

УДК 537.533.35.7:519.245

## Моделирование поляризации диэлектрика в процессе облучения электронным пучком

С. С. Борисов, Е. А. Грачёв, Н. Н. Негуляев, Е. А. Черёмухин

Физический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,  
Москва, Россия

С. И. Зайцев

Институт проблем технологий микроэлектроники РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

*На основе метода Монте-Карло предложен новый подход к моделированию взаимодействия электронов с веществом. Рассмотрен ряд явлений, связанных с выделением энергии и накоплением заряда в облучаемом образце. Проведен расчет распределений потенциала электрического поля и поляризации резистов, создаваемых накопленным в процессе облучения зарядом. Показано, что зарядка является существенным обстоятельством, способным вызвать значительную потерю точности в электронной литографии.*

Актуальность изучения процессов взаимодействия электронного пучка с веществом определяется существованием влияния накопленного заряда на подлетающий пучок, которое известно

как в электронной микроскопии, так и в электронной литографии сверхбольших интегральных микросхем (СБИС), где пучок электронов используется как технологический инструмент

для получения скрытого рисунка в тонком слое радиационно-чувствительного резиста (полимера). Вследствие указанного эффекта искажается рисунок микросхемы или фотошаблона [1]. В работе [2] показано, что максимальное отклонение  $x_e$  в боковом направлении электронов пучка с разгоняющим напряжением  $U_0$  при подлете к образцу, потенциал на поверхности которого равен  $V$  (рис. 1), оценивается формулой

$$x_e = 0,1VL/U_0, \quad (1)$$

где  $L$  — рабочий отрезок микроскопа.

Такое смещение испытывает пучок в случае, если одна половина поверхности образца заряжена до потенциала  $V$ , в то время как потенциал другой равен нулю. Полагая  $V = 10$  В,  $U_0 = 10$  кВ,  $L = 10$  мм, находим, что значение отклонения  $x_e$  может достигать 1 мкм, что в ряде случаев является недопустимым как в электронной микроскопии, так и в электронной литографии.

В работах [2, 3] описано наблюдение положительной подзарядки части облучаемого образца. Этот факт нельзя объяснить только лишь внесением в образец электронов зонда. Для понимания положительной подзарядки следует учитывать процессы ионизации атомов облучаемого вещества и транспорта вторичных электронов.

Цель данной статьи — построение такой модели взаимодействия электронного пучка с веществом, которая не только бы качественно объясняла данное явление, но также позволяла бы вычислять количественные характеристики, связанные с процессом зарядки: пространственное распределение потенциала и поляризацию резиста. Так как полный расчет всех явлений, происходящих в веществе в процессе облучения, представляет собой очень сложную задачу, необходимо отметить, что настоящая работа имеет оценочный характер.

### Модель взаимодействия электронов с веществом

Для расчета взаимодействия электронов с твердым телом применяется ставший уже классическим для подобного рода расчетов, метод Монте-Карло [4–9]. Наиболее точной, известной и хорошо изученной в настоящее время является модель однократного рассеяния.

### Модель непрерывного торможения Бете-Блоха

В первом приближении для описания процессов рассеяния используется подход на основе теории непрерывного торможения Бете-Блоха. Для описания сечения рассеяния электрона в процессе упругих взаимодействий (для элементов с порядковым номером  $Z < 30$  и достаточно высокой энергии пучка) используется модифицированная формула Резерфорда [4, 5]:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{Z(Z+1)e^4}{4E^2(1-\cos\theta + 2\beta_N)^2},$$

где  $\theta$  — угол рассеяния;

$\beta_N = 3,43Z^{2/3}/E$  — параметр экранирования ядра электронами;

$E$  — энергия электрона;

$e$  — его заряд.

В этой теории считается, что электрон теряет энергию непрерывно, отклоняясь в упругих столкновениях. Дифференциальные потери энергии выражаются модифицированным законом Бете, который для многокомпонентного вещества имеет вид [5]:

$$\frac{dE}{ds} = -\frac{2\pi e^4 \rho N_a}{E} \sum_{i=1}^{N_{el}} C_i \frac{Z_i}{A_i} \ln\left(\frac{1,166(E + 0,8J_i)}{J_i}\right),$$

где  $J_i$  — эффективный потенциал ионизации  $i$ -го элемента;

$N_a$  — число Авогадро;

$\rho$  — плотность вещества;

$N_{el}$  — число элементов, входящих в состав вещества;

$C_i$  — массовая концентрация  $i$ -го элемента;

$A_i$  — атомная масса  $i$ -го элемента;

$Z_i$  — порядковый номер  $i$ -го элемента.

Эффективный потенциал ионизации  $J$  элемента с атомным номером  $Z$  может быть оценен по одной из известных эмпирических формул, например по формуле Бергера-Слетзера [10]:

$$J(\text{кэВ}) = 9,76Z + 58,5/Z^{0,19}.$$

### Модель быстрых вторичных электронов

Для описания процессов ионизации в первом приближении обычно используют механизм генерации так называемых быстрых вторичных электронов. Для учета их рождения в процессе столкновений первичного электрона с электронами атомов вещества вводится сечение ионизации, которое в расчете на один атом имеет вид [7]:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\varepsilon} = Z \frac{\pi e^4}{E^2} \left( \frac{1}{\varepsilon^2} + \frac{1}{(1-\varepsilon)^2} \right),$$

$$\varepsilon_c < \varepsilon = \frac{E_s}{E} = \sin^2 \theta, \quad (2)$$

где  $E_s$  — энергия вторичного электрона;

$\theta$  — угол отклонения первичного электрона;

$\varepsilon_c$  — пороговый уровень передаваемой энергии, который чаще всего выбирается из диапазона  $0 < \varepsilon_c < 1/2$ .

В этом случае средние потери энергии первичного электрона на рождение вторичной частицы вычитаются из общих потерь [7]:

$$\left(\frac{dE}{ds}\right)_{Other} = \left(\frac{dE}{ds}\right)_{Bethe} - \left(\frac{dE}{ds}\right)_{Evans},$$

$$\text{где } \left(\frac{dE}{ds}\right)_{Evans} = \sum_{i=1}^{N_{el}} N_i Z_i \int_{\varepsilon_c}^{1/2} E\varepsilon \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right)_{Evans} d\varepsilon;$$

$N_i$  — концентрация атомов  $i$ -го сорта.

**Подробное моделирование каналов неупругого рассеяния**

Для наиболее точного описания процессов взаимодействия рассеяния электронов в веществе необходимо, по возможности, максимально детализировать все возможные типы процессов, которые происходят при проникновении электронов в вещество. При этом типы взаимодействий недостаточно разделять на упругие и неупругие, а следует подробно рассмотреть неупругие типы взаимодействий. Как известно, основными неупругими каналами взаимодействия являются ионизация внутренних атомных оболочек, взаимодействие с электронами проводимости или электронами внешних оболочек и возбуждение плазмонов (для металлов). Для моделирования процесса ионизации внутренних атомных оболочек в работе использована полуэмпирическая формула Гринзинского [11]:

$$d\sigma(E') = \frac{\pi e^4}{EE_s^2} \left( \frac{E}{E + E_j} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{E_s}{E} \right)^{E_j/(E+E_j)} \times \left( 1 - \frac{E_j}{E} + \frac{4E_j}{3E_s} \ln \left( 2,7 + \sqrt{\frac{E - E_s}{E_j}} \right) \right),$$

где  $E$  — энергия первичного электрона;  
 $E_j$  — энергия связи  $j$ -го электрона.

Сечение возбуждения объемных плазмонов в веществе в расчете на один атом определяется так [4, 12]:

$$\sigma_{pl}(E) = \frac{n_v \pi e^4}{EE_p} \ln \left( \frac{\vartheta_c^2 + \vartheta_E^2}{\vartheta_E^2} \right),$$

где  $\vartheta_E = \frac{E_p}{2E}$ ;

$n_v$  — среднее число валентных электронов атома, находящихся в зоне проводимости;

$\vartheta_c$  — критическое значение угла отклонения первичного электрона, до которого происходит возбуждение коллективных колебаний электронной плазмы;

$E_p$  — энергия плазмона, которая может быть оценена по формуле Ленгмюра:

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{4\pi N_a e^2}{m}}.$$

Критическое значение угла отклонения  $\vartheta_c$  может быть рассчитано так [12]:

$$\vartheta_c = 0,353 \sqrt{\frac{E_f R_0}{E a_0}}, \quad R_0 = \left( \frac{3}{4\pi N_v} \right)^{1/3},$$

где  $R_0$  — среднее расстояние между свободными электронами вещества;

$E_f$  — энергия Ферми;

$a_0$  — первый борковский радиус;

$m$  — масса электрона;

$\hbar$  — постоянная Планка;

$N_v$  — объемная концентрация свободных электронов, которая связана с  $n_v$  соотношением  $N_v = \rho N_a n_v / A$ . Для металлов  $n_v$  полагается равным числу валентных электронов.

При угле отклонения больше критического  $\theta > \vartheta_c$  взаимодействия с валентными электронами уже становится одночастичными, т. е. более не носят коллективного характера. При этом используется сечение, подобное формуле (2), но с добавлением так называемого обменного слагаемого, которое в расчете на один атом принимает вид [4]:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\varepsilon} = n_v \frac{\pi e^4}{E^2} \left( \frac{1}{\varepsilon^2} + \frac{1}{(1-\varepsilon)^2} - \frac{1}{\varepsilon(1-\varepsilon)} \right), \quad \varepsilon_c < \varepsilon < \frac{1}{2},$$

где  $\varepsilon_c = \sin^2 \vartheta_c$ .

Моделирование траекторий электронов в этом приближении ведется до некоторого порогового значения энергии  $E_c$ , ниже которого электрон или считается остановившимся или используются другие наборы сечений для дальнейшего описания взаимодействия. В описываемой в данной работе модели использовано значение  $E_c = 0,1$  кэВ.

В некоторых случаях потери энергии на другие, менее существенные акты взаимодействия (электрон-фононные взаимодействия, генерация поверхностных плазмонов и т. д.), могут быть оценены, например, как разница между непрерывными потерями и средними потерями на один акт соударения [8]:

$$\left( \frac{dE}{ds} \right)_{Other} = \left( \frac{dE}{ds} \right)_{Bethe} - \left( \frac{dE}{ds} \right)_{Gryzinski} - \left( \frac{dE}{ds} \right)_{Plasmon} - \left( \frac{dE}{ds} \right)_{Valence}.$$

Данный подход не является общепринятым. Например, авторы работы [6] такими "остатками непрерывных потерь" пренебрегают и рассматривают только дискретные потери энергии на каждом акте соударения.

**Моделирование накопленного заряда**

В качестве образцов для оценки распределения заряда по различным моделям были выбраны трехслойные структуры (резист, металл, стекло), используемые в литографии (см. рис. 1). Для расчетов взяты модели дискретных потерь энергии и модель генерации "быстрых вторичных электронов". В табл. 1 приведены обозначения моделей, используемых при расчетах.

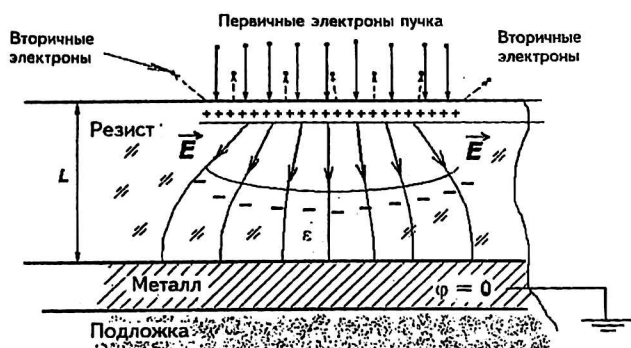


Рис. 1. Трехслойная структура (резист, металл, подложка), используемая для приготовления оптических шаблонов в электронной литографии

Таблица 1

Номер модели	Наборы сечений
Модель 1 (полная модель)	Упругое рассеяние + ионизация внутренних оболочек (Гризинский) + ионизация внешних валентных + генерация плазмонов (только для металлов) + остаток потерь по Бете для неметаллов
Модель 2 (генерация "быстрых вторичных электронов")	Упругое рассеяние (Резерфорд) + генерация "быстрых вторичных электронов" + непрерывные потери энергии

Параметры веществ и элементов, использованные для моделирования, указаны в табл. 2.

Для расчетов параметры структуры, представленной на рис. 1, были выбраны следующими: резист — ПММА (толщина 400 нм), металл — хром (100 нм), подложка (стекло) — оксид кремния. Доза облучения составляет 50 мкКл/см<sup>2</sup>, энергия пучка — 20 кэВ, размер пучка — 1×1 мкм. Интегральные распределения поглощенного заряда по глубине резиста, рассчитанные по моделям 1 и 2, представлены на рис. 2.

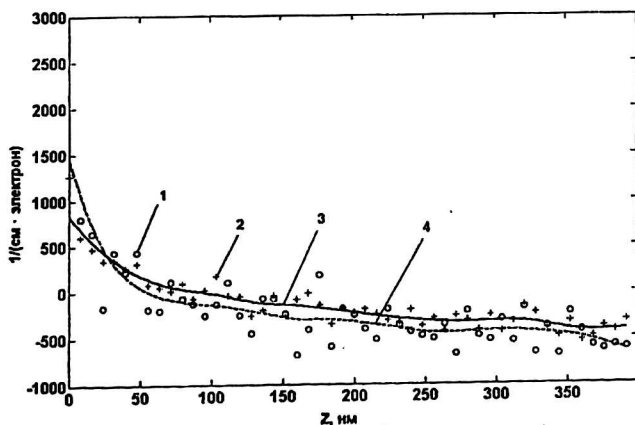


Рис. 2. Интегральное распределение плотности заряда по глубине резиста для образца 1:

1 — значения плотности заряда, рассчитанные по модели 2 ("быстрые вторичные электроны"); 2 — значения плотности заряда, рассчитанные по модели 1 (полная); 3 — аппроксимация сплайном значений 2; 4 — аппроксимация сплайном значений 1

### Расчет электрического поля схемой на установление счета

Одной из важнейших величин, характеризующих зарядку диэлектрика, является потенциал электрического поля, создаваемый внесенным зарядом внутри резиста и вблизи его поверхности. Качественные модели, такие как модели заряженного "двойного слоя", заряженных цилиндров или полусфер [14—16] не всегда дают адекватную оценку явлений, происходящих в процессе облучения. Наиболее точное значение потенциала получается только в результате непосредственного численного расчета. В данной работе полагается, что весь заряд, проникающий в образец, попадает на глубокие ловушки диэлектрика и остается там, т. е. вкладом токов электронно-возбужденной проводимости пренебрегается, и для зарядовых явлений, происходящих в процессе облучения, таким образом, получается оценка "сверху".

Уравнение Пуассона, решаемое для определения потенциала электрического поля, выглядит так:

$$\Delta\phi_1 = -e\bar{c}(\vec{r}) / \epsilon\epsilon_0; \quad \Delta\phi_2 = 0;$$

$$\left. \frac{\partial\phi_{1,2}}{\partial x} \right|_{x=\pm\infty} = 0; \quad \left. \frac{\partial\phi_{1,2}}{\partial y} \right|_{y=\pm\infty} = 0;$$

$$\phi_1|_{z=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial\phi_2}{\partial z} \right|_{z=\pm\infty} = 0;$$

$$\epsilon \left. \frac{\partial\phi_1}{\partial z} \right|_{z=L-0} = \left. \frac{\partial\phi_2}{\partial z} \right|_{z=L+0},$$

где  $\phi_1$  — потенциал в области резиста;  
 $\phi_2$  — потенциал в вакууме;  
 $L$  — толщина слоя резиста;  
 $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость резиста;  
 $\epsilon_0$  — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума;  
 $\bar{c}(\vec{r})$  — объемная плотность инжектированного заряда.

Для нахождения решения приведенных уравнений использована схема на установление счета [17].

Таблица 2

Параметры веществ, использованных при моделировании [13]

Вещество	Формула	Мол. масса, г/моль	Плотн., г/см <sup>3</sup>	$E_f$ , эВ	$E_g$ , эВ	$E_p$ , эВ	$a$ , Å	$\epsilon$	$n_v$
Хром	Cr	52	7,19	7,8	—	26,2	2,3	—	6
Стекло	SiO <sub>2</sub>	60	2,32	—	9	—	2,7	3,9	8
ПММА	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100	1,19	—	5	—	—	2,8	40

На основе рассчитанного двумя разными моделями (см. табл. 1) суммарного заряда найден потенциал электрического поля внутри резиста (см. рис. 1). Построены распределения потенциала по глубине вдоль оси пучка и на поверхности резиста. Результаты расчетов представлены на рис. 3, 4. Видно, что потенциал на поверхности положителен. Использование формулы (1) с рабочим отрезком установки  $L$ , равным 10 мм, означает, что отклонение может достигать 0,5 мкм, что указывает на важность учета влияния инжектированного заряда на подлетающий пучок. Улучшение чувствительности (т. е. уменьшение дозы) приводит к пропорциональному уменьшению потенциала поверхности и, соответственно, к уменьшению величины отклонения пучка. Полагая, что приемлемое отклонение не превышает 50 нм, получаем, что доза (чувствительность) должна быть меньше 5 мкКл/см<sup>2</sup>. Это совпадает с чувствительностью лучших резистов. Таким образом, зарядка остается существенным обстоятельством, способным вызвать значительную потерю точности в электронной литографии.

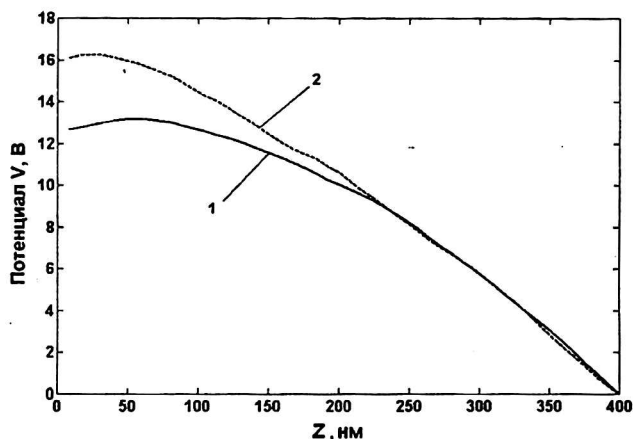


Рис. 3. Распределение потенциала по глубине в ПММА в точке  $(0, 0)$  (вдоль оси влета пучка): 1 — расчет по модели 1 ("полная"); 2 — расчет по модели 2 ("быстрые вторичные электроны") (табл. 1)

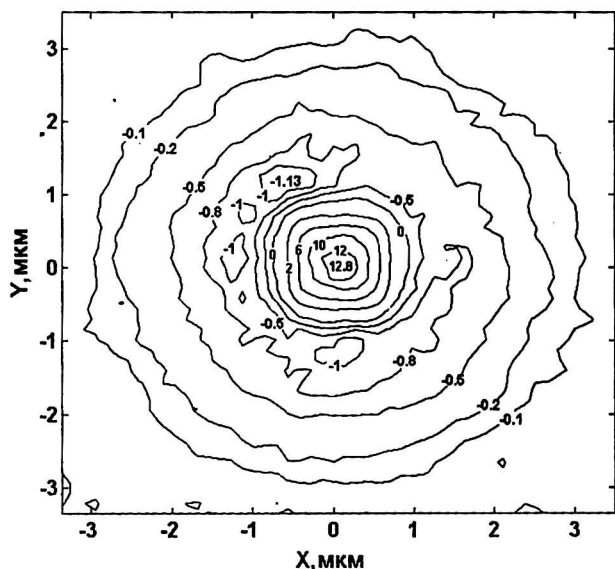


Рис. 4. Распределение потенциала на поверхности резиста. Расчет заряда произведен по модели 1 (табл. 1). Значения потенциала приведены в вольтах

### Поляризация диэлектрика под действием электрического поля

Как известно, резисты являются диэлектриками, поэтому, зная потенциал внутри резиста, можно рассчитать реакцию резиста на образующееся электрическое поле — поляризацию среды. Вектор поляризации  $\vec{P}$  в каждой точке связан с электрическим полем  $\vec{E}$  и потенциалом  $\phi$  соотношениями:

$$\vec{E} = -\text{grad}\phi, \quad \vec{P} = -(\epsilon - 1)\vec{E} / (4\pi).$$

В данной работе рассчитаны значения вектора поляризации резистов в электрическом поле, образующемся в результате воздействия электронным пучком. График распределения по глубине компоненты вектора поляризации  $P_x(z)$  в точке  $(-480, 0)$  нм представлен на рис. 5. Хорошо видно, что для ПММА, обладающего низкой чувствительностью и требующего большую дозу облучения, величина поляризации может принимать достаточно существенные значения (до 10 МВ/м). Значения, приведенные на графике, отличаются от пробойных всего на порядок [13].

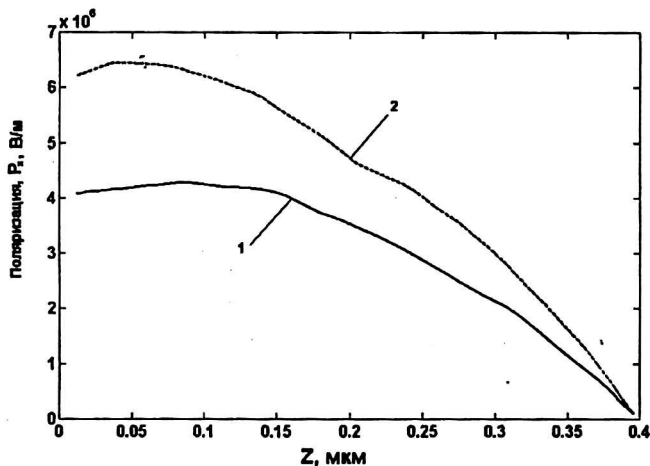


Рис. 5. Распределение компоненты вектора поляризации  $P_x(z)$  по глубине в точке  $(-480, 0)$  нм (там, где модуль вектора поляризации принимает максимальное значение): 1 — расчет по модели 1; 2 — расчет по модели 2 (табл. 1)

Для негативных резистов образуемое в результате облучения электрическое поле может оказывать влияние на транспорт частиц, участвующих в процессах сшивки межмолекулярных связей полимера. Большую часть таких активных частиц, как правило, образуют ионы водорода, выбиваемые из молекул полимера налетающими электронами [18]. Можно оценить смещение, испытываемое протонами  $H^+$  в резисте в результате действия электрического поля при термическом отжиге образца (см. рис. 1) после экспонирования [19]. Справедливо оценочное соотношение:

$$x_H = \mu_H Et = \frac{eD_H Et}{kT},$$

где  $x_H$  — расстояние, проходимое ионами  $H^+$  за время отжига  $t$ ;  
 $E$  — напряженность электрического поля;  
 $T$  — температура отжига;  
 $D_H$  и  $\mu_H$  — соответственно, коэффициент диффузии и подвижность протонов в резисте;  
 $k$  — постоянная Больцмана.

Полагая  $D_H = 50 \text{ nm}^2/\text{с}$ ,  $t \approx 100 \text{ с}$ ,  $T \approx 400 \text{ К}$  [19],  $E \approx 10 \text{ МВ/м}$ , находим, что величина смещения  $x_H$  может достигать 1 мкм.

Таким образом, электрические поля, возникающие в резистах при обработке электронным пучком трехслойных образцов (см. рис. 1), являются фактором, способным вызвать значительное смещение протонов при термическом отжиге и вследствие этого существенную потерю точности при изготовлении фотошаблона.

### Заключение

В представленной работе предложен новый подход к моделированию взаимодействия электронных пучков с веществом. Модель непрерывных потерь энергии не может адекватно описывать эффект положительной зарядки поверхности резиста, поэтому важен учет процессов ионизации вещества. В работе представлены модели, учитывающие эти явления, и произведено их сравнение. Для оценки потенциала внутри резиста, на его поверхности и в вакууме предложен подход на основе численного решения уравнения Пуассона, в котором распределение заряда рассчитывается на основе модели взаимодействия электронов с веществом. Показано, что зарядка может оказывать существенное влияние на подлетающие электроны и, тем самым, существенно ухудшать качество литографии.

Расчет электрического поля и поляризации внутри резиста показал, что в ряде случаев, особенно для позитивных резистов, величины элект-

рических полей достигают предпробойных значений. Электрическое поле внутри резиста оказывает влияние на транспорт частиц, определяющих скорость полимеризации молекул, что является важным для негативных резистов. Показано, что поле может вызвать значительное смещение протонов внутри резиста, что также резко ухудшает качество литографии.

### Литература

1. Itoh H., Nakamura K.//J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. V. 9. № 6. P. 3039.
2. Ingino J., Owen G., Berglund C. et al.//Ibid. 1994. V. 12. № 3. P. 1367.
3. Rai M., Pease R., Tanasa C. et al.// Ibid. 1999. V. 17. № 6. P. 2893.
4. Валиев К. А., Раков А. В. Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике. — М.: Радио и связь, 1984.
5. Joy D. C. Monte-Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis. — Oxford University Press, 1995.
6. Shimizu R., Kataoka Y., Ikuta T. et al.//J. Phys. D: Appl. Phys. 1976. V. 9. № 1. P. 101.
7. Murata K., Kyser D., Ting C.//J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 7. P. 4396.
8. Adesida I., Shimizu R., Everhart T.//Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. № 10. P. 849.
9. Shimizu R., Ikuta T., Murata K.//J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 10. P. 4233.
10. Berger M., Sletzer S.//Annals of the New York Academy of Sciences. 1969. V. 161. P. 8.
11. Gryzinski M.//Phys. Rev. 1965. V. 138(2A). P. A305.
12. Pines D.//Review of Modern Physics. 1956. V. 28. № 3. P. 185.
13. Справочник "Физические величины" под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
14. Melchinger A., Hofmann S.//J. Appl. Phys. 1995. V. 78. № 10. P. 6224.
15. Chen H., Gong H., Ong C.// Ibid. 1995. № 6. P. 3714.
16. Cazaux J.// Ibid. 1986. V. 59. № 5. P. 1418.
17. Самарский А. А., Гулин А. В. Численные методы. — М.: Наука, 1989.
18. Бокоев Ю. С. Фото-, электро- и рентгенорезисты. — М.: Радио и связь, 1982.
19. Cheng M., Yuan L., Croffie E., Neureuther A.//J. Vac. Sci. Technol. B. 2002. V. 20. № 2. P. 734.

## Modeling the dielectric polarization during an electron beam exposure

S. S. Borisov, E. A. Grachev, N. N. Negulyaev, E. A. Cheremukhin  
 Physical Department, Moscow State University of M. V. Lomonosov, Moscow, Russia

S. I. Zaitsev

Institute of Problems of Microelectronic Technology, Russian Academy of Science,  
 Tchernogolovka, Moscow region, Russia

*On the basis of Monte-Carlo method a new approach to modeling of an electron interaction with a substance is offered. Some phenomena concerned with a spatial energy distribution and accumulation of a charge in an irradiated sample are considered. Calculation of distributions of electric potential and resists polarization induced by an injected charge are presented. It is shown, that charging is still the essential circumstance, capable to cause significant loss of accuracy in electron-beam lithography.*