

УДК 539.211

СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ В ПУЧКАХ ЭЛЕКТРОНОВ И ИОНОВ ДЛЯ СУБМИКРОННОЙ ЛИТОГРАФИИ

Б. С. Борисов, М. К. Залялютдинов, Е. П. Кириленко, А. Ю. Трифонов

Государственный научно-исследовательский институт физических проблем
им. Ф. В. Лукина, Москва, Россия

Исследована десорбция дихлорида палладия, стимулированная электронными возбуждениями в пучках электронов и ионов. В качестве прямых методов исследования использована вторично-ионная масс-спектрометрия и оже-спектроскопия. Выяснена природа сил, приводящая к десорбции хлора из дихлорида палладия. Показана возможность создания на поверхности кремниевых пластин узора из металлического палладия с субмикронными размерами путем облучения остросфокусированным электронным или ионным лучом пленки дихлорида палладия. Обоснована перспективность использования десорбции стимулированной электронными возбуждениями для субмикронной литографии, так как при этом используются низкие энергетические пороги пучков и, следовательно, радиационные дефекты не будут возникать. В процессе не используется резист, что существенно сокращает число операций литографии.

Интерес к исследованию десорбции, стимулированной электронными возбуждениями (ДСЭВ), обусловлен широкими возможностями практического применения этого явления [1, 2].

Одним из основных применений стимулированной десорбции, по-видимому, является субмикронная литография в микроэлектронике.

Имеется достаточно большое число экспериментов по прямой сублимации ионных соединений (NaCl , MgF_2 , AlF_3 , LiF и др.) остросфокусированным электронным лучом [1, 3, 4]. При ускоряющем напряжении 100 кВ были сформированы детали изображения с минимальным размером на уровне 2 нм при дозе 20—100 Кл/см² [4]. Такая доза высока и для использования в процессах литографии неперспективна. Однако высокая разрешающая способность метода делает акту-

альным поиск новых соединений, в которых был бы реализован компромисс между дозой и разрешением. Очевидно, что с точки зрения практического применения ДСЭВ в микроэлектронной технологии наилучшей является ситуация, когда остаточная пленка, образующаяся в результате ДСЭВ, может быть использована для формирования функциональных элементов полупроводниковых приборов. Данный критерий исключает щелочно-галогидные соединения, так как даже небольшое присутствие щелочных металлов приводит к значительному ухудшению параметров полупроводниковых приборов. Наиболее перспективные материалы для микролитографии с использованием ДСЭВ следует искать, по-видимому, среди соединений благородных или переходных металлов. В настоящей работе представлены результаты, полученные при исследовании воздействия электронных и ионных пучков на дихлорид палладия.

Для изучения ДСЭВ существуют две принципиальные возможности [5]:

1. Прямая регистрация десорбирующихся частиц.

2. Детектирование изменений каких-либо свойств поверхности в процессе ее облучения: работы выхода, выхода ионов при ДСЭВ, величины оже-пиков, интенсивности рефлексов картин дифракции медленных электронов.

В настоящей работе в качестве прямого метода исследования использовалась вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС), позволяющая регистрировать ионы, покидающие поверхность образца при облучении пучками электронов или ионов. Исследования проводились на установке IMS 4f фирмы САМЕСА. Для изучения изменений состояния поверхности образца под действием электронной бомбардировки использовался растровый оже-спектрометр РНІ-660 фирмы Perkin-Elmer.

Тонкие пленки дихлорида палладия ($\sim 200 \text{ \AA}$) осаждались из водного раствора на поверхность монокристаллического кремния. Вначале рассмотрим результаты исследований (ДСЭВ) под действием пучка электронов.

На рис. 1 приведен масс-спектр положительных ионов, покидающих поверхность образца при бомбардировке ее электронами с энергией 9 кэВ. На масс-спектре видно, что вторичный ток ионов $^{35}\text{Cl}^+$ и $^{37}\text{Cl}^+$ на несколько порядков превосходит уровень сигнала, характерный для хлора, адсорбированного из атмосферы, а также значительно превышает ток других ионов, наличие которых обусловлено поверхностным загрязнением ($^{12}\text{C}^+$, $^{13}\text{CH}^+$, $^{4}\text{CH}_2^+$, $^{16}\text{O}^+$, $^{19}\text{F}^+$ и т. д.). Это позволяет сделать вывод, что наличие ионов хлора в спектре обусловлено десорбцией из PdCl_2 под действием электронного луча. Экспериментально установленный линейный характер зависимости тока ионов хлора от тока электронного луча свидетельствует о том, что десорбция хлора имеет электронный, а не тепловой характер.

Особый интерес представляет исследование энергетического распределения десорбированных ионов, так как оно позволяет получить информацию о физических явлениях, лежащих в основе десорбции [6]. Известно два основных механизма десорбции:

десорбция вследствие перехода атома из связанного состояния в антисвязанное при возбуждении валентных электронов — механизм Мензеля-Гомера-Редхеда (Menzel-Gomer-Redhead, MGR);

десорбция, стимулированная оже-процессом, когда оставшийся после эмиттирования оже-электрона двухзарядный положительный ион покидает поверхность образца под действием кулоновских сил — механизм Кнотека-Файбельмана (Knotek-Feibelman, KF).

Для выяснения природы сил, приводящих к десорбции хлора, проводилось сравнение энергетических распределений одно- и двухзарядных ионов хлора, десорбируемых с поверхности PdCl_2 . Очевидно, что в случае, если десорбция вызвана кулоновским взаимодействием, энергия двухзарядного иона должна ровно в два раза превышать энергию иона однозарядного.

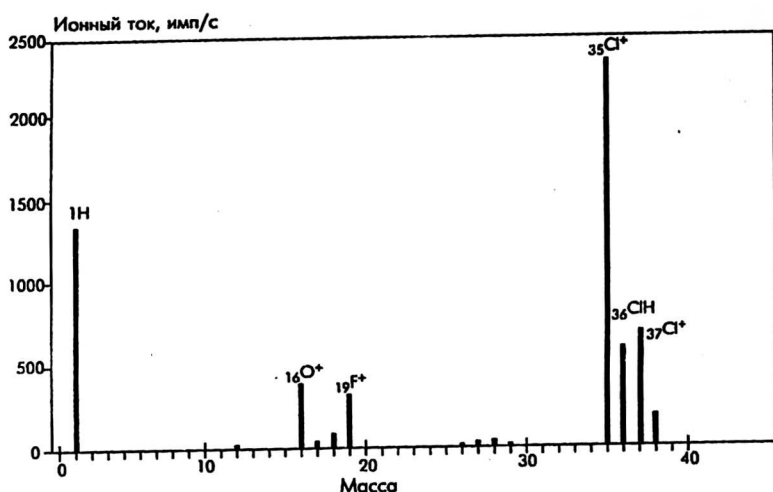


Рис. 1. Масс-спектр положительных ионов

На рис. 2 показаны энергетические распределения ионов Cl^+ и Cl^{2+} (кривые 1 и 2), полученные при электронной бомбардировке поверхности PdCl_2 . Они имеют вид узких пиков (ширина 3,5 эВ) вблизи нуля, что характерно для ДСЭВ. Ионы, покидающие поверхность в результате ионного распыления, имеют энергетическое распределение шириной в десятки электронвольт. Для сравнения на том же рисунке приведены результаты, полученные при бомбардировке ионами O_2^+ (кривые 3 и 4).

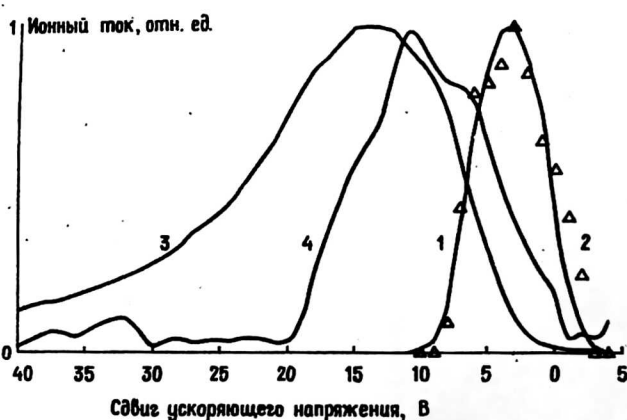


Рис. 2. Энергетическое распределение ионов хлора:

- 1 — Cl^+ ; 2 — Cl^{2+} ;
 3 — Cl^+ при бомбардировке ионами O_2^+ ;
 4 — Cl^{2+} при бомбардировке ионами O_2^+

Для интерпретации результата важно иметь в виду, что в масс-спектрометре IMS 4f образец находится под потенциалом +4,5 кэВ относительно заземленного вытягивающего электрода. Десорбированные с поверхности образца и ускоренные приложенным потенциалом ионы попадают в секторный электростатический анализатор с фиксированной разностью потенциалов на обкладках. На выходе анализатора находится узкая щель, вырезающая моноэнергетический пучок ионов, который направляется затем в масс-фильтр. Энергетическое распределение

получают путем варьирования потенциала образца в небольших пределах относительно 4,5 кВ. Очевидно, что изменение потенциала образца на 1В вызывает изменение энергии двухзарядного иона на 2 эВ. Именно этим и обусловлено различие энергетических распределений Cl^+ и Cl^{2+} при ионном распылении (см. кривые 3 и 4). В то же время совпадение пиков кривых 1 и 2 свидетельствует о том, что двухзарядные ионы Cl^{2+} имеют энергию, ровно в два раза превышающую энергию однозарядных ионов Cl^+ . Это показывает, что десорбция ионов хлора происходит под действием кулоновских сил.

Исследования PdCl_2 с помощью растрового оже-спектрометра показали, что при воздействии на поверхность исходного образца электронного пучка в оже-спектре образца присутствуют оже-пики Pd (320 эВ), Cl (181 эВ) и небольшой пик кислорода O (508 эВ). Пик углерода (272 эВ) сливается с одним из пиков палладия и трудноразрешим. Анализ амплитуд пиков Pd и Cl дает значения концентраций 35 и 65 ат. % соответственно, что свидетельствует о стехиометрии PdCl_2 .

Бомбардировка образца электронами с энергией 3 кэВ и плотностью тока 100 мА/см² в течение 10 мин вызывает кардинальное изменение соотношений амплитуд оже-пигов палладия и хлора: пик палладия возрастает по амплитуде в два раза, а пик хлора уменьшается более чем на порядок, что свидетельствует о практически полном его удалении из экспонированной области.

Исследуя изменение амплитуд оже-пигов Pd и Cl при постоянном воздействии электронного луча, можно построить временную зависимость концентраций этих элементов на поверхности образца. На рис. 3 приведены зависимости атомных концентраций хлора (кривая 1) и палладия (кривая 2) от времени бомбардировки пучком электронов с энергией 3 кэВ и плотностью тока 100 мА/см². Из кривых видно, что в течение первых минут изменения состава пленки дихлорида палладия не происходит. Затем кривые имеют резкий излом, и начинается обеднение поверхности хлором. Через 20 мин бомбардировки концентрация хлора не превышает 20 ат. %. Присутствие на временных зависимостях концентрации палладия и хлора начального горизонтального участка выглядит не совсем понятно, учитывая, что десорбция ионов детектируется методом ВИМС сразу после включения электронного луча, и затем интенсивность десорбции уменьшается со временем. На наш взгляд, объяснение этого заключается в особенностях кристаллической решетки дихлорида палладия: возможны ориентации, когда атомы хлора образуют вертикальные колонки, перпендикулярные поверхности образца. Очевидно, что при этом десорбция атома Cl с поверхностного монослоя не изменит амплитуды оже-сигнала Cl, так как под десорбированным атомом находится другой такой же атом, который будет давать свой вклад в оже-сигнал. В такой модели может начаться изменение амплитуд оже-пигов, когда верхний монослой будет нарушен настолько, что атомы палладия, лишенные своих соседей, начнут диффундировать, объединяясь в металлические островки и обнажая "свежие" области дихлорида палладия, на которых процесс повторяется.

Об изменении химического состояния палладия на поверхности образца свидетельствуют сдвиг и изменение формы его оже-пика. Зависимость сдвига пика Pd по оси энергии от времени облучения электронами приведена на кривой 3 (см. рис. 3). Из рисунка видно, что при электронной бомбардировке наблюдается смещение оже-пика Pd в сторону высоких энергий на величину 2,7 эВ, причем изменение положения пика палладия происходит ступенчатым образом и синхронно с началом уменьшения оже-сигнала хлора. Энергия пика Pd после облучения (330 эВ) совпадает с величиной, характерной для металлического палладия.

Чтобы выяснить, как влияет энергия первичных электронов на характер ДСЭВ PdCl_2 , было исследовано изменение состава PdCl_2 под действием электронного луча плотностью 300 мА/см² с энергией 10, 5, 3 и 2 кэВ.

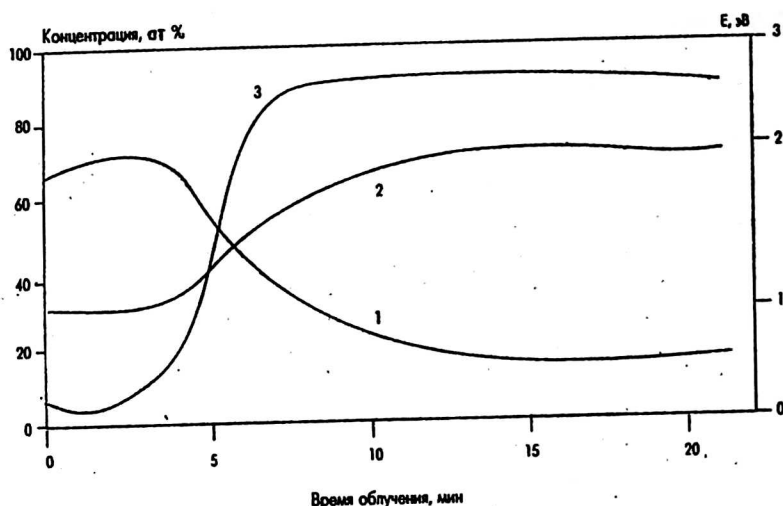


Рис. 3. Атомные концентрации хлора и палладия в зависимости от времени облучения электронами:
1 — хлора; 2 — палладия; 3 — сдвиг оже-пика палладия по энергии от времени облучения электронами

На рис. 4 приведены временные зависимости амплитуды оже-пика хлора для трех значений энергии электронного луча: 10, 3 и 2 кэВ (кривые 1, 2 и 3 соответственно). Кривая, соответствующая энергии 5 кэВ, практически совпадает с кривой 2 кэВ и на рисунке не выделена. Из сравнения кривых 1 и 3 очевидно, что наиболее быстро изменение состава (обеднение хлором) происходит при энергии луча 3 кэВ. Тот факт, что при одном и том же токе первичного электронного луча десорбция хлора более интенсивно идет при энергии электронов 3 кэВ, чем при 10 кэВ, еще раз доказывает, что десорбция не носит тепловой характер. Максимум эффективного сечения десорбции при энергии первичных электронов 3 кэВ также свидетельствует в пользу того, что в механизме десорбции участвует возбуждение остовных электронов атомов образца, т. е. в пользу КF-механизма.

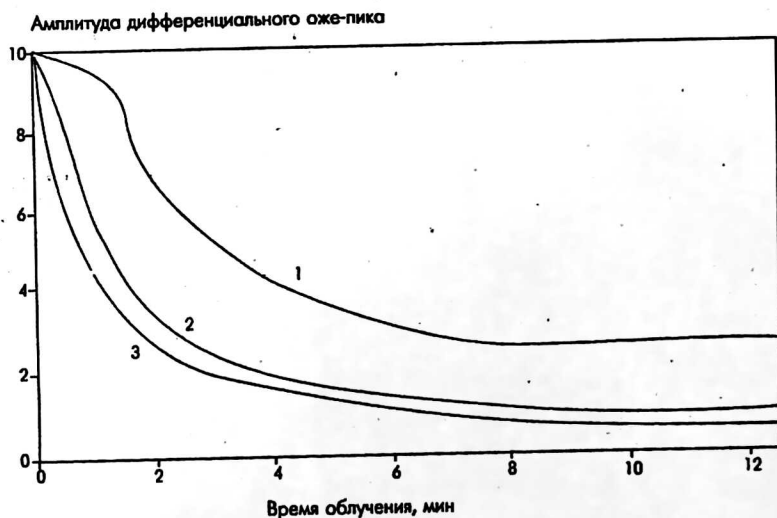


Рис. 4. Амплитуда оже-пика хлора от времени облучения электронами при различных энергиях:
1 — 10 кэВ; 2 — 3 кэВ; 3 — 2 кэВ

Оже-спектрометр позволяет задать экспонируемую область произвольной конфигурации. При сканировании по полному растру можно получить изображение исследуемой области и сравнить морфологию экспонированных областей с исходной пленкой дихлорида палладия. Облученные электронами области, обедненные хлором, выглядят на изображениях во вторичных электронах однородными и более светлыми, что свидетельствует о более высокой вторично-электронной эмиссии. Сканированием электронного луча с ускоряющим напряжением 10 кВ вдоль линии были получены полоски палладия шириной 0,5 мкм, что соответствует диаметру луча. Необходимо отметить однородность палладиевой пленки, которая образовывалась в наших экспериментах в результате ДСЭВ в тонких (порядка 200 Å) пленках PdCl₂ на кремниевой подложке. При увеличении до $\times 10000$ дендридная или островковая структура в пленке палладия не была обнаружена.

При проведении исследований по стимулированной десорбции пленок дихлорида палладия в пучках электронов замечено, что после предварительной очистки поверхности ионным лучом десорбция хлора проходила значительно полнее по всей глубине пленки. При этом доза облучения ионами Ag⁺ была ничтожно малой 10⁻⁶ Кл/см². Это наблюдение инициировало проведение исследований по ДСЭВ в пучках ионов.

Исследования по ионно-стимулированной десорбции дихлорида палладия проводились на том же оже-спектрометре, что позволило изучить состав образующегося слоя. Облучение образца проводилось ионами Ag⁺ с энергией 4,5 кэВ, при этом облучалась площадь 25 мм² при токе луча 40 нА. Пленки дихлорида палладия также были нанесены из водного раствора на кремниевую подложку, толщина пленки составляла порядка 500 Å. Обнаружено, что при облучении ионами одновременно со стравливанием происходит изменение состава. На рис. 5 приведена зависимость атомной концентрации от времени экспонирования, из которой видно, что в течение 1 мин идет плавное снижение концентрации хлора (кривая 1) с 58 до 48 % и повышение концентрации палладия (кривая 2) с 33 до 48 %. После этого происходит резкое изменение кинетики процесса, и менее чем через 30 с концентрация хлора падает до 20 %, в то время как концентрация палладия возрастает до 55 %. В дальнейшем наблюдается появление кремния с постепенным возрастанием концентрации (кривая 3) до 65 %. К этому моменту концентрация палладия снижается до 25 % с возможным образованием соединения PdSi. Концентрация хлора снижается до уровня сигналов от других примесей (< 2 %). Последующее облучение потоком ионов приводит к стравливанию образовавшегося соединения PdSi при практически неизменном соотношении этих элементов. Необходимо отметить, что палладий проникает в поверхность кремния на глубину порядка 400 Å. В настоящее время трудно однозначно ответить, является ли это проникновение следствием поверхностной твердофазной реакции палладия и кремния или оно обусловлено вбиванием атомов палладия ионами аргона.

Поглощаемая образцом доза за время экспонирования мала по сравнению с облучением электронами для достижения того же эффекта и сравнима с чувствительностью современных резистов, применяемых в электронно- и ионно-лучевой литографии.

Для изучения изменения химического состояния палладия в процессе облучения ионами проведен детальный анализ оже-пиков: анализировались форма и смещение пика вдоль оси энергии. Изменение формы пика или его сдвиг в сторону больших или меньших энергий свидетельствует об изменении химического состояния элемента. Результаты расчета положения высокоэнергетического сдвига оже-пика палладия приведены на кривой 4 (см. рис. 5). Полученная зависимость сдвига оже-пика была наложена на график распределения концентраций анализируемых элементов, что наглядно показывает соответствие изменения положения пика палладия с изменением его концентрации. Очевидно в этом случае

происходит не просто повышение содержания палладия на поверхности образца, а переход палладия из химически связанного состояния (PdCl_2) в металлическую фазу. При дальнейшем травлении ионами пик палладия вновь сдвигается влево по оси энергий, что свидетельствует о появлении его на поверхности в связанном состоянии (PdSi).



Рис. 5. Атомные концентрации хлора, палладия и кремния в зависимости от времени облучения ионами Ag^+ :
1 — хлора; 2 — палладия; 3 — кремния; 4 — кривая сдвига оже-пика палладия

Было продемонстрировано проведение литографического процесса на основе ионно-стимулированной десорбции пленки дихлорида палладия, которая облучалась ионами Ag^+ с энергией 4,5 кэВ и плотностью тока 200 нА/см². Доза облучения составила 10 мкКл/см². После экспонирования образец промывали в деионизованной воде для удаления дихлорида палладия. На изображении поверхности полученного таким образом образца во вторичных электронах видна полная модификация поверхности в результате облучения. Были измерены карты распределения палладия и кремния по поверхности образца. Обнаружено наличие палладия в экспонированных областях, а в местах, которые были закрыты сеткой, оже-сигнал от палладия отсутствовал. И, наоборот, в местах, закрытых сеткой, амплитуда оже-пика кремния максимальна, а в экспонированных областях на порядок меньше. Очевидно, что необлученный дихлорид палладия растворился после промывки в деионизованной воде, а оже-сигнал кремния получен от кремниевой подложки. Полученные результаты свидетельствуют об образовании рисунка из металлического палладия в результате ионно-лучевого экспонирования.

Перечисленные свойства пленок дихлорида палладия под воздействием ионного облучения совместно с преимуществами ионной литографии (возможность фокусировки ионного луча до диаметра порядка единиц нанометров, возможность изменения формы сечения луча, отсутствие эффектов близости, низкая доза облучения) открывает широкие перспективы по использованию ионно-стимулированной десорбции дихлорида палладия в литографическом процессе.

Существующие методы ионной литографии с использованием неорганических резистов основаны на прямом ионном распылении материала или на увеличении скорости травления областей, подвергшихся ионной бомбардировке, вследствие образования радиационных дефектов. При этом глубину образования дефектов сложно контролировать, так как в этом случае используются высокоэнергетические пучки ионов.

Субмикронная электронно- и ионно-литография с использованием стимулированной десорбции на примере дихлорида палладия выгодно отличается от традиционных методов, так как исключается образование радиационных дефектов из-за малой энергии электронов и ионов.

Заключение

Возможность прямого "рисования" электронным или ионным лучом металлических областей открывает широкие перспективы в плане субмикронной технологии, особенно, если учесть, что палладий — высокотехнологичный материал и может быть использован не только в качестве резиста, но и для формирования ряда деталей полупроводниковых приборов: от металлической разводки до затворов полевых транзисторов.

Необходимо отметить, что в литературе имеются данные о создании проводящих областей микронных размеров в пленках PdCl_2 на полиимидной основе с помощью облучения ионами Kr , Xe с энергиями 250—400 кэВ [6]. Облучение ионами таких энергий вряд ли применимо в микроэлектронной технологии.

В то же время ДСЭВ как литографический процесс обладает очень важным достоинством: процессы ДСЭВ отличаются низкими энергетическими порогами, т. е. отсутствием дефектов, создаваемых электронным лучом в подложке во время литографии. Появившиеся в последнее время электронно-оптические системы, которые позволяют сфокусировать до 200 нм, электронный луч с энергией 1 кэВ в сочетании с литографическим процессом на основе ДСЭВ могут позволить выйти на принципиально новый уровень в развитии нано-технологии.

Литература

1. DIET I — IV Springer Series in Surface Sci.
2. Madey T. E., Ramaker D. E., Stockbauer R.// Ann. Rev. of Phys. Chem. 1984, V. 35. P. 215.
3. Kratschmer E., Isaakson M.// J. Vac. Sci. Technol., 1986. B4 (1). P. 361.
4. Isaakson M., Murray A.// J. Vac. Sci. Technol., 1981. V. 19. N 4. P. 1117.
5. Агеев В. Н., Бурмистрова О. П., Кузнецов Ю. А.// Успехи физических наук, 1989. Т. 158. N 3. С. 389.
6. Knotek M. L.// Reports of progress at physics, 1984. V. 47. P. 1499.
7. Eskildsen S. S., Sorensen G.// Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1985, B7/8. P. 481.

STIMULATED DESORPTION UNDER ELECTRON AND ION BEAMS FOR SUBMICRON LITHOGRAPHY

B. S. Borisov, M. K. Zalioloutdinov, E. P. Kirilenko, A. Yu. Triphonov
Lookin's State Research Institute of Physical Problem, Moscow, Russia

Desorption of palladium dichloride stimulated by electron excitations under electron and ion beams have been studied. Secondary ion mass-spectrometry and Auger spectroscopy have been used as direct investigation methods. Nature of forces causing the desorption of chlorine from palladium dichloride have been clarified. The possibility of creation of submicron palladium regions on the surface of silicon wafer by means of sharply focused electron or ion beam demonstrated. The use of desorption stimulated by electron excitations in submicron lithography have been shown to be perspective because it uses low energy beam thresholds and hence the radiation effects do not appear. Also in this process the resist is not used which essentially decrease quantity of lithography operations.