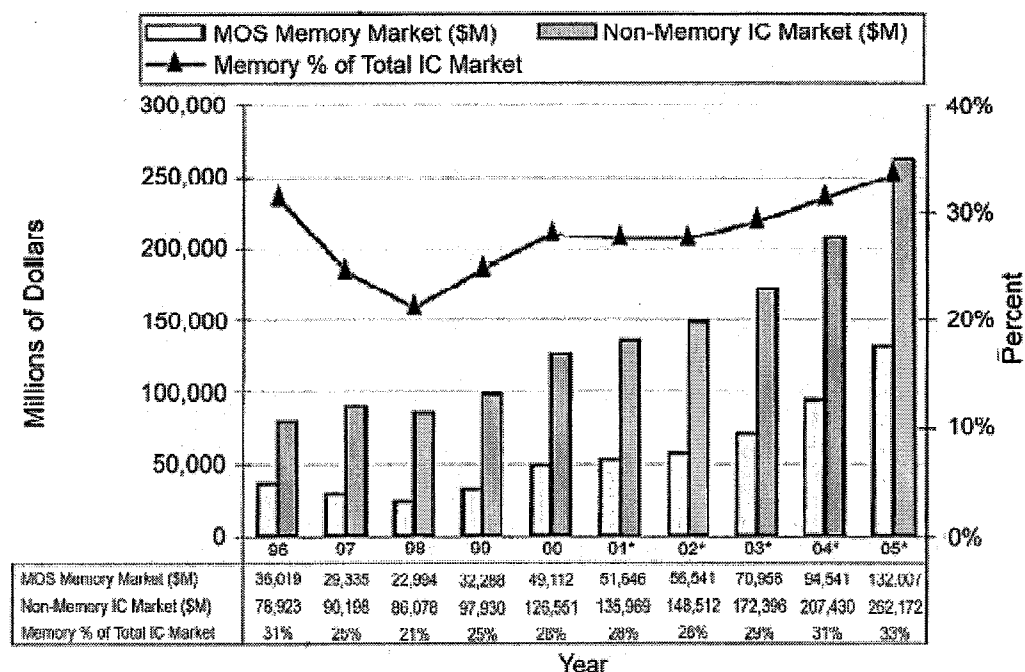


图 1.1 半导体存储器占 IC 市场百分比^[2]

在高密度和高速应用方面, 正在采用双极型和 MOS 技术的各种组合。目前, 除了体硅技术的 MOS 和双极型存储器外, SOI(silicon-on-insulator)技术有了很大的发展, 可以用来改进抗辐照强度。SRAM 的密度和性能通常通过等比例缩小器件的几

何形状来增强。现在发展了具有亚微米尺寸的先进的 4Mb 到 16Mb SRAM 芯片的设计和系统结构,并且已经得到商业化的应用。DRAM 发展中的主要改进是从三晶体管(3T)设计转变为单晶体管(1)设计,使得可以生产采用 3-D 沟槽电容器和堆叠电容器的 4Mb 到 16Mb 密度的芯片。现在几个 Gb 的 DRAM 芯片也在发展中,产生了对特殊应用产品的巨大需求,例如伪静态 DRAM(PSRAM),它使用动态存储单元,但包含片上全部再刷新逻辑,使得它的功能类似于 SRAM。非易失性存储器(也称为不挥发性存储器或 NVM)从 1970 年引入浮空多晶硅栅为基础的可擦除编程只读存储器(EPROM)以来,也有了显著的改进。其中,热电子被注入进浮栅,用紫外线产生的内部光发射,或用 Fowler-Nordheim 隧道效应去除电子。DRAM 是目前存储器销售额中最大的部分。快闪存储器和 SRAM 是紧接 DRAM 之后的两个最大的存储器部分。在 2000 年快闪存储器市场超过了 SRAM 成为了第二大存储器市场。图 1.2 (a) 显示了不同 MOS 技术市场份额的比较,图 1.29(b)显示了每种 MOS 存储器在 2000 年和 2005 年占总市场的百分比。

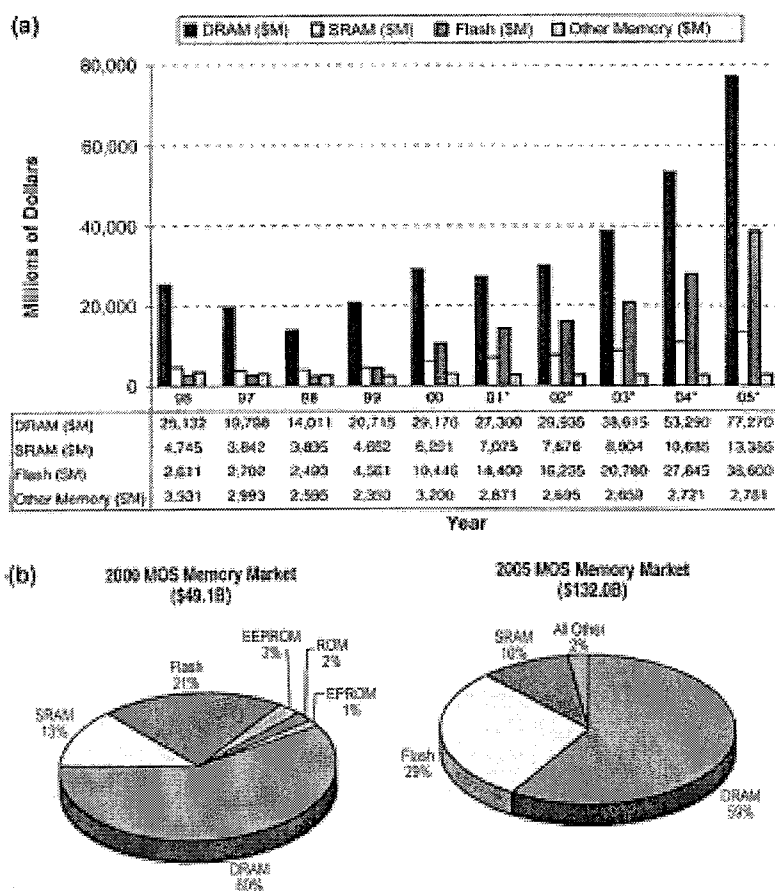


图 1.2 存储器市场比较

(a)不同 MOS 存储器技术的市场份额比较

(b)2000 年和 2005 年每种存储器技术所占的市场百分比

1.1.1 相变存储器的发展历史

相变存储技术是利用某些薄膜合金的结构相变存储信息，典型的是使用周期表上 VI 族的一个或多个元素。相变存储器又被称为奥弗辛斯基电效应统一存储器，是基于 Ovshinsky 在 20 世纪 60 年代提出的奥弗辛斯基电子效应的存储器^[3-4]。PCRAM 技术已经研究了三十多年，但因为只有器件单元的尺寸达到微纳米尺度时才能充分体现出其优越性，因此在很长时期里发展很缓慢。在 1999 年之后，随着工业界的制备技术和工艺达到深亚微米甚至是纳米尺度，从而为 PCRAM 的研究提供了有力的支持。从此 PCRAM 技术进入了快速的发展阶段。

相变存储器是一种新兴的半导体存储器，与目前已有的多种存储器技术相比，具有非易失性、循环寿命长 (10^{13})、器件尺寸小、功耗低、抗辐照、可多级存储等优点^[5-11]。因此，相变存储器被认为是下一代存储器的有力竞争者。国际上一些知名的半导体生产商，如 Intel、Samsung、STMicroelectronics、和 Hitachi 等公司都加入了相变存储器的研究开发之中。Intel 于 2001 年制备出了 4Mb 的实验芯片^[12]，并宣称 2003 年将推出量产化的芯片。然而由于一些工艺原因的影响，量产化的芯片有所推迟。Samsung 于 2004 年成功制备出了 64Mb 的样片^[13]。

对于相变存储器结构的研究早期普遍采用的路径是尽量使相变区域的体积减小，如图 1.3 所示，这样有利于降低相变需要的功耗。1993 年，Nakayama 等^[14]利用光刻法制备出了直径为 10mm 的小孔，填充相变材料后制备出了微米量级的存储单元。2000 年，Bernacki 等利用 0.25 μm 的 COMS 工艺制备出直径为 1 μm 的小孔，利用当时现有的工艺制备出 200nm 左右的存储单元。2004 年，Pirovano 等^[15]采用刻蚀绝热层的方法制备出了直径为 160nm 的小孔，由此得到的存储单元的操作电流可以降至 1mA 以下。图 1.4 列出了 PCRAM 与其他存储器的性能比较^[16-18]。

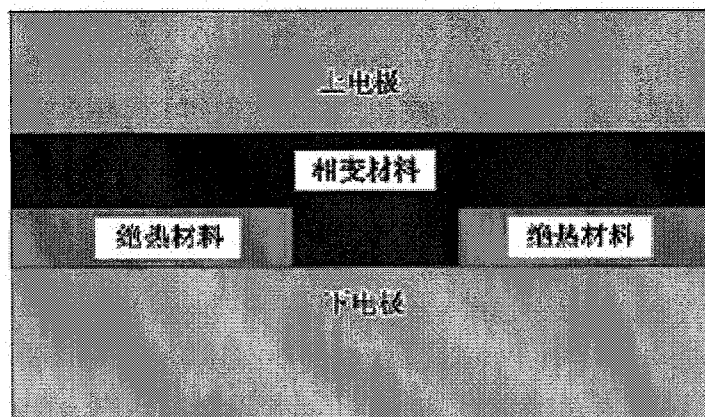


图 1.3 相变区域缩小结构图

	DRAM	Flash	FRAM (ferroelectric)	MRAM (magnetic)	PCM (phase change)
Relative bit size 1= DRAM cell size (~NOR Flash)	1	0.25 - 1	3 - 10	1 - 3	0.5 - 2
Relativ. mask count	1	1.1	1	1	1
Scalability	Fair	Fair	Poor	Poor	Good
Endurance	Unlimited	10^5 Block erasing	10^{10} destructive read	$>10^{14}$ sensing critical	10^{12}
Data retention	10ms	$> 10\text{years}$	$> 10\text{years}$	$> 10\text{years}$	$> 10\text{years}$
Write time	$< 100\text{ns}$	$\mu\text{s/ms}$	$< 100\text{ns}$	$< 100\text{ns}$	$< 100\text{ns}$
Write power/B (VxI)	3Vx100 μA	5V x 1mA	3Vx100 μA	1.8Vx10mA	3Vx1mA
Maturity	Volume prod.	Volume prod.	Limited prod.	Test chips	Test chips

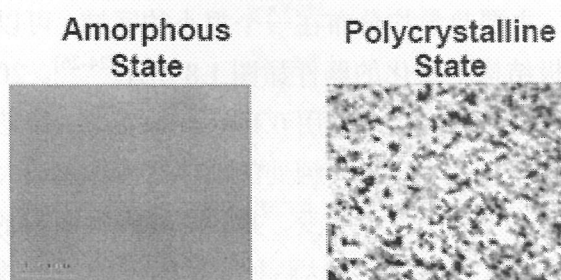
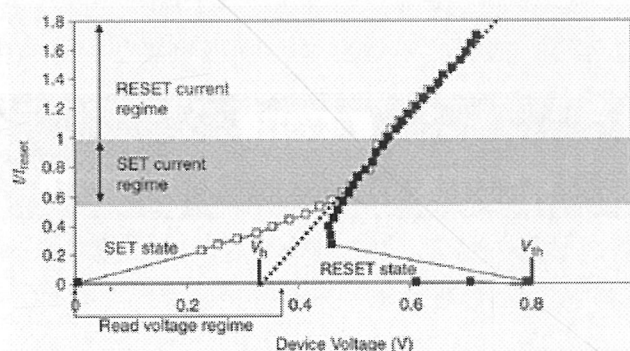
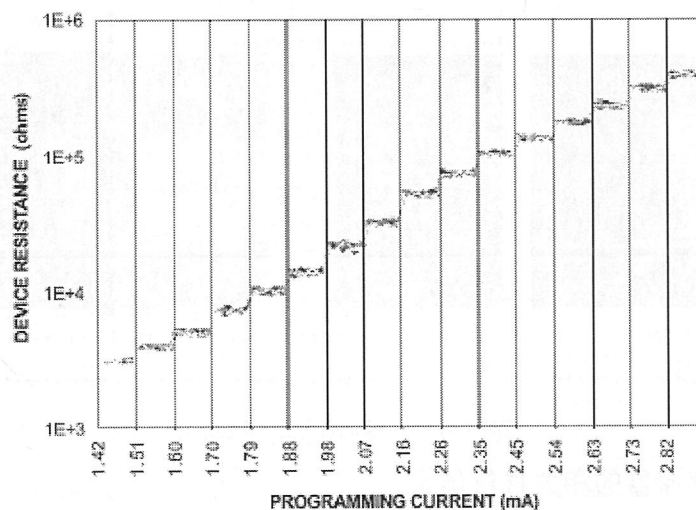
图 1.4 PCRAM 与其他存储器的性能比较^[16-18]

1.1.2 相变存储器的工作原理

相变存储器的基本原理是利用硫系化合物半导体在两种状态时电阻值的不同来记录信息。硫系化合物材料可以在以下状态之间快速的翻转变相：(a) 多晶状态，它是高反射和低电阻的，(b) 非晶状态，它是高阻的。这种转换可以通过对材料进行加热和冷却来实现。在融化时，材料损失它的晶体结构，而快速冷却到它的玻璃化点温度以下时，可得到非晶状态，它在室温附近时是非常稳定的。为了保持材料在冷却时不结晶，冷却速率应该快于结晶成核化和生长的速率。为了实现相变回到低阻状态，材料应加热到玻璃化温度和熔化温度之间的一个温度，使得成核化和晶体生长可以很快发生。晶体成核化和生长速率取决于合金成分，而且，在不同材料间，其差别也是很大的。例如在可擦写光盘的应用中，需要合金材料的结晶化速度低于 50ns ^[19]。

相变技术利用合金结构中热激发、快速、可翻转的变化来存储信息。用材料的两个不同的相来记录两位不同的信息，所以它的信息是非易失性的，维持材料的两个状态也是不需要能量的。图 1.5 显示了非晶和多晶状态的 TEM 显微照片^[20]。

硫系化合物材料的两个相间的转变也导致了它们的电学性质的极大不同：非晶态的电阻率要比晶态的电阻率高三到四个数量级。在非晶状态，当器件的外加电压达到一定值 (V_{th}) 以上时，可以转到多晶，如图 1.6 所示^[12]。研究表明，在 150°C 的温度下，材料两相的电阻分散至少可以维持为 $40\times$ ，在较低的温度下分散增加。预计在硫化物中存储的数据，可以在近似 125°C 的温度下，保持连续工作十年。通过多值存储，如图 1.7 所示，可以使得相变存储器的密度大大增加^[21-22]。

图 1.5 硫系化合物晶态与非晶态的 TEM 照片^[20]图 1.6 相变存储器 I-V 特性曲线^[12]图 1.7 相变存储单元电流与电阻的多值对应关系^[21-22]

1.1.3 相变存储器的基本结构

相变存储器利用焦耳热致使材料发生相变而工作，相变区域的尺寸大小决定了器件的功耗。为实现商业化应用需与现有的 CMOS 工艺技术相匹配，因此，在进行结构设计的时候要充分考虑与现有工艺技术的融合性。器件单元的小型化主要有两种途径：一是相变材料体积的小型化，二是加热电极结构的小型化。材料体积小型化的器件结构如图 1.3 所示。这种结构的特点是：与下电极接触的相变材料的面积很小，加

热电极的热效率较高,主要热量均分布在一个很小的区域,可以使得器件在较小的电压或电流下工作。电极结构小型化的器件如图 1.8 所示^[24-26]。2001 年, Lai 和 Lowery 报道了采用该结构制备的存储单元,使用 $0.18\mu\text{m}$ 的工艺。该结构的特点是与相变材料相接触的底电极的面积很小,使得接触处的电流密度很高,大量的热量产生在很小的区域,可以使器件在小电流下发生相变,并且随着接触面积的减小,发生相变时的操作电流也相应的减小, E.Varesi 等对这两种结构器件的加热效应进行了模拟,如图 1.9 所示,模拟表明相变材料小型化的结构更有利于降低操作电流,减小功耗。

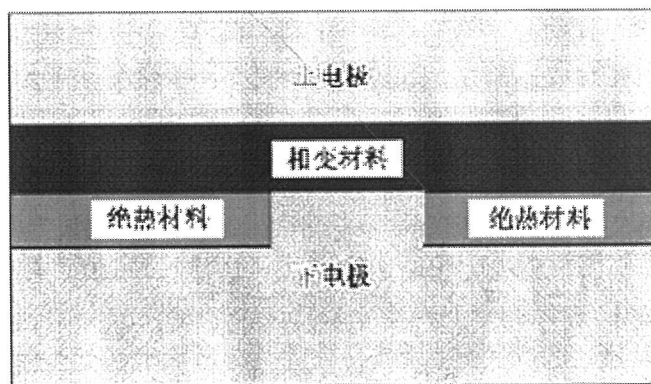


图 1.8 电极结构缩小图^[24-26]

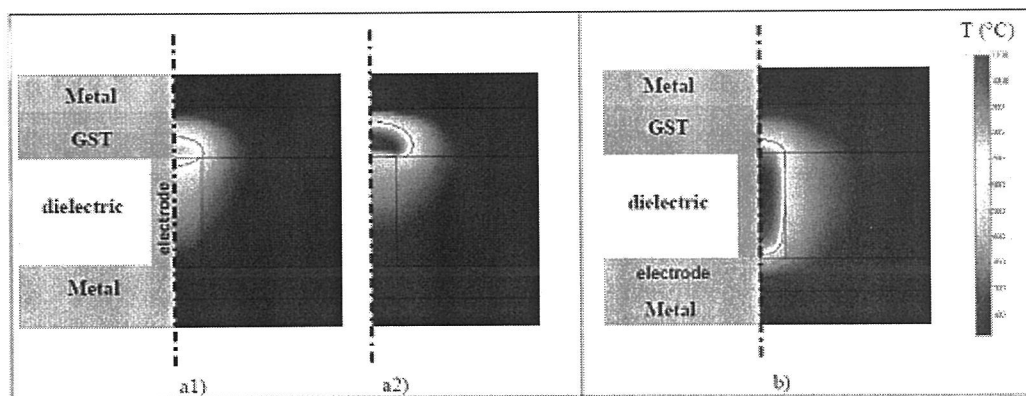


图 1.9 两种结构的热模拟

1.1.4 相变存储器的相关材料体系

相变存储器的关键材料是硫系化合物薄膜^[27]。目前报道的用于相变存储器的材料主要有: GeSbTe 、 GeTeAsSi 、 GeTeBi 、 GeSb 、 GeTeAs 、 InTe 、 AsSbTe 、 SeSbTe 等,而 GeSbTe 系列合金则是公认的、研究最多的相变材料体系。图 1.10 所示是由 Ge 、 Sb 、 Te 所形成的各组分合金材料^[28]。在 1996 年的时候 GeSbTe 就被成功的应用于光盘存储中^[29-30]。

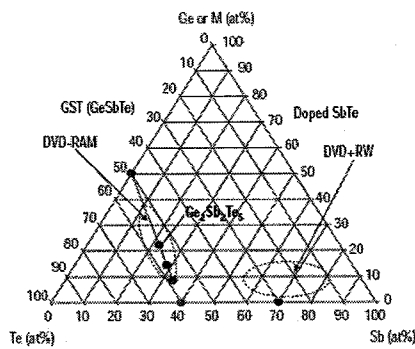


图 1.10 组分合金体系^[28]

对于相变材料的掺杂近年来研究的也比较多，Horii 等首先报道了 N 掺杂对 GeSbTe 电阻性能的影响^[31]，发现少量的 N 掺入后可以大大提高 GeSbTe 的电阻和结晶温度，从而有效地降低器件的操作电流。离子注入法掺 N 不仅能增加 GeSbTe 的电阻，而且还可以实现多级存储^[32]。还有其他的一些掺杂诸如 Sn，O 等都可以不同程度的提高相变存储器的性能^[33-36]。表 I 给出了相变存储器的一些操作性能参数。

表 I 相变存储器操作参数

Issue	Control Parameter	Physical	Possible solution
RESET current	Geometry/Size materials properties PC Tmelt PC electrical resistivity PC thermal conductivity electrode electrical resistivity electrode thermal conductivity dielectric environment	Current confinement (high local power) Transition volume Thermal confinement Reduction of required heating power Increase local heating power thermal confinement heating efficiency thermal confinement thermal confinement	Reduction of contact area and active volume: PC thickness, electrode size N doping, ... Control material design
Data retention	RESET level condition Amorphous meta-stability Dielectric materials	Electrical percolation/crystallisation Crystallisation temperature Activation Energy Heterogeneous nucleation	Amorphous volume, fast quench PC doping optimised cell/material design
Endurance	PC single phase (no segregation) PC/electrode interface stability electrical current density electrode thermal stability	PC transition properties stability Electrical contact stability Electromigration electrode c/LtL properties stability	Clean interface & chemically stable Lowest current density by optimised size/materials/geometry
Scaling	RESET current required Current driver type & size	Transistor/circuit scaling	Device power match optimisation
SET resistance	PC/electrode interface	Good & stable contact required	Optimised process (etching, thermal budget, contamination, ...)
Speed	Fast crystallization SET pulse profile	Local atomic structure Crystallisation temperature Activation Energy Heterogeneous nucleation Nucleation/growth kinetics	Others phase change materials (Sn, Bi doping, ...) optimised cell/material design SET pulse optimisation

1.2 电子束曝光技术的发展历史及原理

1.2.1 电子束曝光技术的发展历史

电子束曝光技术是在电子显微镜的基础上发展起来的，其研究和发展始于 20 世

纪 60 年代初。1960 年，由联邦德国杜平根大学的 G.Mollenstedt 和 R.Speidel 首次提出了利用电子显微镜在薄膜上制作高分辨率图形的设想。1964 年英国剑桥大学的 A.N.Broers 发表了利用电子束制作 $1\mu\text{m}$ 线条的技术。1965 年 T.H.P.Chang 在剑桥大学研制成功世界上第一台飞点扫描电子束曝光机，并由剑桥仪器公司作为商品投入市场，从此，电子束曝光技术得到飞快的发展。1970 年法国 Thomson CSF 公司首先成功地将激光干涉定位系统应用于电子束曝光系统。在 20 世纪 70 年代研究人员开发了一系列新技术并应用于电子束曝光系统，如成形电子束、可变矩形电子束、光栅扫描曝光技术等。

20 世纪 70~80 年代中期是电子束曝光技术高速发展期，很多的大学和公司致力于开发新的电子束曝光技术和系统，同时一批高性能的电子束曝光机被相继推上市场。为使电子束曝光在保持高分辨率优势的同时，又具备高生产率，从 20 世纪 90 年代开始，美国 Lucent 公司 Bell 实验室提出了一种新型的电子束缩小投影成像系统—SCALPEL，该技术近几年取得了突破性的进展。与此同时，日本 Nikon 公司和美国 IBM 公司合作，提出了一种具有可变轴浸没透镜的电子束缩小投影成像系统—PREVAIL。这两个系统有望在将来取代光学曝光技术，用于 100nm 以下器件的生产。

1.2.2 电子束曝光技术的原理

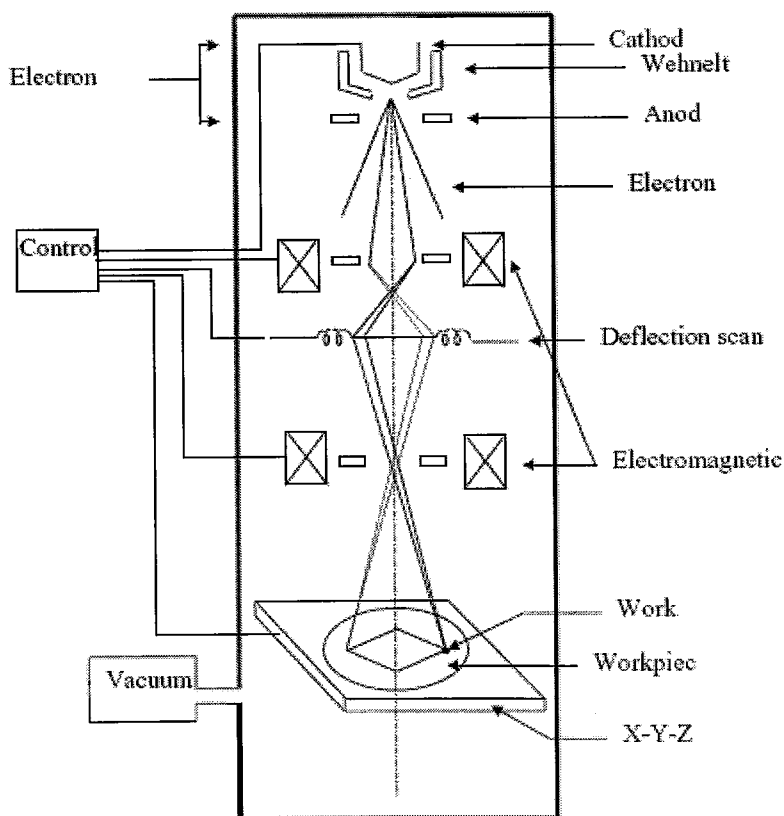


图 1.11 电子束曝光原理框图^[37]

图 1.11 是典型的扫描电子束曝光系统方框图^[37]。电子枪的阴极发射电子经阳极加速汇聚后,穿过阳极孔,由聚光镜汇聚成极细的电子束,再由物镜将它投射到曝光样品上。电子束斑在样品上的位置由束偏转器来移动,电子束的通断由束闸控制。计算机将需要扫描的图形数据送往图形发生器,图形发生器控制束偏转器和束闸在样品上扫描出图形。由于电子光学相差和畸变的限制,电子束每次扫描的场区域不能太大,因此,一个扫描场曝光完成之后,由计算机控制工件台移动到下一个需要曝光的位置,如此循环,直到完成整个样品的曝光。曝光时,样品表面涂有对电子敏感的光刻胶,电子束扫描光刻胶之后,光刻胶发生相应的反应,经过后续工艺处理后形成光刻胶图形。适用于电子束曝光的正胶有 PMMA、EBR-9、PBS 和 ZEP 等,负胶有 SU8、COP、SAL-606 等。

1.2.3 电子束曝光技术的特点

电子束曝光的显著优点是具有极高的分辨率,可以用于纳米图形的制备。当加速电压为 V_a 时,电子束的波长 λ 可以表示为:

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{V_a} \sqrt{1+0.978 \times 10^{-6} V_a}} \quad (1-1)$$

式中, V_a 的单位为 V, λ 的单位为 Å。

当加速电压为 50kV 时,电子束波长仅为 0.055Å。在这种情况下,传统光学中影响图形分辨率的衍射效应可以忽略不计。影响电子束曝光图形分辨率的主要因素是电子光学像差、电子束中电子与电子之间的库仑作用,以及电子束入射光刻胶后产生的散射效应。在实验室中,利用电子束曝光技术可以获得分辨率为 5nm 的图形线条。

由于电子束曝光不需要掩模版,故曝光图形的修改非常容易,同时也是光掩模版制作的重要方法。由于曝光不需要掩模版,可以大大缩短新器件,新电路的研制周期,同时也可用于小批量器件的生产。电子束曝光的主要缺点是生产效率较低,无法满足大批量工业化生产的要求。

1.3 微结构制备工艺技术

从 1947 年开始,半导体工业就已经呈现出新工艺和工艺提高上的持续发展。工艺的提高导致了具有更高集成度和可靠性的集成电路的产生,从而推动了电子工业的革命。工艺的改进可以用更小的尺寸来制造器件和电路,并使之具有更高的密度,更多数量和更高的可靠性。结构的改进是指新器件设计上的发明使电路的性能更好,实现更加的能耗控制和更高的可靠性。

半导体工业的生产主要以平面工艺为主,平面工艺依赖于光刻技术。首先将一层光刻胶涂覆在样品表面,通过曝光使得受到光照的部分或者是未受到光照的部分在显影后留存在样品表面,它代表了设计的图形;然后通过材料沉积或是腐蚀将光刻胶图形转移到基底材料上;通过多层曝光、腐蚀或沉积,复杂的图形结构就可以形成。

平面工艺产生于 20 世纪 60 年代集成电路的开发。半导体晶体管由分立到集成基

于两项关键技术,即扩散结工艺和氧化硅掩模工艺通过热扩散掺杂可以在硅基底上形成晶体管的源极与漏极载流子区,而二氧化硅掩模可以用来限定扩散的区域,同时可以作为绝缘层^[38]。为了在单位面积的硅片上制作出数百万个晶体管并把它们按照不同的功能要求互相连接起来,需要上百道制造工艺。这些工艺概括起来有以下几个方面。(1) 薄膜沉积。包括各种氧化层、多晶硅层、金属层等。金属连线、晶体管栅极、掺杂掩模、绝缘层、隔离层、钝化层等都是集成电路的基本组成部分。(2) 制图。所谓制图是在硅基底和沉积的薄膜上形成各种电路图形。这里包括光刻和刻蚀两大方面,更确切的说,制图是集成电路加工的核心。集成电路的结构是通过制图来实现的。(3) 掺杂。晶体管的载流子区通过掺杂形成。掺杂包括热扩散掺杂和离子注入掺杂。(4) 热处理。离子注入后通过热处理可以恢复由离子轰击造成的晶格错位。热处理也可以使沉积的金属与基底合金化,形成稳固的导电层。

1.4 本文主要工作

针对相变存储器制备中的工艺问题以及新结构的研究,本文从以下几个方面开展:

- (1) 系统研究了相变存储器制备中电子束曝光的关键工艺技术;
- (2) 对高精度工件台在电子束曝光中的多场拼接应用做了研究,分析误差产生的原因,提出一种新方法有效地解决了图形拼接时的断裂现象;
- (3) 在工艺集成上,将单项电子束曝光与后续工艺相结合,有效的提高了器件的制备效率;
- (4) 针对器件结构的研究,对横向结构的单元做了改进,制备出电极间距为 100nm 以下的器件结构,并测试其相应的电学性能;
- (5) 在器件高密度方面,制备出三种结构的存储单元阵列,纵向电极小型化结构与相变材料小型化结构以及 crossbar 结构器件
- (6) 在器件低功耗研究方面,制备出电极与相变材料均为纳米级的横向相变存储器结构,同时将新型绝热层材料引入器件单元中,降低了器件操作时的功耗。

第二章. 电子束曝光系统及散射与邻近效应校正

2.1. 引言

电子束曝光系统按其曝光方式可分为矢量扫描与光栅扫描曝光;按电子束的形状分为高斯束和变形束;按工作方式分为直接曝光(不需要掩模)和投影曝光(需要掩模)。在过去几十年中,工业界开发出了不同类型、不同用途的商业电子束曝光机,不同类型的电子束曝光机的性能和价格差别很大。商品电子束曝光机虽然功能完善,但也价格昂贵。如 JEOL 公司和 Leica Microsystem 公司的电子束曝光机的单机价格通常在 300 万到 500 万美元。高档机可达 600 万到 900 万美元,一般大学的科研部门难以承受。而且大多数科研环境中不需要特别高级的曝光系统,因此另一类得到普遍应用的高斯束矢量扫描曝光机是由扫描电镜改装的曝光机。具有代表性的是德国 Raith 公司的 Raith150 电子束曝光机,它兼有扫描电镜与电子束曝光两种功能,最小束直径可达 4nm。同类型的曝光机还有 Leica Microsystem 公司曾经生产过的 EBL-100 曝光机。这两类机型的比较如表 2.1 所示。

表 2.1 扫描电镜与电子束曝光两用机

型号	Raith150	EBL-100
最小束径	4nm (30kV)	8nm
扫描场尺寸	0.5 μm ~1mm	50 μm ~1mm
电子束能量	200eV~30kV	10~100kV
扫描速度	5MHz	1MHz
最小曝光图形	30nm	20nm
样品尺寸	150mm	100mm

2.2 电子束曝光系统组成

2.2.1 扫描电子显微镜

本文中所用的电子束曝光系统是由扫描电子显微镜改装而来的。扫描电镜选用 HITACHI S3000 系列型号的机型。表 2.2 是该机型的基本性能参数

表 2.2 S-3000 型扫描电子显微镜的基本性能参数

电子发射源	钨灯丝
电子发射方式	热阴极
扫描场尺寸	300nm~500 μm
分辨率	3nm
样品尺寸	150mm
真空要求	<1Pa

电子束的发射方式有热阴极和场发射阴极。热阴极是在高温下工作的,其材料通常是钨丝或六硼化镧 (LaB_6),加热到 1800K 的高温(钨丝阴极需要加热到 2700K)

电子动能足以克服阴极表面位垒逸出表面, 在外加电场的作用下形成发射电子束。热阴极的发射表面面积通常在几十或几百微米, 因此必须通过电子枪系统聚束, 形成交叉截面。冷阴极是将钨丝或六硼化镧做成极细的尖端, 尖端直径通常在 500nm 以下, 即使很低的外加电压也可以在尖端部分形成很高的电场, 其电场强度通常可达 10^8V/m 这个高电场可以直接将电子从阴极表面拉出, 形成发射电子束^[39]。由于冷阴极的发射面积非常小, 所以不需要阴极透镜会聚。冷阴极的虚源一般只有几个纳米, 故能得到很高的分辨率, 但是很少用作电子束曝光系统的发射源。这主要是因为冷阴极表面易受原子吸附而产生噪声和发射漂移。这对电子显微镜应用不是什么严重问题, 但对于电子束曝光应用却是不能接受的。发射漂移意味着曝光剂量的改变, 这将严重影响曝光质量。因此电子束曝光机都采用热场发射阴极。

2.2.2 图形发生器

本文中使用的图形发生器是由中科院电工研究所生产的 DY-2000 型通用纳米图形发生器。

图形发生器的作用主要有:

- (1). 产生需要曝光的图形;
- (2). 控制扫描电镜的偏转线圈进行曝光;
- (3). 在曝光过程中控制束闸的开与关, 从而控制电子束的通与断;
- (4). 在多场拼接中控制工件台的移动, 实现多场曝光;

2.2.3 高精度定位工件台

由于扫描电子显微镜固有扫描场的限制不能进行较大面积的样品曝光, 为此需要加装高精度工件台, 用以扩大曝光范围。在本文所用的电子束曝光系统中, 工件台选用 Feinmess Dresden 公司的 KDT-105-50-PM 型精密定位工件台。表 2.3 是其基本性能参数。

表 2.3 KDT-105-50-PM 性能参数

	unit	KDT 105-50-LM
Travel	(mm)	50
Repeatability	(counts)	± 2
Deviation from straightness/flatness over total length	(μm)	± 1
Max speed	(mm/s)	200
Max acceleration	(m/s^2)	10
Clear aperture	(mm)	40
Incremental linear encoder resolution	(nm)	50

2.2.4 高速束闸系统

束闸是控制电子束通断的系统。本系统中我们选用中科院电工研究所自行研制的

高速束闸系统，它主要有束闸极板和控制电路组成。束闸工作原理是在电子光学柱轴线适当位置上对称设置一对平行极板，当其加上合适的电压时，穿过极板的电子束将偏转而不能到达曝光面（为了系统的稳定，一般采用物镜光阑来截获电子束），从而实现关断电子束的目的；当去掉电压时，电子束将会顺利到达曝光样品表面，从而实现电子束的通断控制。

该系统由控制电路和束闸极板两部分组成。对控制电路的要求主要有：(a) ‘通’状态时，即电子束可以到达样品曝光表面，极板的残余电压要足够小；(b) ‘通、断’切换时间要足够的快。一般要求电子束通断时间比作图扫描速度要高 5~10 倍。束闸应当安装于电子束截面较小的位置，这样既可以减小极板尺寸及间距，有利于降低关断电压和通断转换时间，同时还能减少电子束对束闸极板的污染。

2.3 电子束在固体材料中的散射与邻近效应校正

高能电子束进入固体材料中的时候会发生散射，依据散射角度的不同可以分为前散射和背散射。入射电子与固体原子的碰撞为弹性碰撞。由于电子的质量远远小于固体原子，电子与固体原子碰撞后只改变运动方向而不损失能量。入射电子与固体中的电子碰撞为非弹性碰撞，入射电子将所携带的能量部分的传递给固体中的电子。正是这部分通过碰撞传递的能量使抗蚀剂的聚合物分子的链发生变化。因此电子在固体材料中的散射过程是：电子不断与固体中的原子发生弹性碰撞从而不断改变其运动方向，在多次弹性碰撞之间，入射电子与固体中的电子发生非弹性碰撞，从而将能量转移给固体中的电子。实际上，电子与原子都不是刚性体。它们之间的相互作用实质上是能量场之间的相互作用，这种能量场的作用范围可以用散射截面来描述。弹性散射可以用 Rutherford 微分散射截面来表示^[44]。如果固体材料由 N 种不同元素组成，则第 i 种元素的单位立体角的 Rutherford 微分散射截面表达式为：

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{e^2 z_i (z_i + 1)}{64(\epsilon_0 \pi E)^2} \left(\frac{E + m_0 c^2}{E + 2m_0 c^2} \right)^2 \frac{1}{[\sin^2(\frac{\theta}{2}) + \alpha_i^2]^2} \quad (2-1)$$

对整个空间立体角积分得到总弹性散射截面如下：

$$\alpha_i = \frac{e^2 z_i (z_i + 1)}{64(\epsilon_0 \pi E)^2} \left(\frac{E + m_0 c^2}{E + 2m_0 c^2} \right)^2 \frac{1}{\alpha_i^2 (1 + \alpha_i^2)^2} \quad (2-2)$$

式中： σ_i 是第 i 个元素的散射截面，单位是 m^2 ； $d\Omega$ 是微分立体角； e 是电子电荷；

z_i 是第 i 个原子的原子序数； ϵ_0 是自由空间的介电常数； E 是入射电子能量，单位是 eV； θ 是散射角； α_i 是屏蔽参数。

非弹性散射可以由 Bethe's 连续减速模型表示如下^[45]：

$$\frac{dE}{ds} = -\frac{N_A \rho e^2}{8\pi\epsilon_0^2} \sum_i \left(\frac{C_i Z_i}{A_i} \right) \frac{1}{E} \ln\left(\frac{aE}{I_i}\right) \quad (2-3)$$

式中： dE/ds 是单位运动距离的能量损失，单位为 eV/m ； N_A 是阿伏伽德罗常数； ρ 是固体材料密度； A_i 是第 i 种元素的原子量； a 是一个常数； C_i 是第 i 种元素的重量比； I_i 是平均化能量。

由上面的两个公式可以计算电子在固体材料中的散射与能量损失。典型的电子散射轨迹如图 2.1 所示。假定入射电子分别具有 10keV 和 20keV 的能量，固体材料是覆盖有 PMMA 的硅衬底。计算电子在固体中的散射需要用 Monte Carlo 方法。

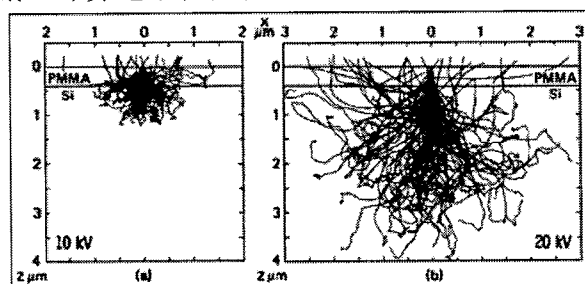


图 2.1 电子散射轨迹（入射电子能量：20kV;基底材料：硅）

从图 2.1 所示的电子轨迹图可以得到电子散射的一些特性^[46]。(a) 散射使单点入射的电子束在抗蚀剂层中扩散成比较大的范围。由于电子散射过程中出现的非弹性碰撞会将一部分能量消耗在抗蚀剂层中，因此，电子能量在抗蚀剂中的横向分布总是大于电子束曝光的图形，这也说明入射电子在抗蚀剂中被展宽。造成电子束展宽的散射称为前散射。(b) 由于抗蚀剂与硅为两种不同的材料，电子在材料界面会形成反射，反射后重新进入抗蚀剂层的电子同样可以使抗蚀剂曝光，这部分电子称为背散射电子。

电子散射与入射电子能量和基底材料性质有不可分割的关系。图 2.2 是不同能量电子的散射轨迹。与 10kV 能量的电子散射轨迹相比较，30kV 能量的电子散射范围扩大了 5~6 倍，散射深度也相应增加。Monte Carlo 模拟表明^[47]：与硅材料相比较，电子在砷化镓中的散射深度与范围减小，但是背散射电子数目增加。表 2.4 是计算的不同电子能量与不同基底材料的背散射电子数。计算的入射电子数为 50000 个，背散射电子数是电子进入基底材料后又重新返回抗蚀剂层的电子数。

表 2.4 不同基底材料与不同加速电压产生的背散射电子数^[47]

电子能量	基底材料	背散射电子数
20kV	硅	10325
50kV	硅	8660
50kV	砷化镓	16932

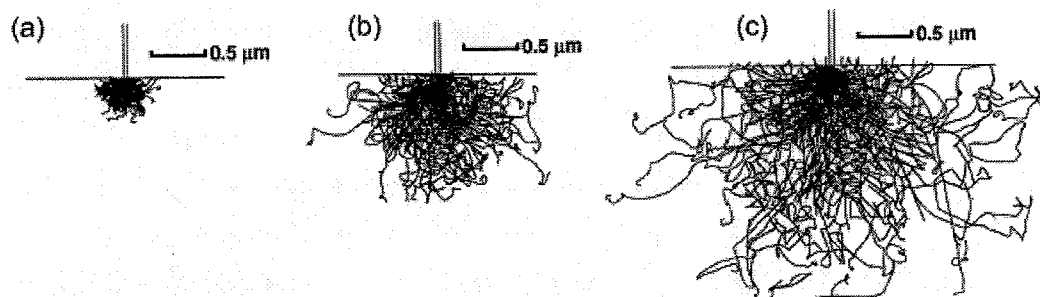


图 2.2 不同能量电子的散射轨迹: (a) 10kV, (b) 20kV, (c) 30kV

电子束前向散射与背散射还可以用点扩散函数表示,代表某一点入射电子在抗蚀剂中的能量分布。典型的点扩散能量分布如图 2.3 所示^[46]。模拟结果表明,随着深度的增加电子前向散射的能量分布展宽,背散射的能量累积也增加。除了前向散射与背散射造成电子能量分布展宽之外,还有一部分原因来自快二次电子。入射电子在抗蚀剂中转移的能量会激发形成大量低能量的二次电子,这些二次电子的能量在 2~50eV 之间,抗蚀剂的化学反应主要是由这些低能量的二次电子引发的。但有一小部分二次电子可以获得 1000eV 以上的能量。这些快二次电子可以做近距离散射扩散,造成能量分布的进一步展宽。

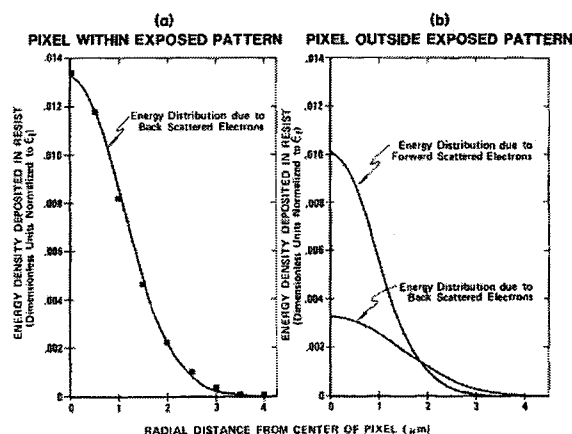


图 2.3 电子束点扩散能量分布^[46]

2.3.1 电子束曝光中的邻近效应

电子散射对曝光图形的影响是造成‘邻近效应’的主要原因。由点能量的分布可以推断出,如果相邻两个曝光图形的间距很小的话,则由于电子散射形成的曝光能量分布将会延伸到相邻的图形区域内,使曝光图形发生畸变。即使在同一个图形内,散射也会使图形边缘处的能量低于中间部分的能量。所以邻近效应表现在两方面,即图形之间的邻近效应与图形之中的邻近效应。早在上世纪 70 年代,电子束曝光的邻近效应就引起了人们的注意。例如,实验中研究人员发现,对于一条 10 μm 以上的单线曝光,线中部的剂量几乎是线边缘的两倍。这是因为中间部分包括了图形两端的电子束散射能量,而边缘部分的散射能量则扩散到图形之外的区域了。如果两条线之间

的间距小于 $1\text{ }\mu\text{m}$, 则双线曝光剂量必须比单线曝光的剂量低 30% 才能使两线之间的间隙不至于消失^[48]。

电子束曝光中邻近效应的产生是由于曝光剂量分布的不均匀造成的。即使相同尺寸的图形, 在密集的地方受到的曝光剂量高, 在稀疏的地方受到的曝光剂量低。要校正邻近效应就是设法使所有曝光图形都受到大致均匀的电子束能量。为此, 首先需要知道电子散射能量的分布情况, 或在相同曝光剂量下, 抗蚀剂中电子能量分布的不均匀情况。尽管用数值方法可以计算电子能量分布, 但对于具有上百万个图形的大规模集成电路设计, 完全用数值方法计算电子能量的分布情况即使在今天也是不现实的。为了解决这个问题, 20 世纪 70~80 年代, 发展出用近似函数来表达电子在抗蚀剂中的前向散射和背散射。点扩散函数的分布可以用一个双高斯函数来近似^[48], 双高斯函数的形式如下:

$$f(r) = \frac{1}{(1+\eta)\pi} \left\{ \frac{1}{\alpha^2} \exp\left[-\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2\right] + \frac{\eta}{\beta^2} \exp\left[-\left(\frac{r}{\beta}\right)^2\right] \right\} \quad (2-4)$$

双高斯函数中的参数虽然是曲线拟合参数, 但它们具有实际的物理意义。其中, α 代表前向散射范围, 单位为 μm ; β 代表背散射范围, 单位为 μm ; η 是背散射与前向散射能量之比。表 2.5 给出了几种不同电子能量、不同抗蚀剂厚度与不同基底材料情况下的双高斯函数的拟合参数^[49]。

表 2.5 双高斯函数拟合参数^[49]

电子能	基底材	抗蚀剂	$\alpha / \mu\text{m}$	$\beta / \mu\text{m}$	η
5	硅	0.5	1.33	0.18	0.74
10	硅	0.5	0.39	0.6	0.74
20	硅	0.5	0.12	2.0	0.71
25	硅	0.2	0.0197	0.2954	0.4797
50	硅	0.5	0.0165	6.6891	0.3146
50	硅	0.5	0.025	5.8962	0.1941
50	砷化镓	0.5	0.025	3.55	0.674
100	硅	0.5	0.007	31.2	0.74

电子束曝光邻近效应不但与电子的散射有关, 而且与曝光显影条件、基底材料以及抗蚀剂材料都有密切的关系。因此, 点扩散分布或者双高斯函数的拟合参数最好通过实验测量取得。目前已经有多种实验方法被用来测量电子束扩散参数^[50-57], 但由于实验条件的不同, 特别是显影条件的差异, 即使对于同样的基底材料, 同样的抗蚀剂厚度和曝光能量, 所得到的拟合参数仍然差别较大。

2.3.2 电子束曝光邻近效应的校正

曝光剂量校正

剂量校正是应用较为广泛的一种方法。剂量修正的基本原理是设法使所有曝光图形都得到均匀一致的曝光能量。从前述我们已经知道,由于电子散射的存在,在同一曝光剂量下曝光图形的能量分布是不均匀的。为达到均匀一致的能量分布,就要调整改变图形间的曝光剂量。为了实现这种补偿,‘自洽’(self-consistent technique)是一种比较准确的技术^[58]。该方法首先假定一个初始剂量,然后计算所有曝光图形的能量分布,其中包括相邻图形间因电子散射贡献的能量。然后根据已知能量分布调整相应各点的曝光剂量,再次计算能量分布。如此循环计算,直至两次计算的能量分布在一个允许的范围之中,就可以停止计算。最终的结果是曝光图形的不同部分具有不同的曝光能量。从理论上讲,这种方法需要计算所有曝光图形之间的电子散射的影响,因此其计算量是非常之大的。这种方法求得的曝光剂量分布比较精确,但是对于具有上百万个图形的集成电路来说,这种求解方法已经变得不可接受。因此,又提出了一种快速的方法,即几何图形分割校正方法。

几何图形分割校正是将所有图形按电子散射半径范围做统一的简单的几何分割,如图 2.4 所示。根据计算的能量分布决定各个局部分割部分的曝光剂量,一般选取一个能量最高部分为基准,然后进行相应的修正。

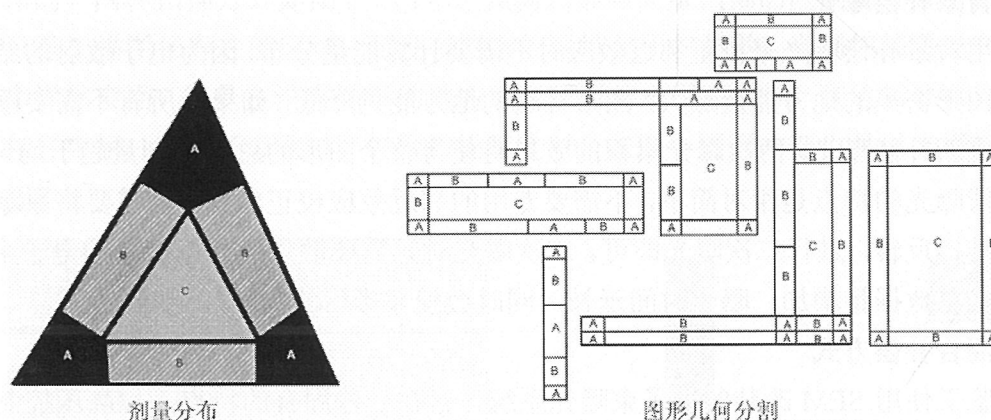


图 2.4 几何图形分割校正剂量

图形尺寸补偿校正

邻近效应的另一种途径是通过改变图形尺寸来补偿因电子散射而造成的曝光图形的畸变。如图 2.5 所示。

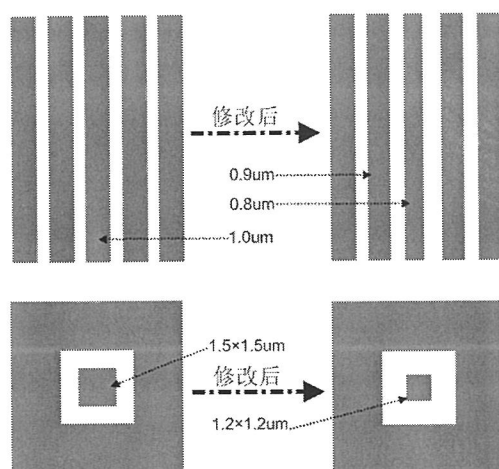


图 2.5 图形尺寸修改补偿曝光剂量

应用该方法补偿剂量时,图形密集的地方可以适当缩小每个图形的尺寸以补偿局部能量过高的影响,图形稀疏的地方可以适当增加每个图形的尺寸补偿局部能量过低的影响。由于受到图形大小的限制,这种方法动态校正的范围较小,仅适用于那些无法进行变剂量曝光的系统。

背景补偿曝光

用背景补偿曝光来校正邻近效应时不需要计算能量分布,因为电子散射的结果总是使图形密集的地方能量加大,图形稀疏的地方能量降低,如果将所有不需要曝光的地方重新补偿曝光,两次曝光累积的效果将使得整个图形的总曝光剂量趋于均匀。背景补偿曝光的特点是相对简单,不需要专用的邻近效应校正软件,只需要将原曝光图形的结构反转,进行二次曝光即可。二次曝光时只需要散焦的和低能量的电子束。其缺点是总数据量增加,曝光时间延长,同时会使显影后的图形反差降低。

混合补偿方式

鉴于使用 SEM 改装的电子束曝光系统,存在一些固有的特点,如高压控制取决于电镜、扫描步距取决于图形发生器的性能、最小束斑直径决定于电镜的性能等。我们提出了一种新的方法来补偿邻近效应的影响。由图 2.3 可以看出,在距离粒子入射点 $3\mu\text{m}$ 的时候,入射粒子束的前散射和背散射的能量密度已经很低,以致于不能使抗蚀剂分子发生化学键的变化,因此,在 $3\mu\text{m}$ 远处的图形曝光已经不受其他点的邻近效应的影响了。在本文中我们主要想制备纳米量级间距的大电极图形结构,电极本身会在几十个 μm 以上,针对这种情况我们使用新的补偿方式,如图 2.6 所示。

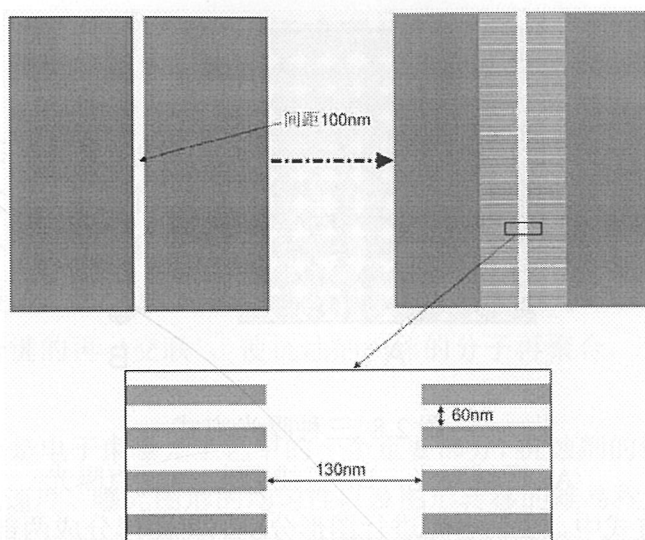


图 2.6 图形分割与扫描方式混合补偿

SEM 改装的电子束曝光系统是以矢量方式工作的，而扫描电镜是以光栅扫描方式工作的。两种扫描方式如图 2.7 所示。光栅扫描与矢量扫描的区别是：矢量扫描曝光时只是扫描图形存在的区域，而没有图形的区域是不扫描的；光栅扫描曝光时会扫描整个样品表面，但是在没有图形的地方束闸可以将电子束关断，到达需要曝光的区域时打开束闸，让电子束通过。矢量扫描曝光时，在每个图形内部也是以光栅扫描方式进行的。

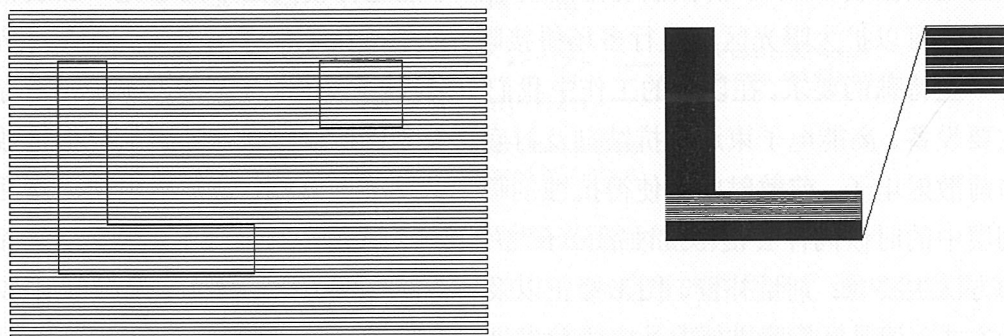


图 2.7 光栅与矢量扫描方式

图形发生器可以输出的扫描控制方式有区域、直线、点三种。在这三种方式中，区域曝光的时候，以光栅扫描进行；这里的直线（理论上是“零”宽度的）控制方式是根据给定的剂量使电子束以一个束斑的宽度扫描一条直线；点方式是控制一个束斑大小的电子束的在给定剂量下在图形确定的位置停留一段时间。三种控制方式如图 2.8 所示。

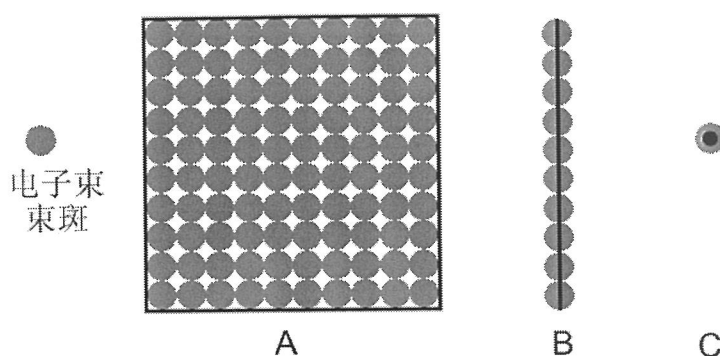


图 2.8 三种曝光方式

A. 区域曝光; B. 直线曝光; C. 点曝光

在混合补偿方式中, 我们首先进行图形分割, 将图形分成两部分: 图形中心 $3\mu\text{m}$ 内的以及 $3\mu\text{m}$ 以外的。对远离中心 $3\mu\text{m}$ 以上的部分我们不做修正, 只对 $3\mu\text{m}$ 以内的图形进行修正。然后对需要修正的这部分图形进行进一步的处理: 将其分割成为零宽度直线 (直线间距为 60nm)。用直线的扫描方式来曝光区域, 这也相当于是利用邻近效应来校正邻近效应。

2.4 本章总结

本章中介绍了 SEM 改装的电子束曝光系统的主要组成部分: 扫描电子显微镜、图形发生器、束闸系统、精密定位工件台系统, 以及电子束曝光对抗蚀剂的要求等。由于 SEM 本身没有电子束关断开启功能, 加装束闸系统可以在曝光过程中实现对电子束的通断控制; SEM 的扫描场范围较小, 不能进行较大图形的曝光, 加装精密定位工件台可以扩大曝光区域进行多场拼接曝光; 电子束不同于紫外线, 因此对抗蚀剂也有一些特殊的要求。在以后的工作中我们将利用这个曝光系统作为制备相变存储器的主要设备。高能电子束进入抗蚀剂及衬底材料中的时候, 会发生碰撞产生背散射电子与前散射电子。前散射电子使得抗蚀剂曝光范围横向展宽, 背散射电子重新回到抗蚀剂层中的时候同样会使得抗蚀剂分子发生变化, 对曝光结果产生影响。消除邻近效应的方法主要有: 剂量补偿、图形修正以及背景曝光等方式。剂量补偿是使用较多的一种方式, 但是计算量非常之大, 为此发展了几何图形校正方法, 可以快速地进行剂量补偿。在实际工作中, 针对我们使用的电子束曝光系统的实际情况 (由 SEM 改装而来) 提出一种混合补偿方式, 先进行图形分割校正, 然后利用直线曝光的方式来对区域进行曝光。

第三章 电子束曝光工艺研究

3.1 引言

电子束曝光实质上是一个带有一定能量的电子群与抗蚀剂的有机高分子聚合物分子相互作用的过程。在这个过程中，电子将自身携带的能量通过碰撞传递给抗蚀剂分子，使抗蚀剂分子的某些结合键得到能量而被激发，从而发生结合键的‘断裂’，抗蚀剂分子发生裂解，变成更小的分子，降低了分子量。但是，这种分子结合键被激发后也能发生结合键的再‘交联’，使抗蚀剂相邻的分子再聚合，变成比原来分子量更大的聚合物。

抗蚀剂的选择是电子束曝光工艺中的一个重要部分，抗蚀剂的性质将决定曝光图形的分辨率、曝光速度、曝光图形的均匀性以及图形转移的难易程度。理想的抗蚀剂应该具有以下特性：具有较高的灵敏度，在曝光后的较长时间（如几周时间）内具有一定的稳定性，在真空环境下图形畸变小，在显影过程中的溶胀和图形变形要尽可能小，在刻蚀过程中对衬底材料要具有较高的选择性，同时应具有高分辨率和高对比性。

抗蚀剂通常可以分为正性抗蚀剂和负性抗蚀剂两种。在正性抗蚀剂的曝光过程中，电子束会使抗蚀剂分子链断裂，从而在曝光区域形成较小的抗蚀剂分子，分子量的不同导致抗蚀剂在显影溶液中的溶解度也不同。PMMA 是开发较早同时也是使用和研究较为广泛的一种电子束正性抗蚀剂，如图 3.1 所示^[60]，PMMA 具有极高的分辨率可以实现 10nm 以下的图形结构。

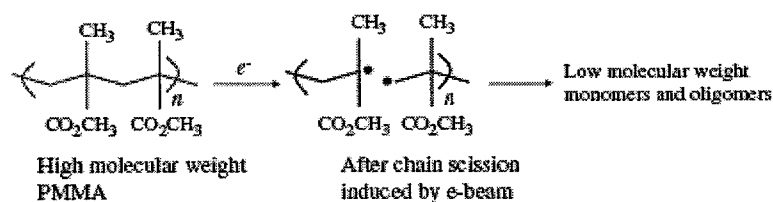


图 3.1 PMMA 分子链曝光前后的变化^[60]

在负性抗蚀剂的曝光中，抗蚀剂分子在电子束能量的作用下，通常会发生交联，从而生成更大分子量的聚合物。表 3.1 是一些常用电子束抗蚀剂的性能比较。

表 3.1 电子束抗蚀剂性能比较

Resist	Type	Typical sensitivity ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Developer	Resolution
PMMA	Positive	300	MIBK/IPA, IPA/Water, Acetone	Sub-5nm
P(MMA MAA)	Positive	150	MIBK/IPA	Sub-100nm
ZEP520	Positive	150	Amyl-acetate,	20nm

续 上 表				
UV5	Positive	50	Shiply CD26	50nm
NEB31	Negative	50	TMAH	40nm
HSQ	Negative	800	TMAH	7nm
Ma-N 2403	Negative	400	MF319	Sub-80nm

3.2 正性抗蚀剂 PMMA 在衬底材料 GST、W、SiN 上的曝光研究

3.2.1 相关实验设备

Hitachi S-3000 型扫描电子显微镜改装的电子束曝光系统，主要用于电子束光刻；

Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜，用于观测电子束光刻后的图形结果；

Coat ST22+型真空吸附涂胶机，用于抗蚀剂的旋涂；

MTI 型自动温控热板，用于抗蚀剂样品的烘干；

DHG-9023 型自动温控烘箱，用于样品及抗蚀剂的加热烘干；

Nikon 显微镜，用于观测样品及抗蚀剂表面；

CVD 设备，用于 SiN 薄膜的制备

MLH-2300RDE 型多靶磁控溅射仪，用于制备 GST、W、ST 等薄膜材料；

3.2.2 样品制备

在本文中我们需要在硅衬底上制备三种薄膜样品，GST、W、SiN。具体工艺如下：

1).清洗硅片

1#液：氨水：双氧水：去离子水=1：2：5，将硅片放入1#液中煮沸5分钟，冷却，去离子水冲洗3分钟，然后氮气吹干。主要作用：去除硅表面的油污和大颗粒。

2#液：盐酸：双氧水：去离子水=1：2：5，将硅片放入2#液中清洗，方法同1#液，主要作用是去除硅片表面的金属离子。

2).热氧化生长一层二氧化硅，进行衬底隔离，厚度约1μm；

3).薄膜制备

本实验中 GST、W 薄膜采用磁控溅射的方法制备，SiN 采用 CVD 的方法制备，具体参数如表 3.2 所示^[61]。

表 3.2 GST、W 薄膜制备工艺参数^[61]

薄膜样品	溅射气压/Pa	溅射功率/W	溅射速率/(nm/s)	薄膜厚度/nm
GST	0.12	200	0.67	100
W	0.08	300	0.083	100

4). 涂胶: PMMA (950k), 浓度 2%, 具体工艺如表 3.3 所示。

表 3.3 抗蚀剂前处理工艺参数

衬底类型	涂胶转速(rpm)	旋涂时间(sec)	前烘方式	前烘温度(°C)	前烘时间(min)	抗蚀剂厚度(nm)
GST	4000	30	热板	180	10	120~150
W	4000	30	热板	180	10	120~150
SiN	4000	30	热板	180	10	120~150

5). 曝光后显影: 使用高对比度显影液^[62-72]

3.2.3 抗蚀剂曝光及结果分析

一. 电镜及图形发生器状态调整

抗蚀剂曝光之前需对扫描电镜及图形发生器进行适当的调整和设置, 这是非常关键的一步, 将直接决定图形的曝光结果。这一步包括两部分: 精确调整电镜及图形发生器的各项参数、确定样品的曝光位置。

二. 抗蚀剂曝光工艺参数的设置及曝光结果分析

将电镜以及图形发生器的各项参数调整好之后就可以设定曝光参数进行曝光, 工艺参数的设置如表 3.4 所示。曝光图形为 50nm 直径的圆孔及 50nm 宽度的直线。(每个编号中有三个样品 A, B, C: A-GST; B-W; C-SiN)

表 3.4 曝光工艺参数设置

样品编号	电压(kV)	束流(pA)	工作距离(mm)	剂量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	灯丝电流(μA)
1	5	6.2	5.4	150	76
2	15	6.2	5.4	150	76
3	30	6.2	5.4	150	76
4	30	3.8	5.3	150	143
5	30	5	5.3	150	143
6	30	9.2	5.3	150	143
7	30	12	5.3	150	143
8	30	24.5	5	150	146

续上表					
9	30	24.5	10	150	146
10	30	24.5	15	150	146
11	30	24.5	20	150	146

A. 加速电压对曝光结果的影响

不同加速电压在衬底 GST 上的曝光结果如图 3.2 所示。

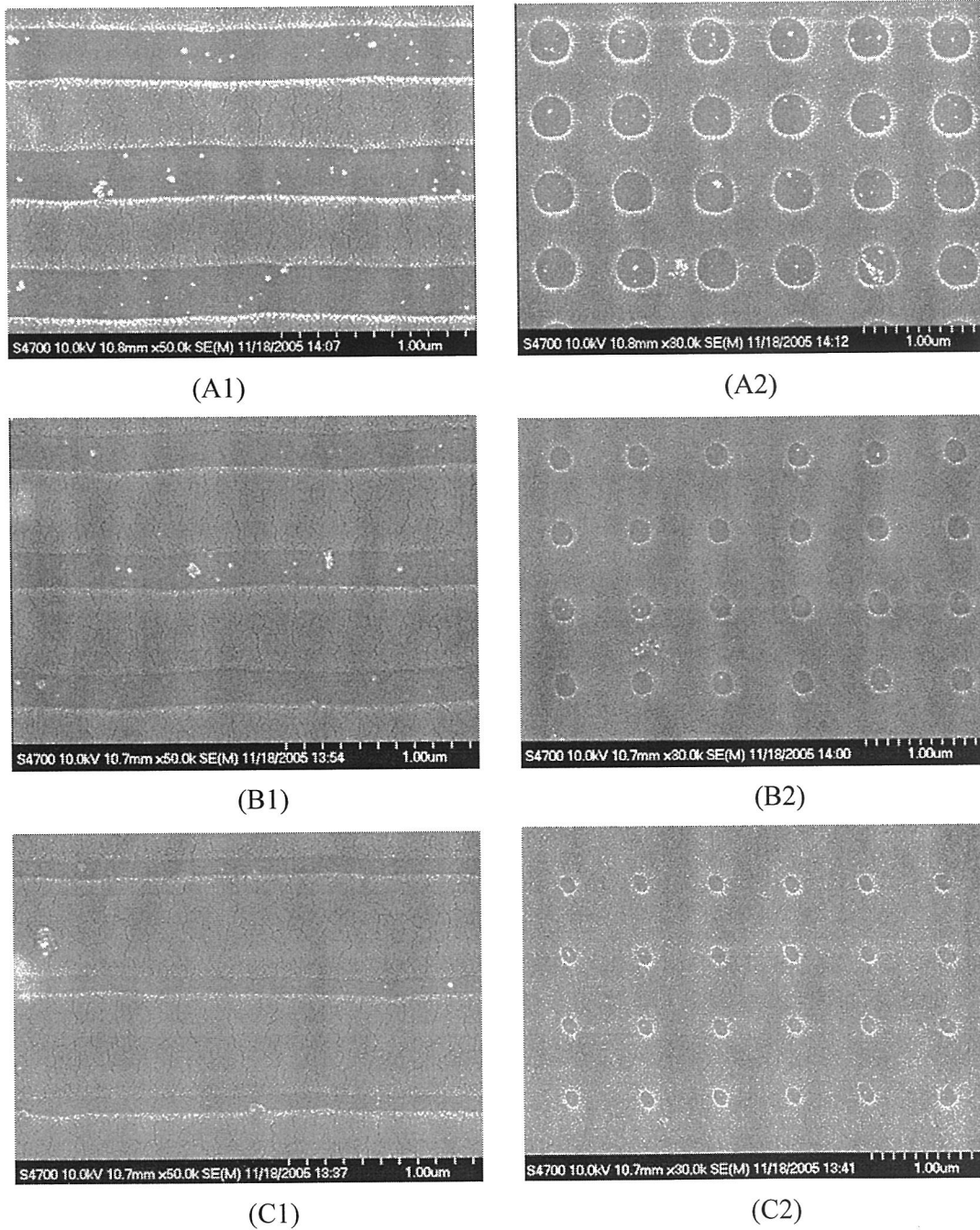


图 3.2 不同加速电压的曝光结果
(加速电压, A: 5KV; B: 15KV; C: 30KV)