

ЦКП ” Материаловедение и диагностика в передовых технологиях ”  
при ФТИ им.А.Ф.Иоффе

**ПРОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ЛИТОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

*Описание лабораторной работы*

Санкт-Петербург  
2009

Оглавление:

	<b>Стр.</b>
<b>1. Метод растровой электронной микроскопии</b>	<b>2</b>
<b>2. Устройство растрового электронного микроскопа</b>	<b>5</b>
<b>3. Принципы электронной литографии</b>	<b>10</b>
<b>4. Связь области взаимодействия электронов и разрешения электронной литографии</b>	
<b>5. Проведение измерений (Задание 1)</b>	<b>12</b>
<b>6. Обработка результатов измерений</b>	<b>13</b>
<b>7. Проведение измерений (Задание 2)</b>	<b>16</b>
<b>8. Порядок выполнения работы</b>	<b>17</b>
<b>9. Приложение 1 (что такое фуллерены)</b>	<b>18</b>

## Введение

Принцип растровой электронной микроскопии (РЭМ) заключается в сканировании участка исследуемого образца тонко сфокусированным электронным зондом и детектировании возникающих при этом сигналов. Изображение на экране электронно-лучевой трубки (ЭЛТ) строится синхронно с разверткой зонда на образце таким образом, что каждому положению пучка на поверхности образца соответствует точка на экране ЭЛТ. При взаимодействии электронов пучка с веществом происходит ряд явлений: эмиссия вторичных (ВЭ), отраженных (ОЭ) и Оже - электронов, рентгеновское излучение, генерация электронно-дырочных пар и др.

### Вторичные электроны (ВЭ).

Вторичные электроны образуются в результате возбуждения первичным пучком электронов с высокой энергией слабо связанных электронов атомов. ВЭ имеют энергию ниже 50 эВ и максимум кривой распределения энергии в несколько электронвольт (рис.6).

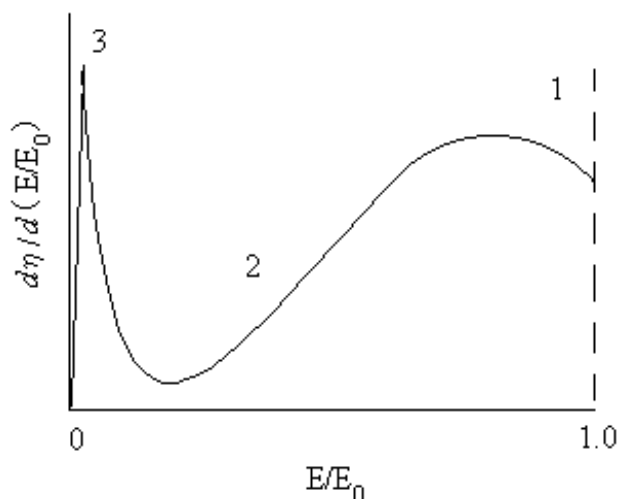


Рис. 6. Распределение по энергии электронов, эмитированных из мишени:

Области 1 и 2- отраженные электроны,

область 3- вторичные электроны.

При движении в твердом теле за счет потерь энергии из-за неупругого рассеяния, которое имеет большую вероятность для низкоэнергетичных электронов, ВЭ испытывают сильные потери энергии. Кроме того, чтобы вылететь из твердого тела, ВЭ должны преодолеть поверхностный потенциальный барьер. Прямым следствием низкой энергии ВЭ является их малая глубина выхода (5-50 нм). Поэтому в режиме ВЭ достигается высокое пространственное разрешение, которое определяется диаметром электронного зонда и составляет величину 5 нм в серийно выпускаемых РЭМ.

Количество выходящих ВЭ сильно зависит от угла падения первичных электронов, что обеспечивает топографический контраст в режиме ВЭ. Спектральное распределение по энергиям, траектории, величина выхода и другие характеристики ВЭ значительно меняются при наличии электрических, магнитных полей, потенциалов на образце.

### **Отраженные электроны.**

Существует в основном два вида рассеяния электронного пучка в веществе: упругое (изменение траектории движения электрона при незначительной потере энергии) и неупругое (потери энергии при незначительном изменении траектории). Упругое рассеяние главным образом обусловлено взаимодействиями с ядрами атомов, неупругое - взаимодействиями с ядрами и со связанными электронами. Часть первичных электронов пучка, испытавших рассеяние, может вылетать из образца. Такие электроны называются отраженными (ОЭ). ОЭ возникают при актах однократного малоуглового упругого рассеяния. Между актами упругого рассеяния электроны теряют энергию вследствие большого числа неупругих

взаимодействий. Таким образом, спектр ОЭ занимает область от 50 эВ до энергии первичных электронов  $E_0$ .

Отношение суммарного количества ОЭ во всем спектральном диапазоне по энергиям к полному числу падающих на образец электронов характеризуется коэффициентом ОЭ. Сильная зависимость коэффициента ОЭ от угла падения зонда приводит, также как и в случае ВЭ, к образованию топографического контраста. Кроме того, в режиме ОЭ имеется возможность наблюдения контраста, связанного с изменением среднего атомного номера по площади образца (так называемого Z-контраста), который обусловлен различием коэффициентов ОЭ для разных материалов.

Глубина выхода ОЭ зависит от энергии падающего пучка и в десятки раз превышает глубину выхода ВЭ. Поэтому разрешающая способность РЭМ в режиме ОЭ существенно ниже, чем в режиме ВЭ.

## **2. Устройство растрового электронного микроскопа.**

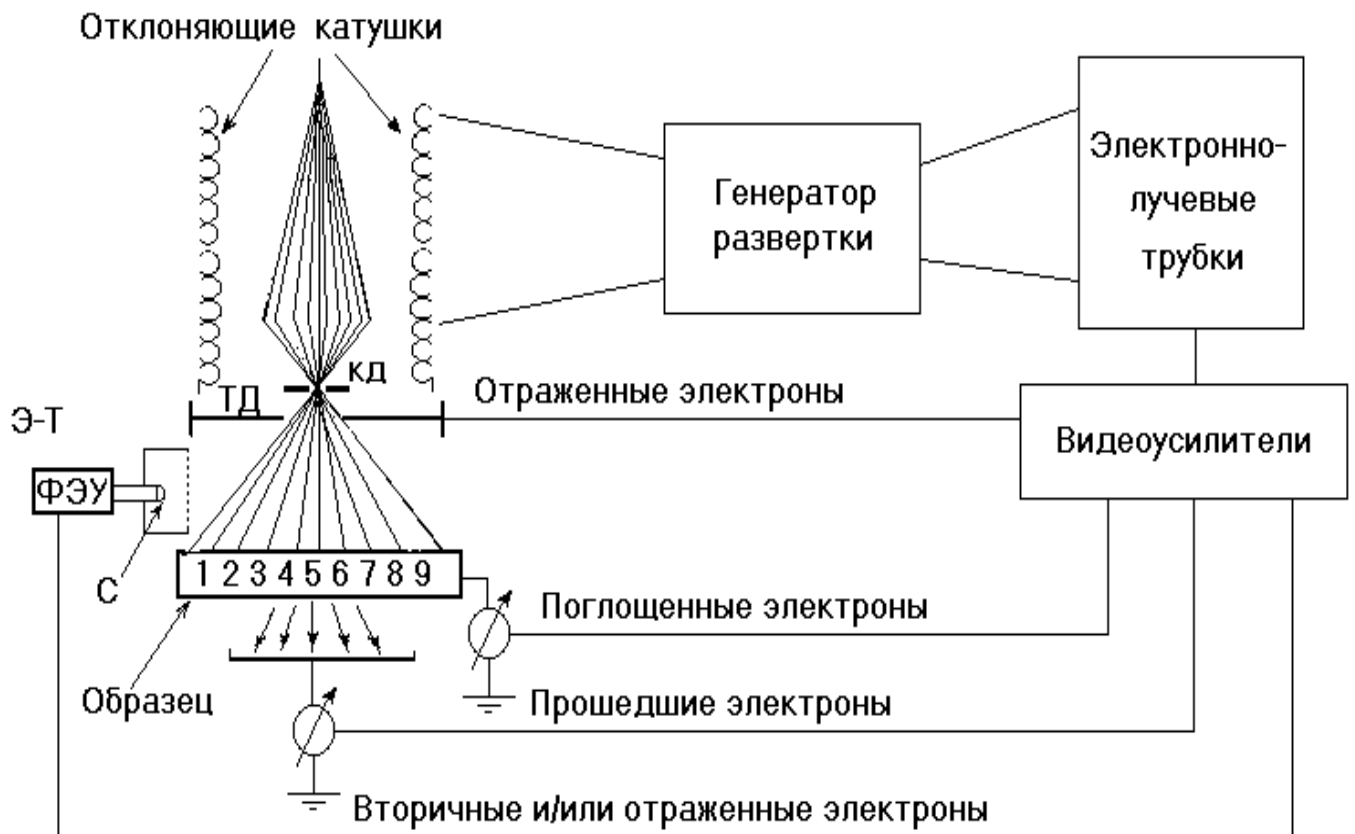
Устройство РЭМ рассмотрим на примере микроскопа CamScan Series 4 DV100 (England). Данная модель оборудована приставкой, позволяющей производить охлаждение образцов в диапазоне температур 77-300К, поддерживая необходимую температуру с точностью 0.1 К, используя контроллер температуры (Oxford Instrument ITS 4), малошумящим усилителем низкоуровневых сигналов (например, ОЭ). Для получения фотографических изображений, ОЗУ микроскопа имеет выход на термопринтер, а также существует возможность видео-захвата изображений и запись их в файл.

В качестве источника электронов (термо-катода) в электронной пушке данного микроскопа используется гексаборид лантана (LaB6). Внешне кристаллик LaB6 выглядит как микроскопическая четырёхгранная пирамида с острой вершиной. Высокая светимость такого катода (по сравнению с вольфрамовым) позволяет получать высокую разрешающую способность

### **СХЕМА СКАНИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА**

(порядка 10 нм при токе пучка  $10^{-9}$ А и ускоряющем напряжении 30кV). Данный микроскоп позволяет работать в диапазоне ускоряющих напряжений: от 500 эВ до 40 кэВ и токах электронного пучка от  $10^{-6}$  до  $10^{-12}$  А. Система откачки, работающая в непрерывном режиме, состоит из диффузионного, турбомолекулярного и ионного насосов, и позволяет получать вакуум порядка  $10^{-7}$  Мбар в голове колонны. Использование дополнительно откачиваемой шлюзовой камеры позволяет быстро помещать образец в камеру микроскопа. Поэтому одним из важных преимуществ РЭМ являются оперативность анализа и отсутствие подготовки образцов. Схема электронного микроскопа изображена на Рис.1.

Рис.1. Схема сканирующей системы растрового электронного



микроскопа:

С - сцинтиллятор,

ФЭУ - фотоэлектронный умножитель Эверхарта- Торнли (ЭТ),

КД - конечная диафрагма,

ТД - твердотельный детектор (отраженные электроны),

1-9- положения пучка на образце при сканировании.

## 2. Устройство детектора в РЭМ.

В качестве детектора в микроскопе установлена наиболее часто используемая система типа «сцинтиллятор – фотоумножитель», разработанная Эверхартом - Торнли (схема представлена на Рис.2). Детектор работает следующим образом. Электрон с высокой энергией попадает на сцинтиллятор, которым служит легированные пластмассы или стекло (в данном микроскопе используется соединение  $\text{CaF}_2$ , легированное европием). Электрон создает фотоны, которые поступают по световоду (стержень из пластмассы с полным внутренним отражением) на фотоумножитель. Так как сигналом теперь является световое излучение, то оно может проходить через кварцевое окно в стенке камеры на фотоумножитель, который изолирован от камеры микроскопа.

Далее фотоны бомбардируют первый электрод фотоумножителя, вызывая эмиссию электронов, которые на других электродах образуют каскады электронов, создающих на выходе импульс с усилением 105-106. Это усиление оказывается с очень низким уровнем шума в широкой полосе пропускания.

Для того чтобы использовать сигнал низкоэнергетических вторичных электронов сцинтиллятор покрывают тонким (10-50 нм) слоем алюминия и на него для ускорения подают положительный потенциал +10 кВ. Понятно, что при типичных энергиях пучка порядка 20 кэВ, большая часть отраженных электронов может возбудить сцинтиллятор и без подачи высокого напряжения смещения. Чтобы устранить влияние напряжения +10 кВ на падающий пучок, что может привести к появлению астигматизма, сцинтиллятор окружают цилиндром Фарадея, потенциал которого близок к земле выпрямителя. Для того, чтобы электроны могли попадать на сцинтиллятор, в нём имеется отверстие, затянутое сеткой. Для улучшения сбора вторичных электронов на цилиндр Фарадея может подаваться напряжения, порядка +300 В. Такое напряжение не приводит к существенному искажению падающего пучка. Для исключения вклада



вторичных электронов на цилиндр Фарадея подается потенциал  $-50$  В или со сцинтиллятора снимается высокое напряжение.

Схема детектора электронов Эверхарта - Торнли типа сцинтиллятор-фотоумножитель.

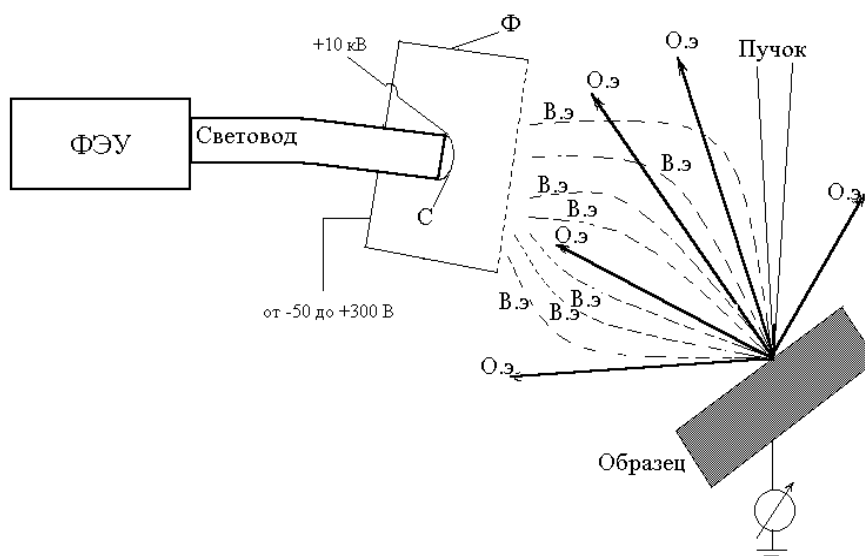


Рис.2. Схема детектора электронов Эверхарта- Торнли:

ФЭУ – фото-электронный умножитель,

Ф - цилиндр Фарадея,

С - сцинтиллятор.

### **3. Принципы электронной литографии.**

Суть электронной литографии с использованием РЭМ состоит в облучении необходимого участка поверхности электронами с дозой, достаточной для структурной модификации (полимеризация). Вещества, которые изменяют свои структурные свойства под воздействием электронов – называют электронные резисты. При этом, если облучение приводит к разрыву молекулярных связей, то вещество становится более растворимым в специальном растворе, такие резисты называют позитивными (например, полиметилметакрилат - ПММА). Если же происходит образование сильных (например, ковалентных) связей, то вещество становится более стойким к растворению, такие резисты называют негативными (например, фуллерены). Отличие электронной литографии от фотолитографии в том, что необходимый геометрический элемент на поверхности резиста набирается из отдельных растров. Под растром здесь понимается диаметр электронного зонда, который сканирует по поверхности. Понятно, что разрешающая способность литографии (т.е. наименьший возможный размер элемента) зависит как раз от размера этого растра.

Механизм полимеризации, вследствие взаимодействия электронов пучка с образцом, является сложнейшим процессом, на который влияют такие факторы как упругое и неупругое рассеяние первичных электронов на ядрах атомов, слабо связанных электронов вещества, возбуждение ВЭ отраженными электронами, рассеяние электронов в подложке (растекание заряда). Все эти процессы приводят к уширению функции рассеяния электронов и к ухудшению разрешающей способности литографии.

#### 4. Связь области взаимодействия электронов и разрешения электронной литографии.

Чтобы представить картину рассеяния электронов на системе резист – подложка рассчитаем размер области взаимодействия электронов исходя из простого моделирования происходящего процесса. В дальнейших расчетах под областью взаимодействия понимается полусфера с радиусом, равным максимальной глубине проникновения первичных электронов. Такое приближение является грубым, однако достаточно наглядным

Воспользуемся моделью Резерфорда (Рис.3), в которой бесконечно малого размера шарик (в нашем случае электрон) налетает на большую молекулу резиста или подложки. Сечение упругого рассеяния описывается формулой Резерфорда:

$$Q(> \varphi_0) = 1.62 \cdot 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \operatorname{ctg}^2 \frac{\varphi_0}{2}, \text{ (атом/см}^2\text{)}-1 \quad (1)$$

где  $Q(>\varphi_0)$  – вероятность рассеяния на угол, превосходящий  $\varphi_0$ ,  $Z$  – атомный номер рассеивающего атома и  $E$  – энергия электрона (кэВ).

При упругом рассеянии электрон отклоняется от направления падения на угол  $\varphi_y$ , где индекс “у” означает “упругое”. Угол  $\varphi_y$  может принимать значения в пределах от 0 вплоть до 1800, но его типичное значение составляет по порядку величины 50. При приближении  $\varphi_0$  к нулю сечение рассеяния возрастает до бесконечности.

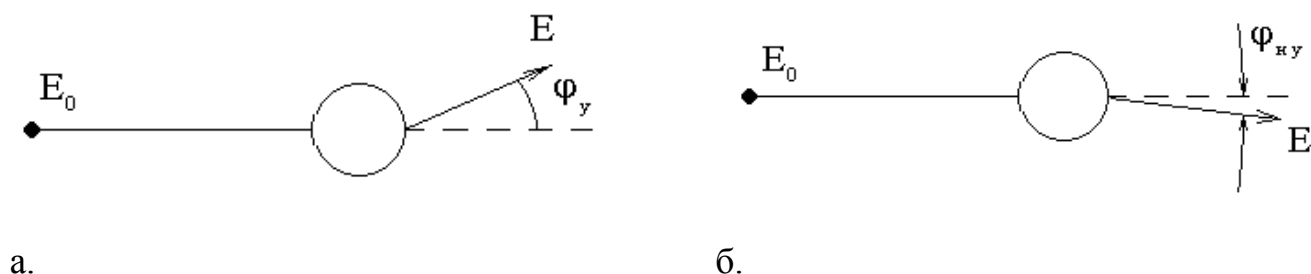


Рис.3. Схема процессов рассеяния, происходящих при взаимодействии электрона с энергией  $E_0$  с атомом:

а. - упругое рассеяние; мгновенное значение энергии после соударения  $E$  равно  $E_0$ .

б. - неупругое рассеяние; мгновенное значение энергии  $E$  меньше, чем  $E_0$ ,  $\varphi_{ну} \ll \varphi_у$ .

Таким образом, зная сечение рассеяния для данного процесса можно рассчитать среднюю длину свободного пробега, или среднее расстояние, которое проходит электрон между определенными соударениями. Средняя длина свободного пробега из общих рассуждений равна:

$$\lambda = \frac{A}{N_0 \rho Q} \text{ см} \quad (2)$$

где  $A$  – атомный вес (г/моль),  $N_0$  – число Авогадро ( $6.02 \cdot 10^{23}$  атом/моль),  $\rho$  - плотность (г/см<sup>3</sup>),  $Q$  – сечение рассеяния.

Рассчитав сечение рассеяния, исходя из формулы (1), для различных ускоряющих напряжений и подставив в формулу (2), можно составить таблицу зависимости средней длины свободного пробега электронов в резисте и подложке от ускоряющих напряжений.

Прямым следствием упругого рассеяния в материале подложки является то, что отраженные электроны, не упруго рассеявшись, могут выходить из подложки на значительном расстоянии от места их падения. Этот эффект оказывает существенное влияние на уширение области рассеяния электронов, что негативно сказывается на разрешении литографии и приводит к так называемому «эффекту близости». Для того, чтобы оценить насколько этот эффект может играть отрицательную роль, попробуем оценить размер области взаимодействия. На (рис. 4) показана картина, поясняющая модель максимального пробега электронов при расчете области взаимодействия электронов на системе  $C60 - GaAs$ .

## Задание 1.

1. Оценить размер области взаимодействия на системах:

- фуллерен C60 – подложка GaAs,

- фуллерен C60 – подложка Si.

Данные: плотность C60 = 1.67 г/см<sup>3</sup>, GaAs = 5.4 г/см<sup>3</sup>, Si = 2.33 г/см<sup>3</sup>,  
атомный вес C60=12 г/моль, GaAs=72.32 г/моль, Si = 28.02 г/моль.

2. Найти ошибку на Рис.4.

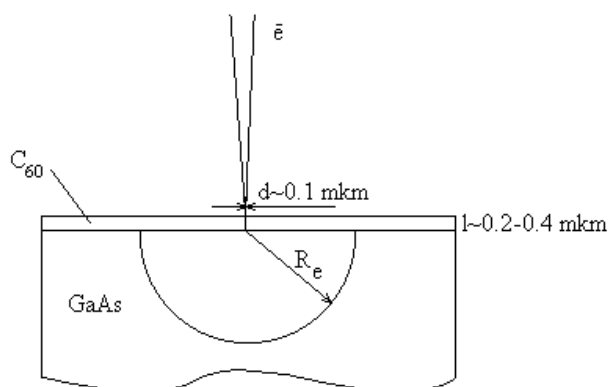


Рис. 4 Модель рассеяния электронов в системе C60 – GaAs.

$d$  – диаметр электронного зонда

$l$  – толщина пленки фуллерена

$R_e$  – радиус области рассеяния электронов

## 10.Обработка результатов измерений

Эмпирические формулы оценки области взаимодействия электронов с твёрдыми телами.

Неупругое рассеяние происходит путем множественных дискретных процессов с различной величиной передающейся твердому телу энергии, которая зависит от каждого взаимодействия. При расчетах области взаимодействия сложно учесть все неупругие процессы, создающие «непрерывные потери энергии». Однако, существует соотношение, выведенное Бете для непрерывной потери энергии, которое учитывает все потери энергии. Потеря энергии на единицу длины в твердом теле  $dE/dx$  равна:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dx} &= -2\pi e^4 N_0 \left( \frac{Z\rho}{AE_m} \right) \ln(1.166 \frac{E_m}{J}) = \\ &= -7.85 \cdot 10^4 \cdot \left( \frac{Z\rho}{AE_m} \right) \ln(1.166 \frac{E_m}{J}), \quad \frac{\text{кэВ}}{\text{см}} \end{aligned} \quad (3)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $N_0$  – число Авогадро,  $Z$  – атомный номер,  $A$  – атомный вес (г/моль),  $\rho$  - плотность (г/см<sup>3</sup>),  $E_m$  – средняя энергия электрона на пути (кэВ),  $J$  – средний потенциал ионизации (кэВ).

Средний потенциал ионизации, которым является средняя потеря энергии на взаимодействие при учете всех возможных процессов потери энергии, дается соотношением:

$$J = (9.76Z + 58.5Z^{-0.19}) \cdot 10^{-3}, \text{ кэВ} \quad (4)$$

Тогда размер области взаимодействия по Бете можно вычислить по формуле:

$$R_B = \int_{E=E_M}^{E=0} \left[ \frac{1}{dE/dx} \right] dE. \quad (5)$$

Кроме Бете ряд исследователей рассматривали влияние упругого и неупругого рассеяния при выводе длины пробега электрона, которая давала бы более точное приближение для размера области взаимодействия по глубине. В большинстве статей приводятся расчеты, в которых использовалось выражение, которое получили Канаия и Окаяма:

$$R_{KO} = \frac{0.0276 A E_0^{1.67}}{Z^{0.889} \rho}, \quad \text{МКМ} \quad (6).$$

### Доза облучения (чувствительность резистов).

Плотность энергии, с которой производится облучение принято вычислять с помощью такого параметра, как доза облучения, которая обычно определяется соотношением:

$$D = \frac{It}{S} \quad (7)$$

где  $I$  – ток пучка,  $t$  – время экспонирования,  $S$  – облучаемая площадь.

Ток пучка можно контролировать по количеству поглощенного тока, он измеряется с помощью высокочувствительного амперметра, включенного в цепь между образцом и землей. Измеренное значение тока не является истинным значением тока первичных электронов, так как не учитывается ток отраженных и вторичных электронов, которые вылетают из образца. Для выяснения ошибки измерения тока пучка был проведен следующий эксперимент. Исходя из закона Кирхгофа, можно записать:

$$I_3 = I_{O.Э} + I_{П.Э} + I_{В.Э} \quad (8)$$

где  $I_3$  – ток зонда,  $I_{O.Э}$  – ток отраженных электронов,  $I_{П.Э}$  – ток, поглощенный в образце,  $I_{В.Э}$  – ток вторичных электронов. На образец было подано напряжение +50 В относительно заземленных стенок камеры, чтобы подавить вылетающие из образца вторичные электроны (их энергия лежит в диапазоне 0 – 50 эВ), т.е.  $I_{В.Э}=0$ . Ток  $I_{П.Э}$ , как уже говорилось измерялся высокочувствительным амперметром. Ток зонда  $I_3$  измерялся с помощью цилиндра Фарадея, обычно встроенного в столик держателей образцов.

## Задание 2.

Провести расчет области взаимодействия (в мкм) для фуллеренов C<sub>60</sub> и подложки из GaAs для ускоряющих напряжений 10, 20, 30 и 40 кэВ. Построить зависимости на графиках. Сравнить полученные результаты.

То же самое для кремния (Si).

Сделать выводы о влиянии материалов подложек на разрешение электронной литографии.

Решить обратную задачу: какое время требуется стоять в точке (на подложках GaAs и Si), чтобы получить растекание заряда 1 мкм, исходя из чувствительности фуллеренов C<sub>60</sub> = 20 мКул/см<sup>2</sup>.



## **8. Порядок выполнения работы.**

1. Включить воду охлаждения, включить прибор и откачать до достижения рабочего значения вакуума.
2. Подготовить образец (расколоть). Поместить образец в камеру сколом вверх.
3. Установить высокое напряжение, вывести ток нити, настроить требуемые параметры пучка.
4. Провести юстировку зонда, сфокусироваться на торце скола и измерить толщину (размер) плёнки (объекта).
5. Подготовить к облучению образцы (сколоть). Поместить их в камеру микроскопа (повторить п.3 и п.4).
6. Произвести измерение тока пучка с помощью цилиндра Фарадея.
7. Задать параметры программы (время  $t$  облучения в одной точке, чтобы получить область растекания 1 мкм). Произвести облучение точек при параметрах пучка  $E_{\text{пучк}} = 15$  кэВ и токе пучка  $I = 100$  нА.
8. Проявить и высушить облучённый образец в органическом травителе (толуол) в течение 20 сек.
9. Провести измерения площадей засвеченных участков пленки с помощью РЭМ (п.3, и п.4) и сделать вывод о соответствии эмпирических формул реальным экспериментальным данным.
10. Составить отчет, включающий: цель работы, описание анализируемого образца, задачи и предполагаемые методы их решения, описать ход работы и очередность выполняемых процедур. Сделать выводы из проведенной работы.

## Приложение 1.

Что такое фуллерены?20

В 1985 г. группой авторов (Крото, Хит, О'Брайнен, Керл и Смолли) сделано замечательное открытие в химии углерода. При исследовании масс-спектров паров графита, полученных при лазерном облучении его твердого образца, были обнаружены пики, соответствующие массам 720 и 840 а.е., которые превалировали в спектрах. Авторы предположили, что пики соответствуют молекулам C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, и что C<sub>60</sub> имеет сфероидальную структуру усеченного икосаэдра. Авторы назвали молекулу C<sub>60</sub> "бакминстерфуллерен" по имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, который применил 5- и 6-угольные структуры при конструировании куполов зданий.

В молекуле C<sub>60</sub> атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников. С этого времени для обозначения углеродных молекул, имеющих замкнутую сфероидальную конфигурацию, было принято название "фуллерены".

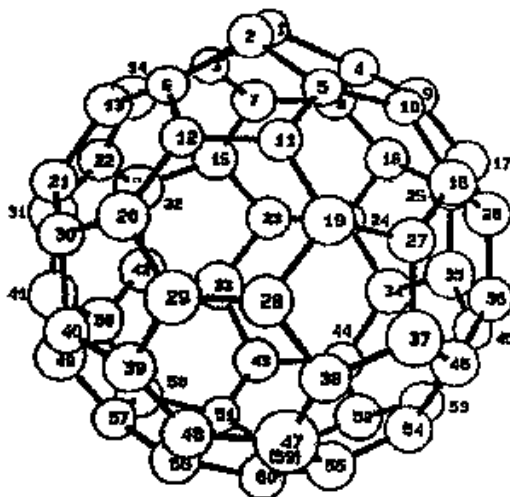
Однако реальная возможность изучения свойств фуллеренов как новых аллотропных форм углерода появилась только после разработки в 1990 г. Кречмером простого и эффективного метода получения граммовых количеств фуллеренов. С 1990 г. началось бурное развитие исследований фуллеренов в разных направлениях.

Структурные свойства молекул фуллеренов.

Слабые Ван-дер-Ваальсовы силы объединяют молекулы фуллеренов C<sub>60</sub> в молекулярные кристаллы. В кристаллическом состоянии центры масс молекул C<sub>60</sub> образуют гранецентрированную или простую кубическую решетку с постоянной решетки 14.198 А.

В результате развития методов производства фуллеренов в макроскопических количествах появилась возможность экспериментального

изучения структуры C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. Первая работа, в которой рентгенографическим методом была подтверждена сферическая структура C<sub>60</sub> и определены координаты всех 60 углеродных атомов, выполнена в 1991



г. Хокинсом и сотрудниками. Установленная методом рентгеноструктурного анализа структура изучаемого образца подтверждает (Рис.5)

Рис.5. РСА анализ структуры C<sub>60</sub>: Геометрическая структура фрагмента C<sub>60</sub>, определённая методом РСА.

предложенную ранее структурную организацию бакминстерфуллерена C<sub>60</sub>. На рис.5 видны 32 плоскости на поверхности углеродного кластера, состоящие из 20 шестичленных и 12 пятичленных колец. При этом ни одно пятичленное кольцо не граничит с аналогичным пятичленным кольцом, а каждое шестичленное кольцо граничит попеременно с шести - и пятичленными кольцами.

Радиус молекулы C<sub>60</sub> составляет 0,357 нм. Хотя молекула C<sub>60</sub> содержит C-C связи двух типов, тем не менее, все атомы углерода в C<sub>60</sub> находятся в равнозначном положении, так как каждый атом принадлежит одновременно двум шестиугольникам и одному пятиугольнику. Это подтверждается экспериментально тем фактом, что <sup>13</sup>C ЯМР спектр чистого C<sub>60</sub> состоит из единственного пика:  $\delta = 143$  м.д.