

Termodynamika chemisorpcie

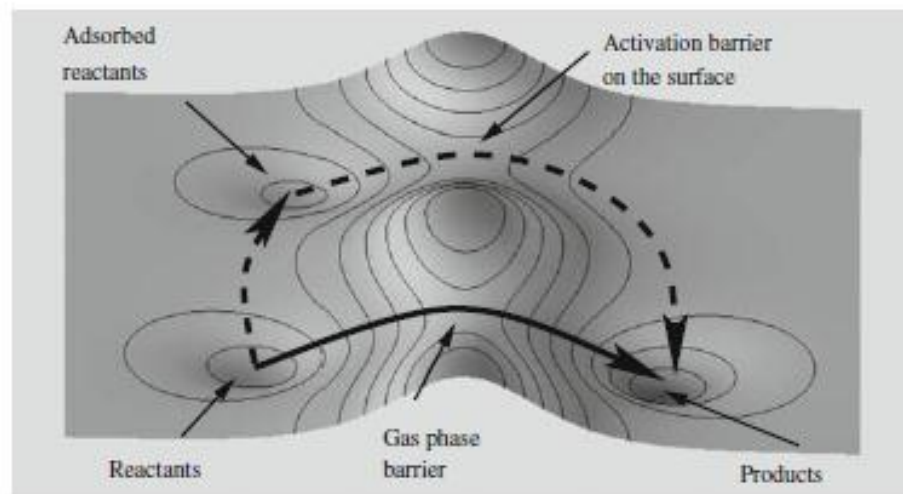
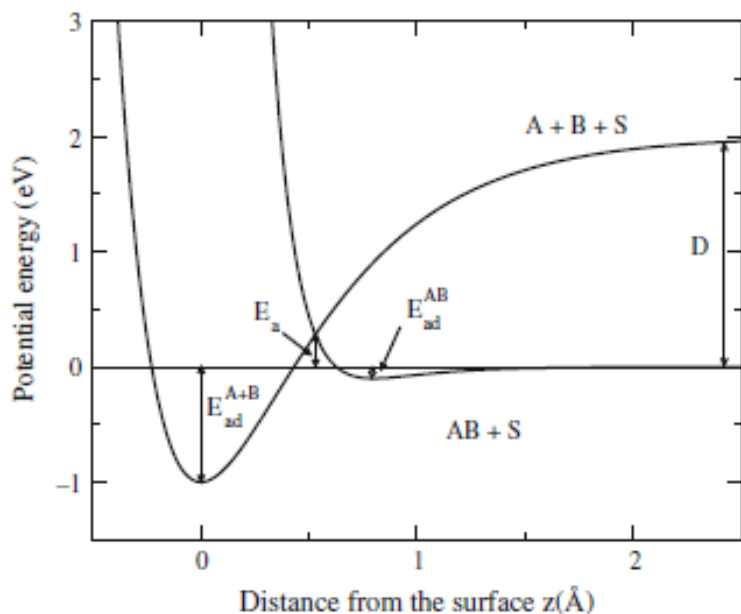
Pre spontánný proces musí byť $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

Pretože adsorpciou sa zníži stupeň voľnosti je $\Delta S < 0$.

Preto musí byť proces exotermický, $\Delta H < 0$.

Výnimku predstavuje prípad, keď adsorbát disociuje, vtedy nárast entropie môže kompenzovať endotermickú ΔH .

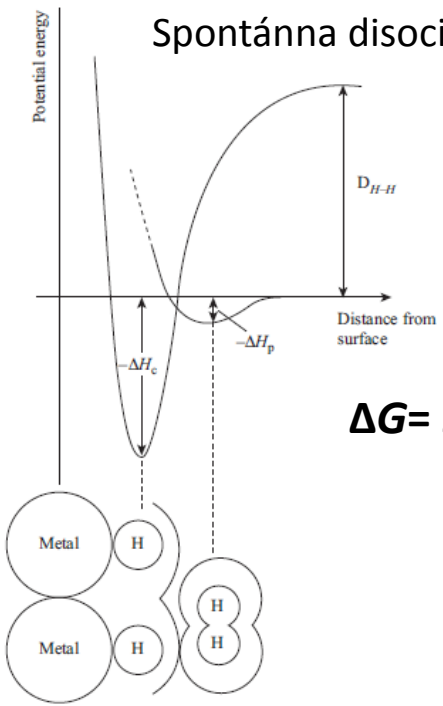
Molekulárna disociácia na povrchoch sa uplatňuje v heterogénnej katalýze:



Dvojrozmerný *potential energy surface* PES – umožňuje meniť E_a

Upresnenie k minulej lekcii

Spontánna disociatívna adsorpcia



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Aktivovaná disociatívna adsorpcia

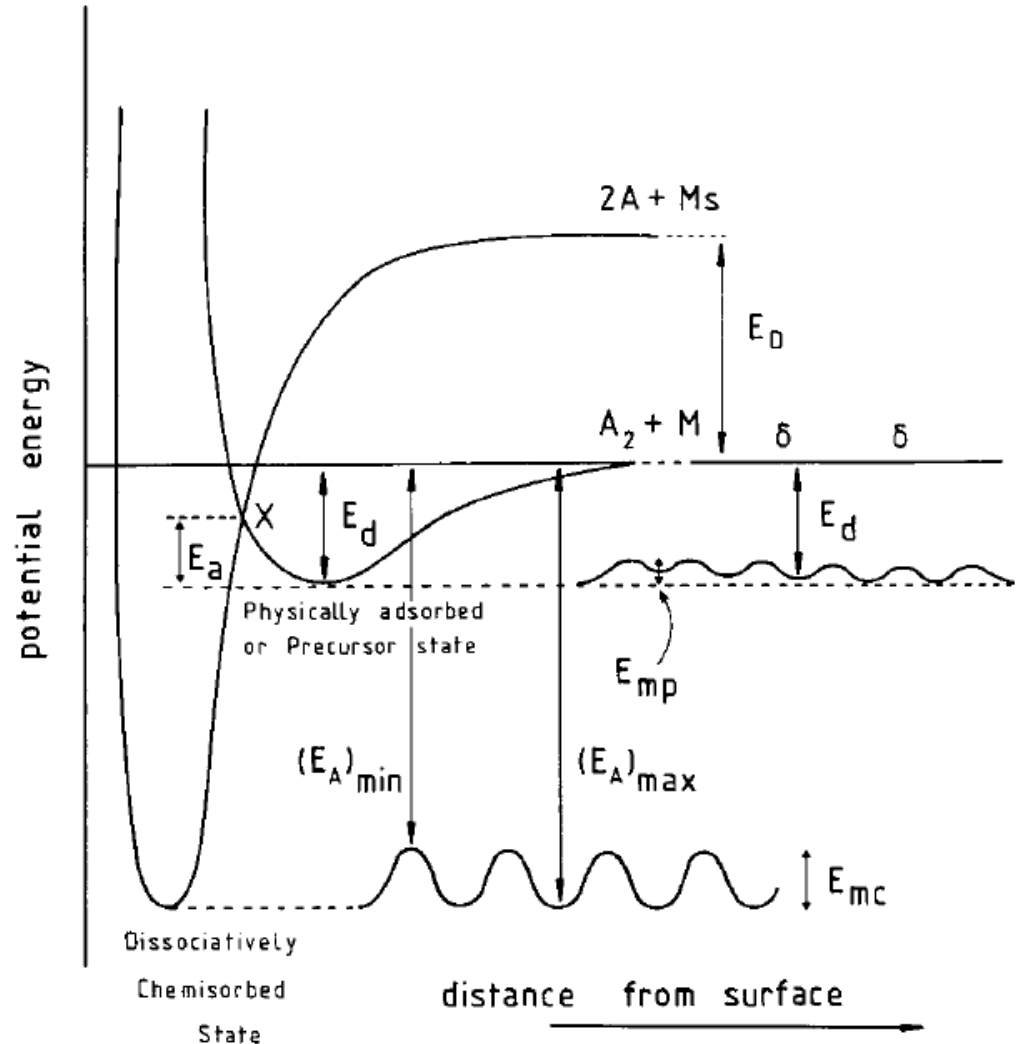
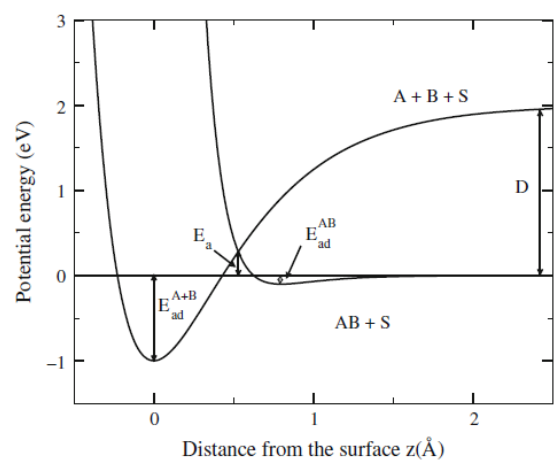


Figure 2.2 Potential-energy diagram for the approach of a diatomic molecule A_2 toward a surface M . E_{mc} and E_{mp} are the activation energies for surface migration in the dissociatively chemisorbed and molecularly, physically adsorbed states. E_{mc} is the difference between the maximum and minimum energy of adsorption. E_D is the bond dissociation energy and E_d the energy of desorption of A_2 .

Lekcia 4

Prenos vzoru (*patterning*)

- Fotóny

- Nabité zväzky

Optická litografia

Vyčerpávajúca prednáška vid'. **F6540** Fyzikální principy technologie výroby polovodičů, Ing. Radim Špetík, Ph.D.

Základné kroky:

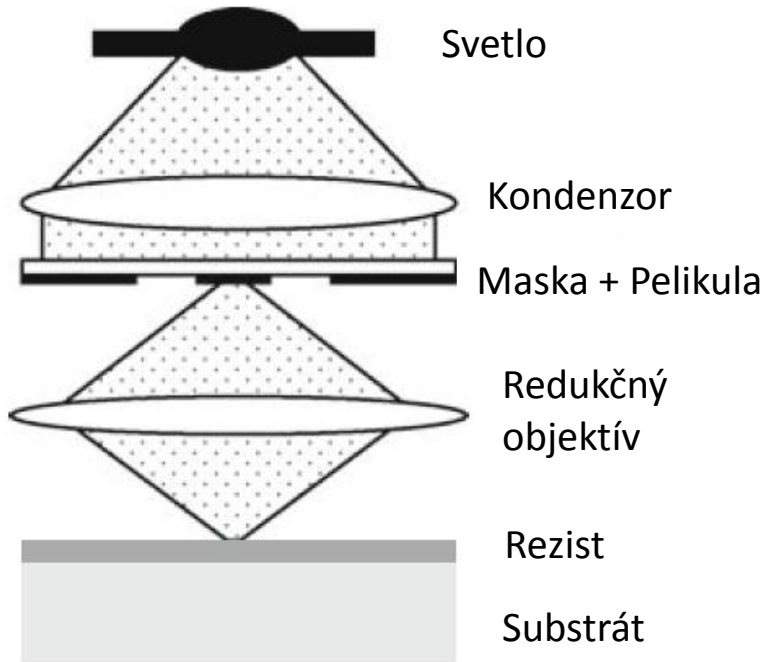
- Nanesenie fotosenzitívneho filmu - fotorezistu
- Zorientovanie masky/retiklu (*alligement*)
- Expozícia fotorezistu
- Vyvolanie vzorky

Výzva:

- Schopnosť efektívne prenášať čo najmenšie a-periodické štruktúry na rezist s danou hrúbkou.

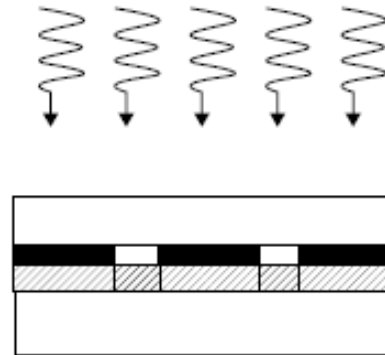
Fotóny - základné expozičné metódy

Projekčná litografia



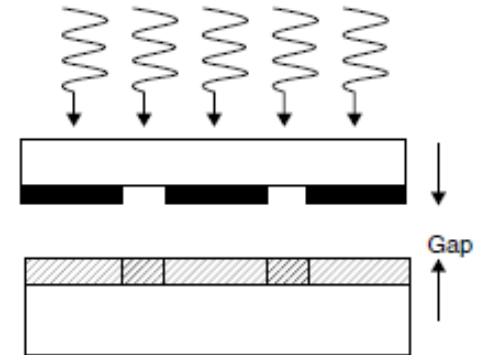
- Umožní projekciu zmenšeniny masky (5x typicky)
- Polohu substrátu je možné horizontálne krokovať, a opakovane tak exponovať ostrý obraz čipu na celý wafer.

Kontaktná litografia



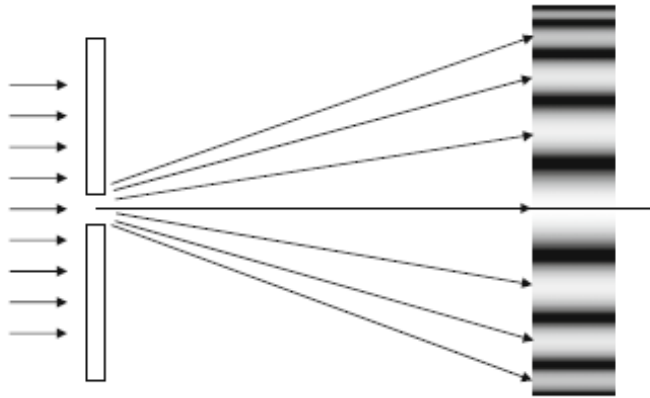
- Cena masky je privysoká pre sériovú výrobu mikro/nano štruktúr

Separáčna vzdialenosť (proximity lithography)



- Medzera 3-50 μm
- Fresnelova, nie Franhouferova difrakcia

Difrakčný limit => krátke λ

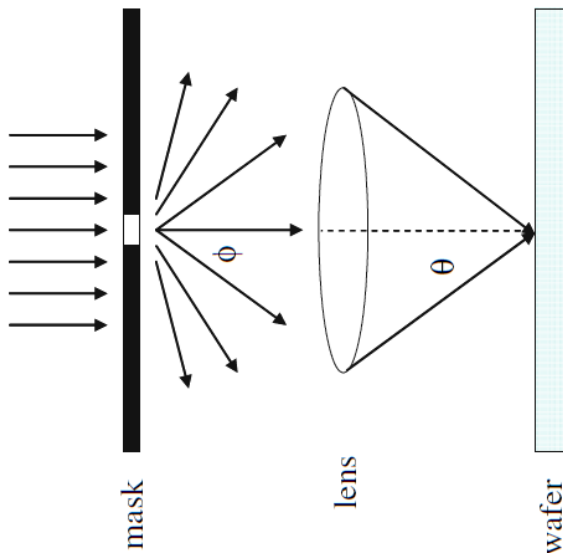


$$\sin\phi = m \frac{\lambda}{a}, m = 1, 2, 3, \dots$$

Prechod svetla cez malú štrbinu v maske šírky a vyvolá difrakciu (tu Fraunhoferovu), tj. vznik svetelných maxím pod uhlom ϕ .

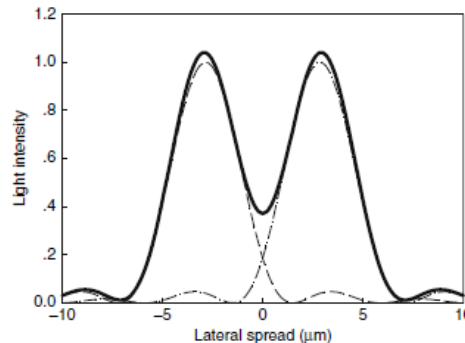
Problém nastane keď $a \approx \lambda$

Redukčný objektív fokusuje z difrakčného obrazca na rezist iba časť, v závislosti od rozmerov šošovky, resp. jej numerickej apertúry $NA = n \cdot \sin \theta$, čím sa obraz rozmaže.

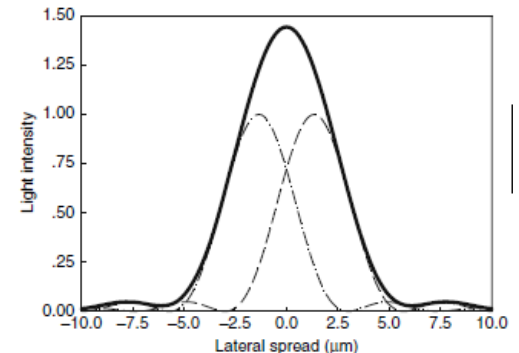


Rozlišovacia schopnosť (Rayleighovo kritérium):

$$x_{\min} = k_1 \lambda / NA$$



VS.



Skracovanie vlnovej dĺžky λ

- UV svetlo z ortuťových lúčnic, limitovaná dostupná intenzita žiarenia.
 - 'g'-čiara ($\lambda = 436 \text{ nm}$).. rozlíšenie 7-1 μm
 - 'i'-čiara ($\lambda = 365 \text{ nm}$).. rozlíšenie 1-0,35 μm
- Excimérové lasery Deep UV (DUV)
 - $\lambda = 248 \text{ nm}$ (KrF excimér laser) rozlíšenie 350-118 nm
 - $\lambda = 193 \text{ nm}$ (ArF excimér laser) rozlíšenie 180-32 nm / imerzná technika

-
- Vakuové UV (VUV)
 - $\lambda = 157 \text{ nm}$ (F_2 excimér laser),
 - Extrémne UV (EUV)
 - $\lambda = 13 \text{ nm}$, menej než 32 nm
 - X-ray $\lambda \sim 1 \text{ nm}$.

?? Materiál pre výrobu

- optických šošoviek (CaF, dvojlom)
- priesvitné a odolné pelikuly pre masky (CaF nevhodný)
- fotorezist (okamžite absorbuje)

Extrémne UV – EUV, 13 nm

- Prísne vzaté, ide už o mäkké RTG žiarenie
- Využíva reflexnú optiku

Hlavné komponenty:

EUV zdroj

Plazma – vysokoionizované ióny Li, Xe⁺¹⁰, Sn⁺⁸ až +12, pomocou pulzného pinču.

Problémom je malá intezita sveteln. toku (aspoň 100W v ohnisku).

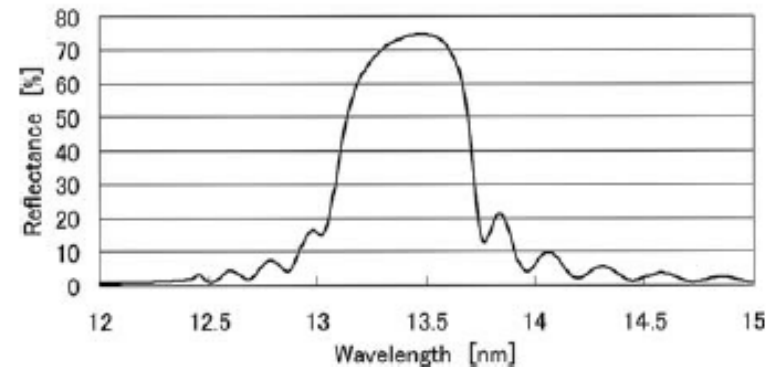
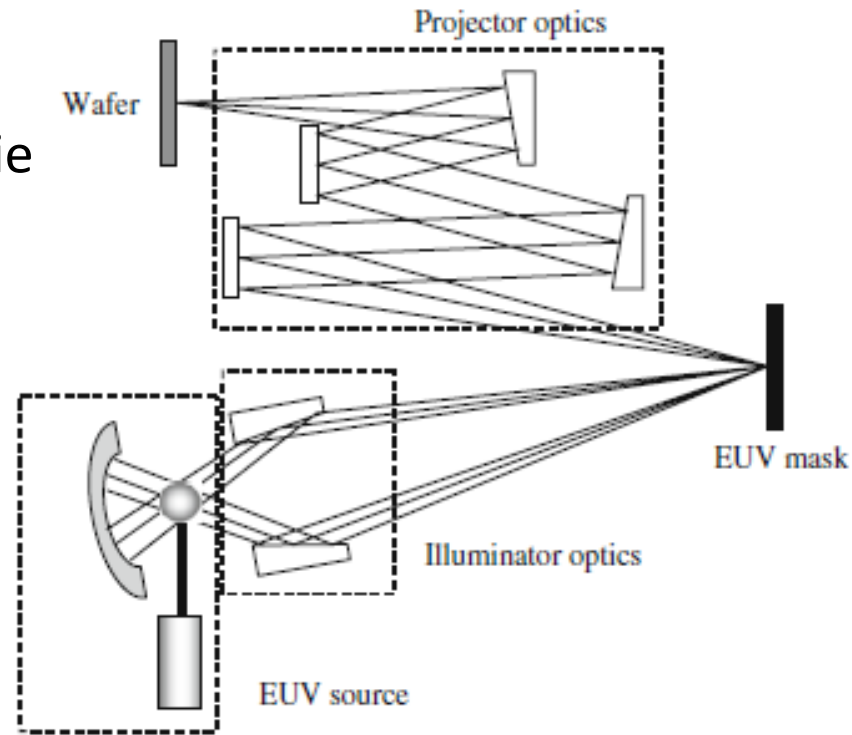
Laser – laserom indukovaný prieraz

Synchrotrónové žiarenie – extrémne drahé.

Kritickým faktorom je životnosť a *shot noise*.

EUV optika

Základom je multivrstvové zrkadlo, tzv. *distributed Bragg reflector*. Kritickým faktorom je jeho životnosť.



Rezonančná odrazivosť pre
50x Mo(2.76 nm)–Si(4.14 nm)

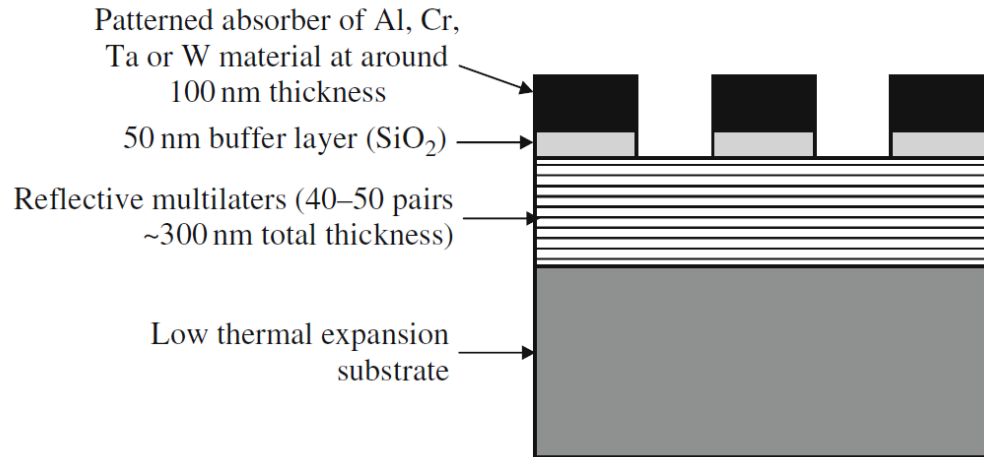
EUV maska

Pracuje na odraz, podobne ako EUV zrkadlo.

Našťastie je optika EUV redukčná (4:1)

Pre kvalitné zobrazenie je potrebná maximálna rovinnosť.

Maska musí byť tepelne odolná.



Prierez maskou

EUV rezist

Musí byť veľmi citlivý, pretože slabá intenzita žiarenia

To je však vedie k neostrým kontúram.

RTG žiarenie 1 – 0,1 nm

Nie je možné použiť ani reflexnú optiku. Musíme používať separačnú litografiu 1:1. Kontaktná je vylúčená extrémne malou hrúbkou masky.

Maska z Au, W, Ta (300-500 nm) nanesených na Si, SiC (1-2 μm).

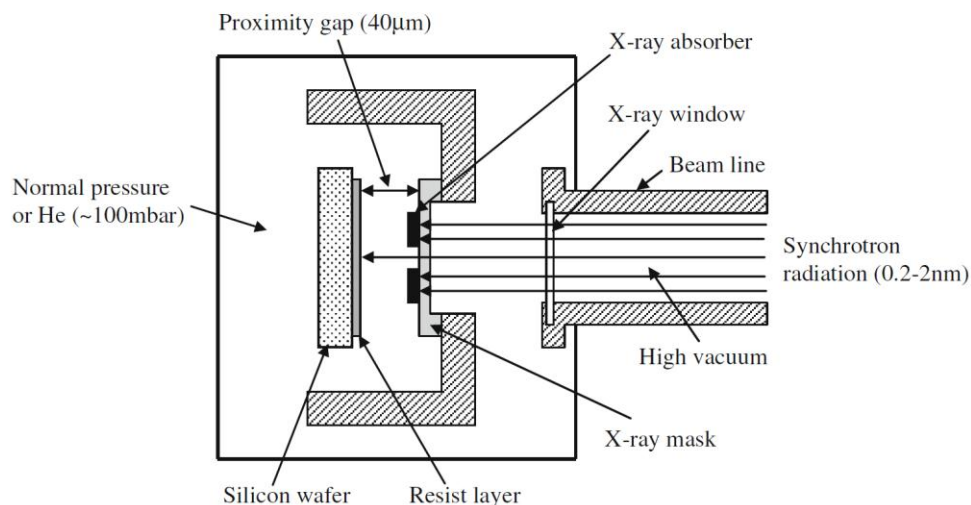


Fig. 2.12 Schematic of X-ray lithography

Problémy:

- Presná vzdialenosť medzi tenúčkou maskou a substrátom.
- Augerovské elektróny a fotoelektróny, vyvolané RTG, vyvolávajú nežiaducu expozíciu rezistu (účinnnejšiu než samotné RTG).

Zväčšovanie NA

Zvýšenie NA zlepší rozlíšenie, ale zhorší hĺbku ostrosti:

(pozn. zhoršenie DOF platilo aj pri skracovaní λ)

Pre výrobu veľkých waferov, ktoré nikdy nie sú ideálne rovné je DOF **dôležitejší parameter** ako rozlíšenie. Plus DOF vs. hrúbka rezistu. Až keď sme boli schopní pracovať s DOF < 0,5 μm , mohli sme začať zvyšovať NA.

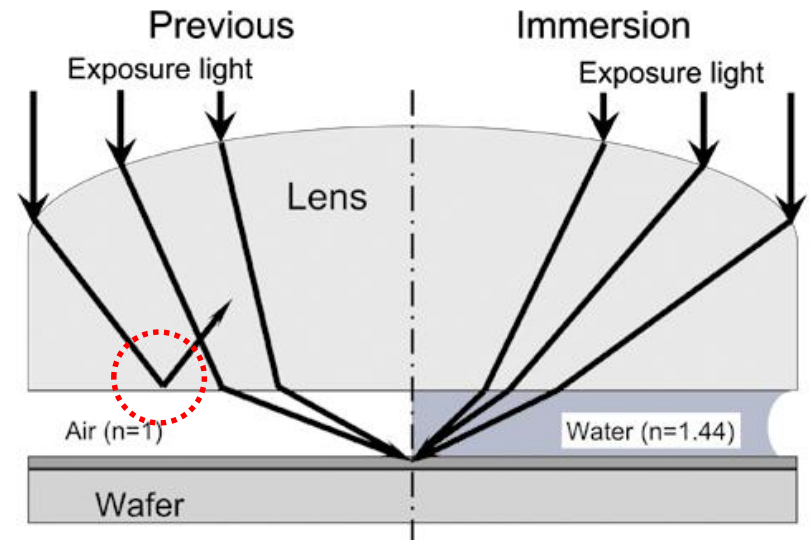
Imerzná optická litografia – prielom k 22 nm @ 193 nm technológii.

NA = $n \cdot \sin \theta$. Vďaka kvapaline s vysokým indexom lomu (voda $n=1,44$) vytvára obraz väčšia časť šošovky (hranola).

Problémy:

- Rýchly pohyb waferu bez toho, aby vznikli v kvapaline mikrobubliny.
- Sušenie fotorezistu bez zanechania škvŕn po kvapaline

$$\text{DOF} = k_3 \frac{\lambda}{2(1 - \sqrt{1 - \text{NA}^2})} \quad \text{NA} > 0,5$$



Zmenšovanie k_1 - Resolution enhancement technique RET

Pre kruhové apertúry (Airyho krúžok) $k_1=0,65$. Analogicky fungujú aj čiarové štruktúry.

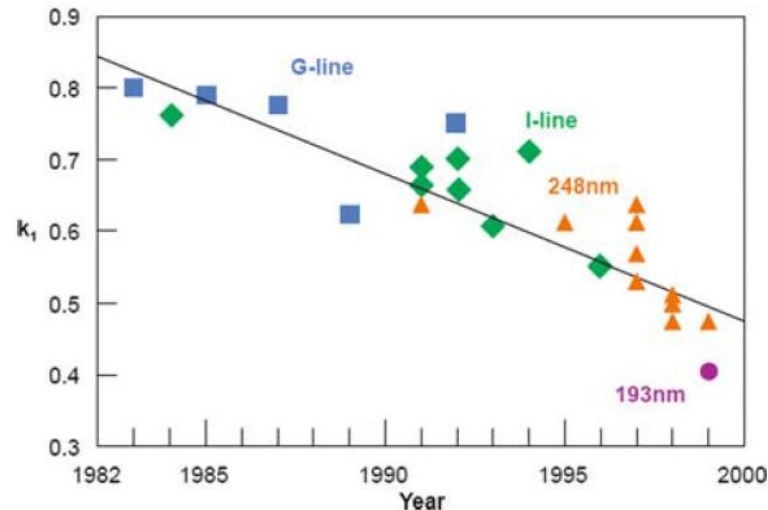


Table 2.4 Summary of resolution enhancement techniques

Components of optical lithography	Innovations to reduce k_1 factor
Illumination optics	Off-axis illumination (OAI): annular, quadrupole, or programmable
Photomask	Phase-shifting masks (PSMs), optical proximity correction (OPC)
Photoresist layer	Top surface imaging (TSI), antireflective coating (ARC), double exposure or double patterning

Off-Axis Illumination (OAI)

Pomocou vhodnej clonky prinútime svetlo dopadať na masku pod uhlom. Vďaka tomu je otvor a pre svetlo väčší. Ďalej sa zlepší DOF. Zlepšenie funguje len pre istý typ štruktúr. Kvadrupól – čiarové štruktúry. Anulárna clona je univerzálnejšia, ale efekt už nie taký dramatický. Preto existujú programovateľné OAI, ktoré menia svoj tvar podľa potrieb.

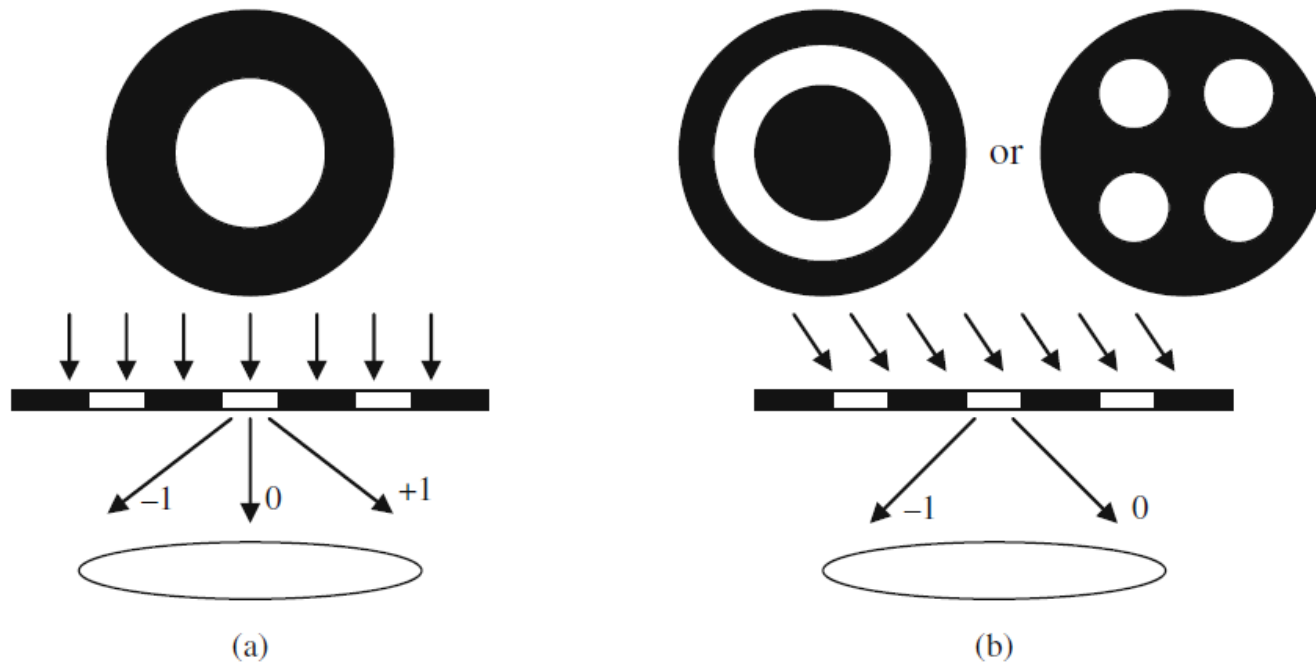
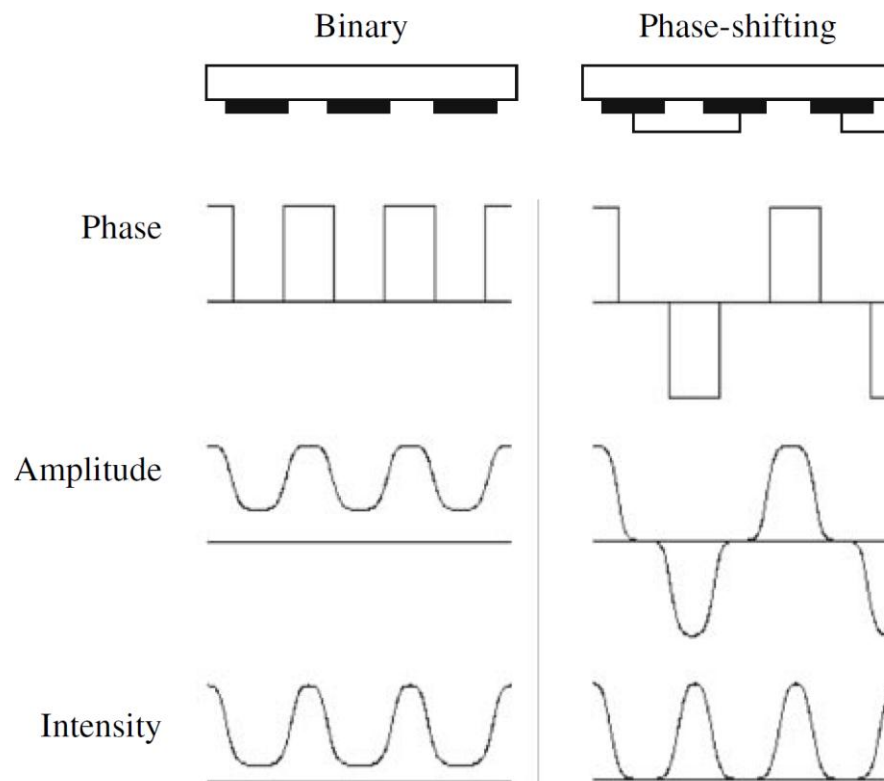


Fig. 2.21 Comparison of conventional and off-axis illumination schemes: (a) conventional aperture (b) off-axis apertures (annular or quadrupole)

Phase-Shifting Mask (PSM)

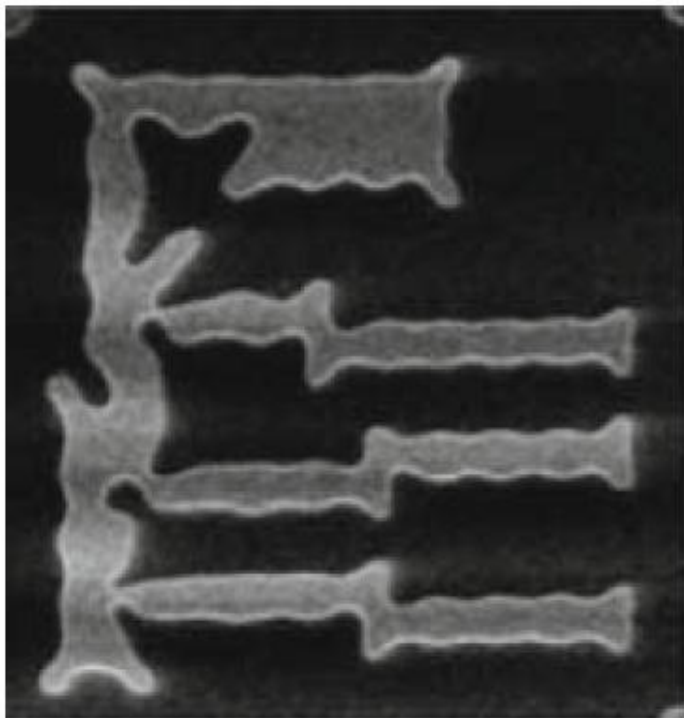
Niektoré oblasti masky sa zámerne urobia tenšie/hrubšie, aby svetlo prechádzajúce cez tieto oblasti zmenilo svoju fázu. Problémom sú oblasti, kde tenšie/hrubšie miesta končia.



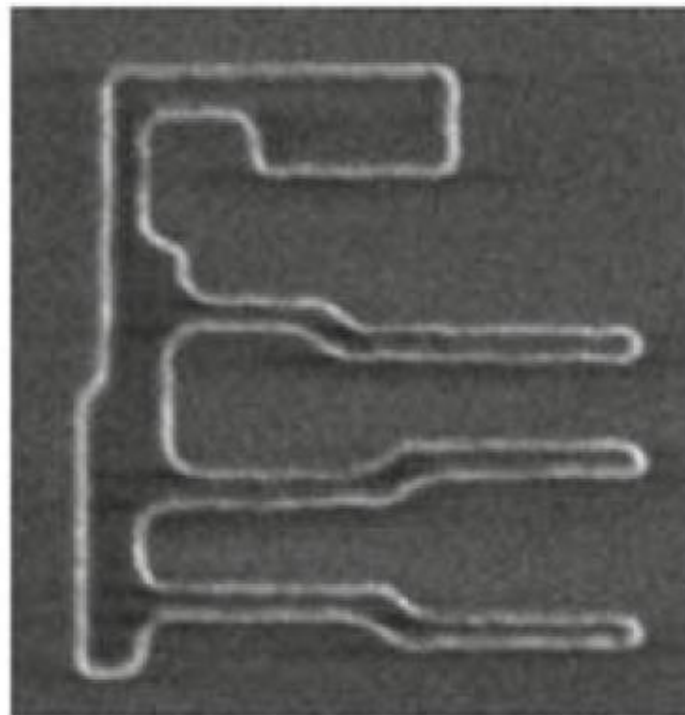
Ilustrácia ako môže PSM vytvoriť ostrejší obraz

Optical Proximity Correction (OPC)

Difrakčný limit sa prejavuje „zaobľovaním“ ostrých hrán motívu na maske. Tieto hrany môžeme zámerne zmeniť tak, že zmenená hrana po „zaoblení“ bude mať práve požadovaný tvar.



maska

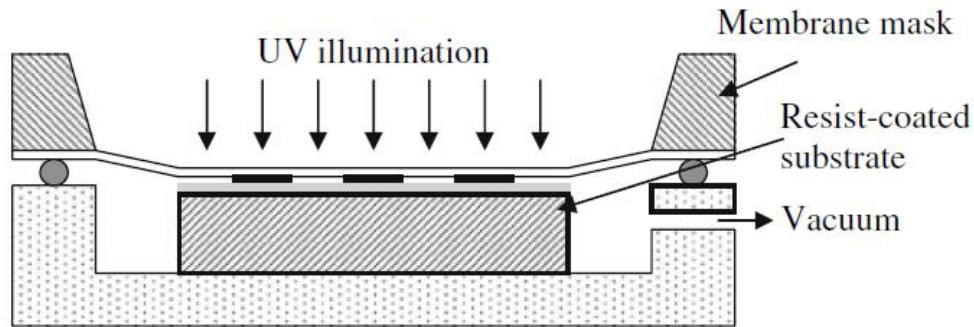


rezist

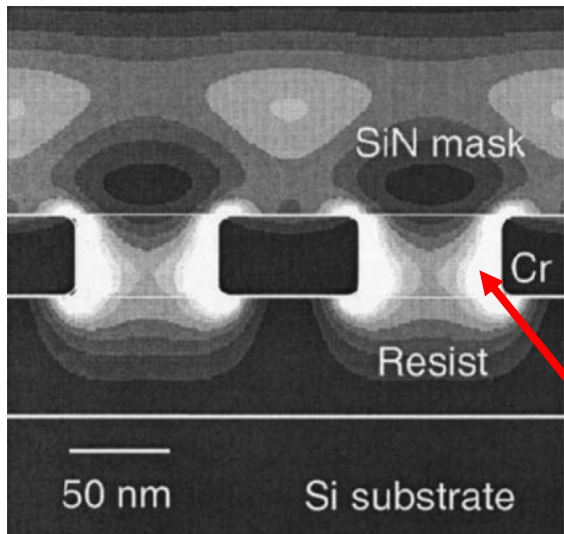
Near-Field Optical Lithography

Lacná kusová výroba sub 100nm vzorov

Limit $\lambda/2$ je možné prekonať optikou v blízkom poli (evanescentnou vlnou), s bežnými UV zdrojmi. Evansc. vlna sa však šíri iba do 100 nm vzdialenosti, preto je expozícia plytká a je nutný dokonalý kontakt.

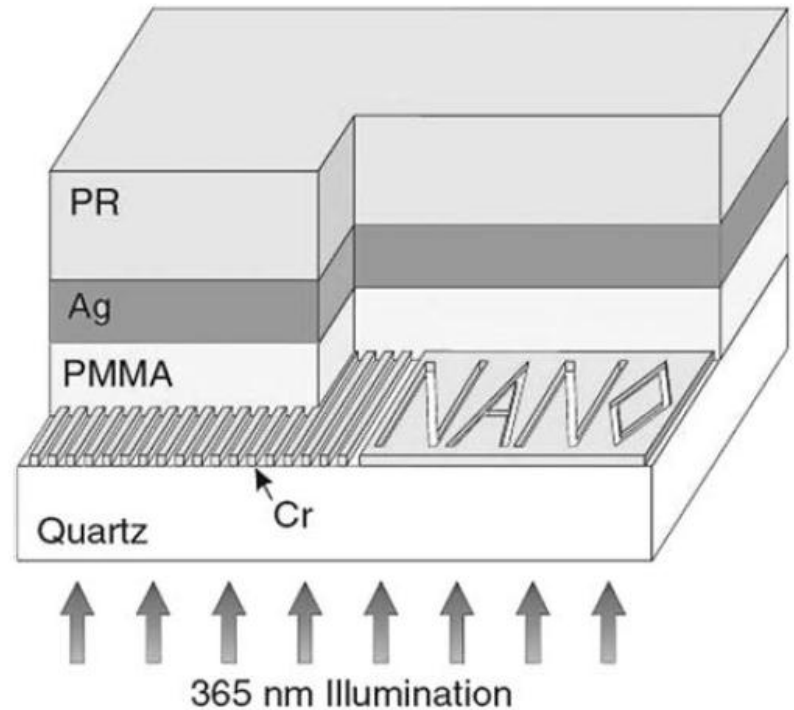


Simulácia šírenia evanescentnej vlny



Povrchové plazmóny, zlý *line edge roughness LER*

Silver superlens SPP v tenkej vrstve striebra ožiari fotorezist PR



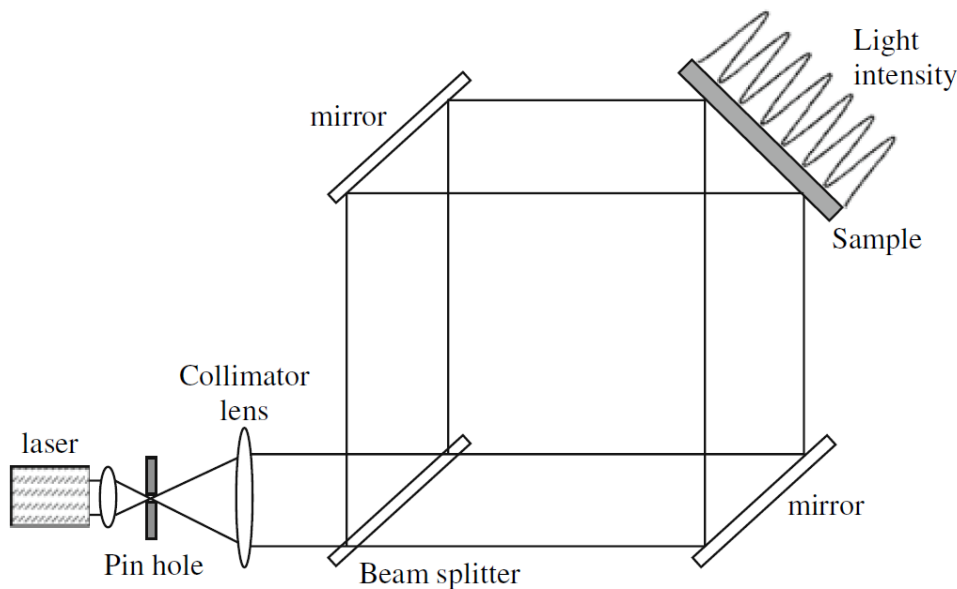
Inerferometrická optická litografia

Známa od 1970 z výroby hologramov.

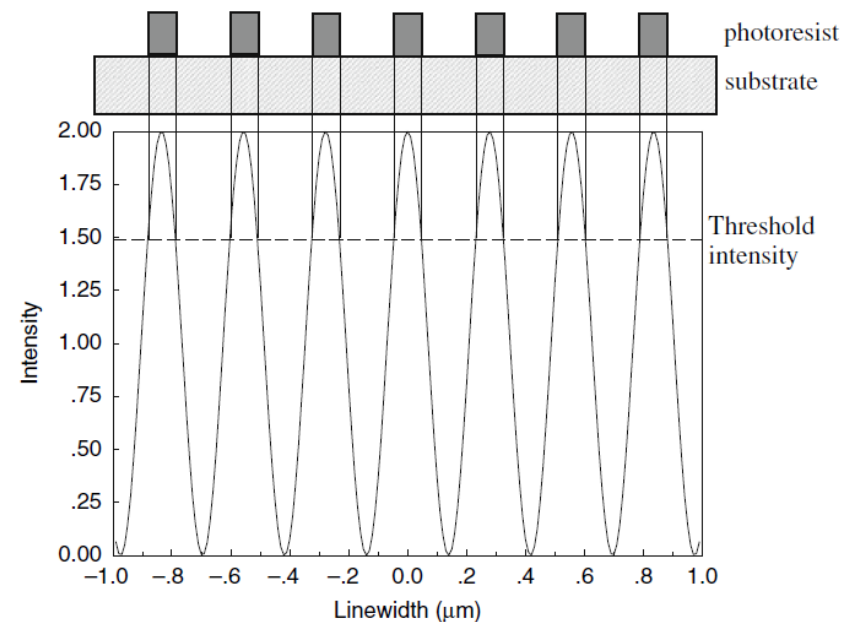
Fotorezist je exponovaný interferenčným obrazcom.

Je schopná vytvoriť iba čiary alebo body (2x čiara otočená o 90°), ale aj tie majú význam (fotonické kryštály, pamäťové prvky).

Sub 100nm štruktúry je možné získať ladením doby expozície a citlivosti fotorezistu.



Schéma



Doba expozície určí šírku čiary

Bezmasková litografia

Nároky na masku (výroba, defekty, transparentnosť) sa pri sub 100nm javia byť natoľko zásadné, že začína mať zmysel využívať rastrovacie techniky (uplatnené zatiaľ iba pri výrobe masiek) masovo.

24 zrkadiel s 20 000 rpm
skanuje lúč

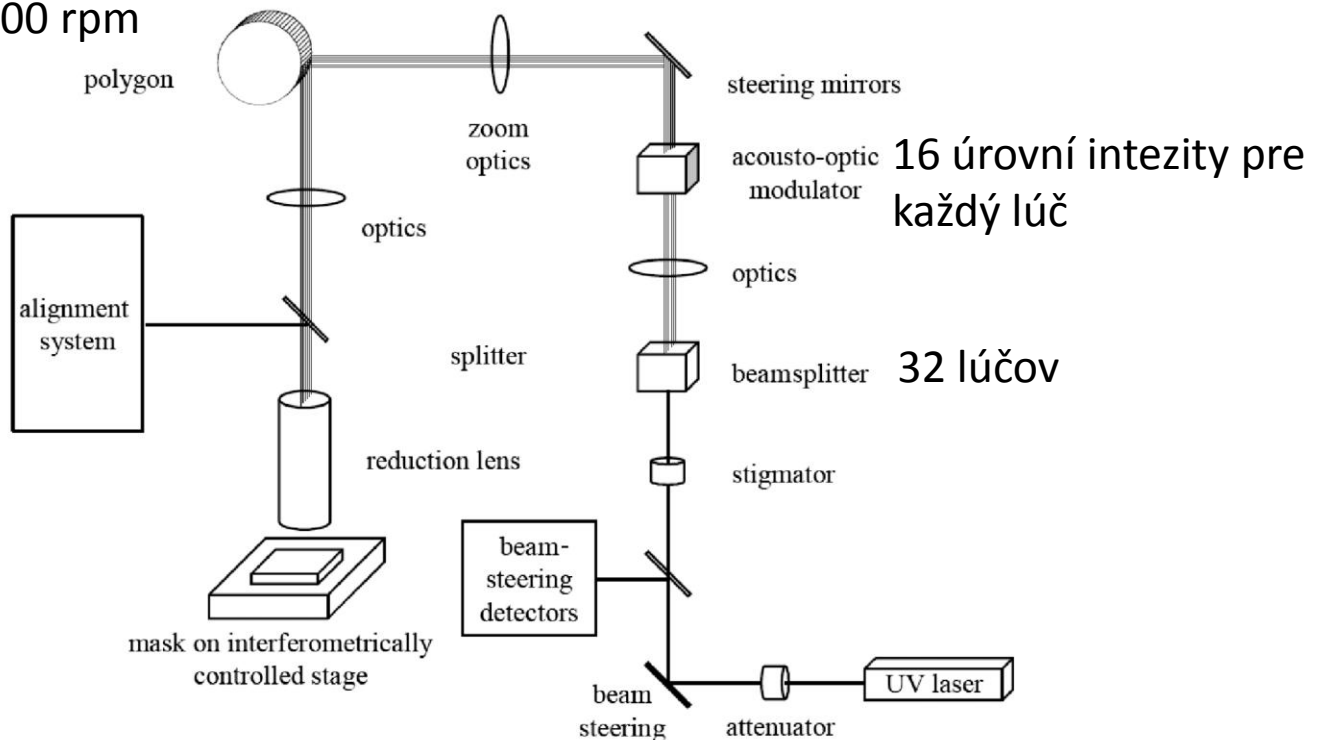


Figure 7.17 Schematic of the ALTA architecture.

Iné systémy používajú na projekciu lasera Digital Micromirror Devices (DMDs). Tieto systémy nepotrebujú aby bol laser cw, a môžu tak ísť do kratších vlnových dĺžok.

Litografia nabitými zväzkami

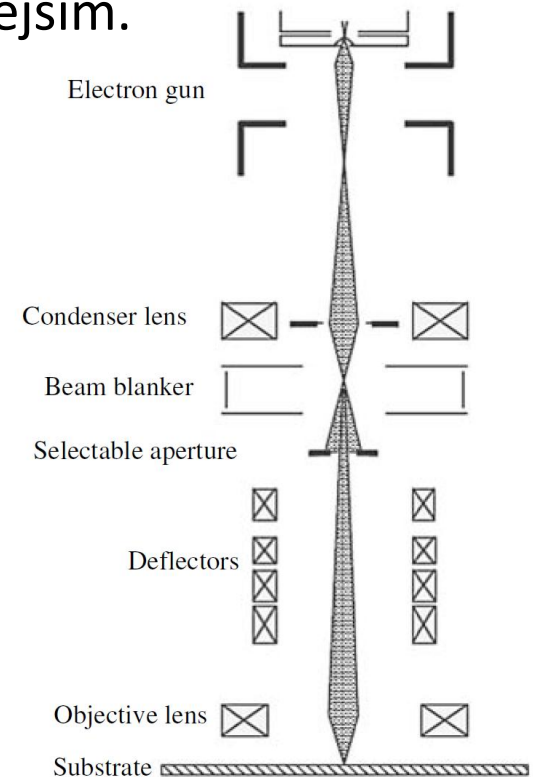
- E-beam litografia sa vyvinula v 1960 tých rokoch zo SEM, keď sa zistilo, že PMMA (polymetylmetakrylát - plexisklo) možno použiť ako rezist citlivý na nabité častice. Napriek nižšej citlivosti patrí vďaka ponúkanému rozlíšeniu stále medzi najpoužívanejšími.

Table 3.2 Sensitivity and resolution of some e-beam resists

	Resist tone	Sensitivity* ($\mu\text{C cm}^{-2}$)	Resolution(nm)
PMMA	+	100	10
ZEP-520	+	30	10
ma-N 2400	-	60	80
EBR-9	+	10	200
PBS	+	1	250
COP	-	0.3	1000

*Sensitivity measured at 20-keV beam energy.

- Na rozdiel od fotónov dokážame nabité zväzky veľmi presne manipulovať (viď SEM).
- Elektróny sú viac ako $1000\times$ ľahšie než ióny, preto nevyvolávajú rozprašovanie.



Manipulácia zväzkov

- Pre základnú predstavu (časovo nemenné pole) nám stačí použiť výraz pre Lorentzovu silu:

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

Elektrické pole (rotačne súmerné):

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = qE_z = q \frac{\partial V(r, z)}{\partial z}, \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2 r}{dz^2} = \frac{(1 + r'^2)}{2V(r, z)} \left[\frac{\partial}{\partial r} V(r, z) - r' \frac{\partial}{\partial z} V(r, z) \right]$$
$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = qE_r = q \frac{\partial V(r, z)}{\partial r} \quad r' = \frac{dr}{dz}$$

$E(r)$ zabezpečí fokusovanie zväzku, preto nás zaujíma $r(z)$.

Vidíme že:

- Fokusovanie nezávisí od q a m
- Fokusovanie je priamo úmerné priestorovej zmene $V(z)/z$ - riziko elektrického prierazu
- Vysoká hodnota $V(r, z)$ v menovateli zhorší efekt zaostrenia, častica preletí príliš rýchlo cez šošovku + zväzok získava od E energiu.

Magnetické pole (rotačne súmerné)

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = qr \frac{d\phi}{dt} B_r,$$

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -qr \frac{d\phi}{dt} B_z,$$

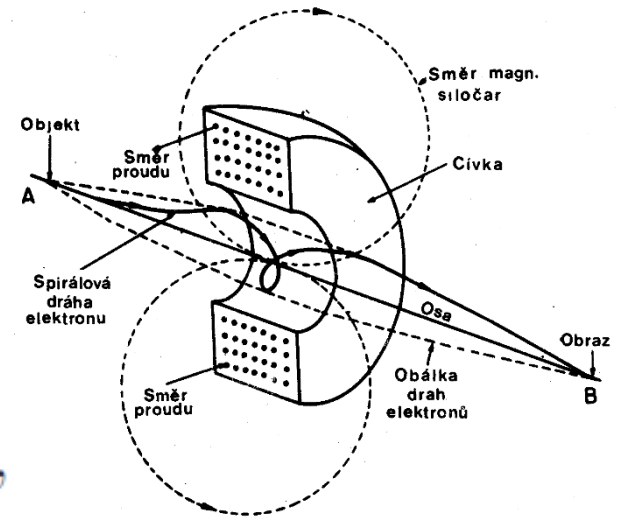
⇒

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{q}{2m} B_z,$$

$$\frac{d\phi}{dz} = \sqrt{\frac{q}{8mV}} B_z,$$

$$\frac{d^2 r}{dz^2} = \frac{q}{8mV} r B_z^2.$$

V - rýchlosť



Vidíme že:

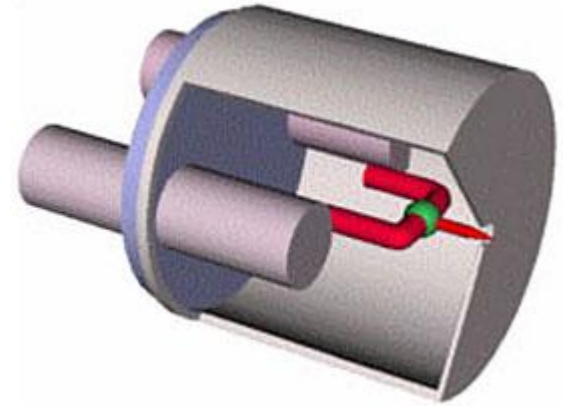
- Fokussovanie závisí od q a m
- Ak vysoké elektrické pole zvýši rýchlosť V , zhorší tým zaostrovaciu silu dr^2/dz^2

Na fokusovanie elektrónov sa používajú hlavne magnetické polia, ktoré možno na rozdiel od \mathbf{E} zväčšovať bez hrozby elektrického prierazu.

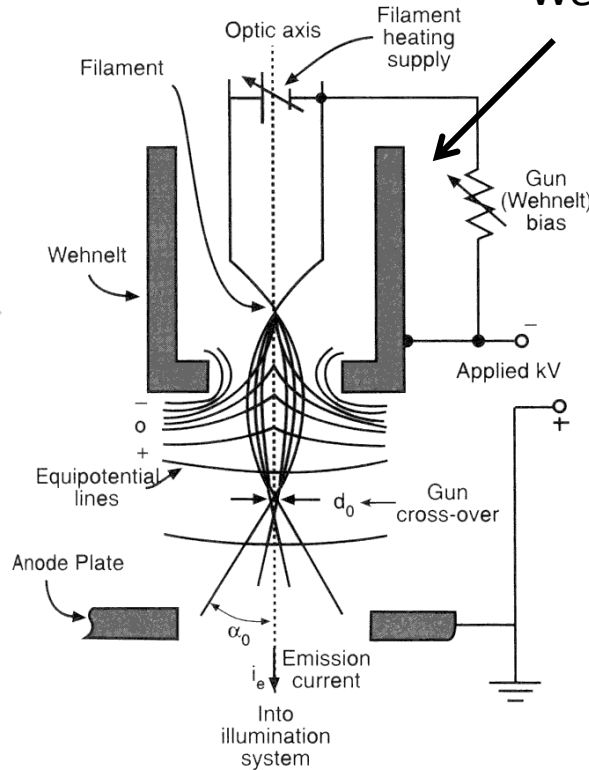
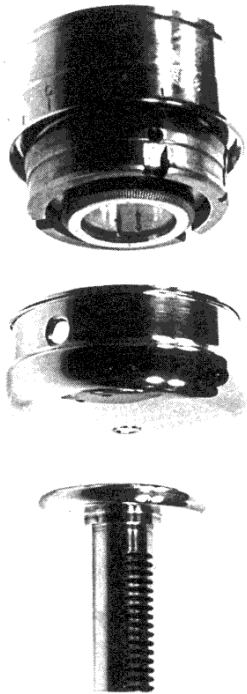
Pre ióny sa fokusovanie pomocou \mathbf{B} nepoužíva, kvôli citlivosti na q a m .

Zdroje elektrónov

- Horúce a studené katódy



Wehneltov valec



Studená katóda – emisia poľom z veľmi ostrého hrotu

Horúca katóda – problém so zabezpečením bodovosti zdroja

Table 3.1 Comparison of electron emission sources

Emitter type	Thermionic	Thermionic	Cold FE	Schottky FE
Cathode materials	W	LaB ₆	W	ZrO/W
Operating temperature (K)	2800	1900	300	1800
Cathode radius (μm)	60	10	<0.1	<1
Virtual source radius (nm)	15,000	5000	2.5	15
Emission current density (A cm ⁻²)	3	30	17,000	5300
Total emission current (μA)	200	80	5	200
Brightness	10 ⁴	10 ⁵	2×10 ⁷	10 ⁷
Maximum probe current (nA)	1000	1000	0.2	10
Energy spread at cathode (eV)	0.59	0.40	0.26	0.31
Energy spread at gun exit (eV)	1.5–2.5	1.3–2.5	0.3–0.7	0.35–0.7
Beam noise (%)	1	1	5–10	1
Emission current drift (% hr ⁻¹)	0.1	0.2	5	<0.5
Vacuum requirement (Torr)	≤10 ⁻⁵	≤10 ⁻⁶	≤10 ⁻¹⁰	≤10 ⁻⁸
Cathode life (h)	200	1000	2000	2000
Cathode regeneration	Not required	Not required	Every 6–8 h	Not required
Sensitivity to external influence	Minimal	Minimal	High	Low

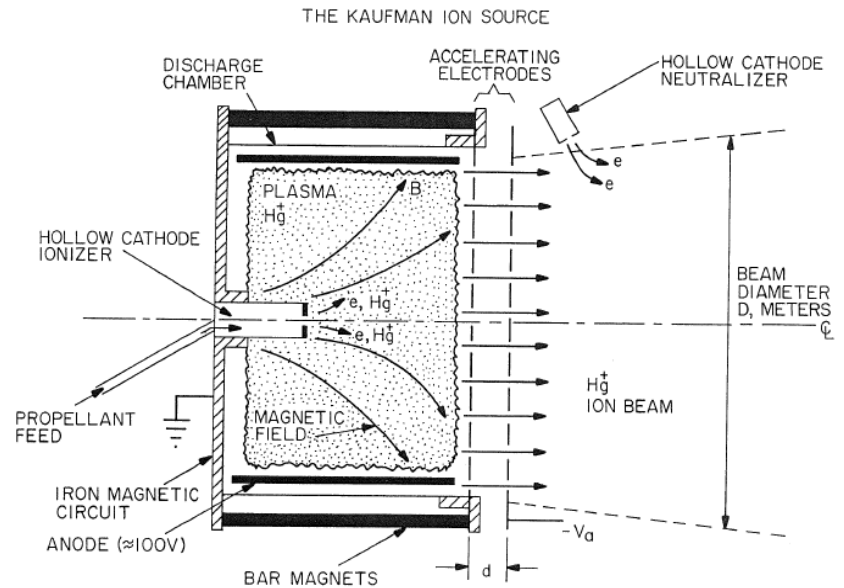
Zdroje iónov

Plošné - Kaufmanov iónový zdroj

Vyvinutý pôvodne pre vesmírne pohony

90% účinnosť, priemer až 1,5m

Slabé magnetické pole 5-12 mT zmagnetizuje dráhu elektrónov, čo vedie k efektívnejším ionizačným zrážkam

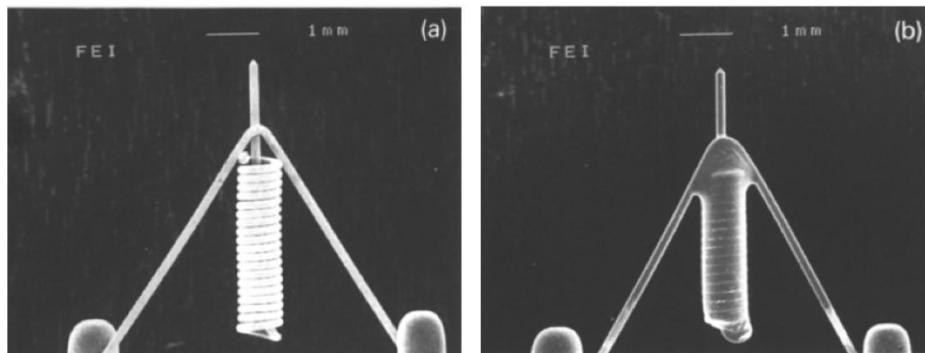


Bodové – LMIS – Liquid metal ion source

Ga – 30° teplota topenia + nízky tlak pár (vhodné do vysokého vákuu).

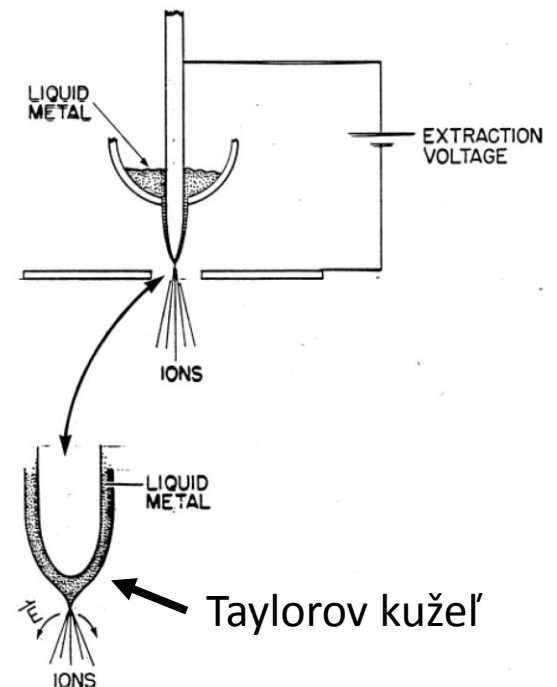
Plyny ako H sa schladia na kvapalinu.

Plyny ako H sa schladia na kvapalinu.



Before dipping

After dipping



Rozptyl elektrónov

Vysoko-energetické elektróny sa lepšie fokusujú, veľká kinetická energia potlačí význam Coulombovských odpudivých síl.

Pretože sú elektróny ľahké, budú sa na atómoch rezistu významne rozptyľovať, kým stratia svoju kinetickú energiu. Navyše sú schopné vyrábať sekundárne elektróny. Zníženie energie elektrónov znemožní exponovať hlbšie vrstvy rezistu.

Simulácia rozptylu v reziste:

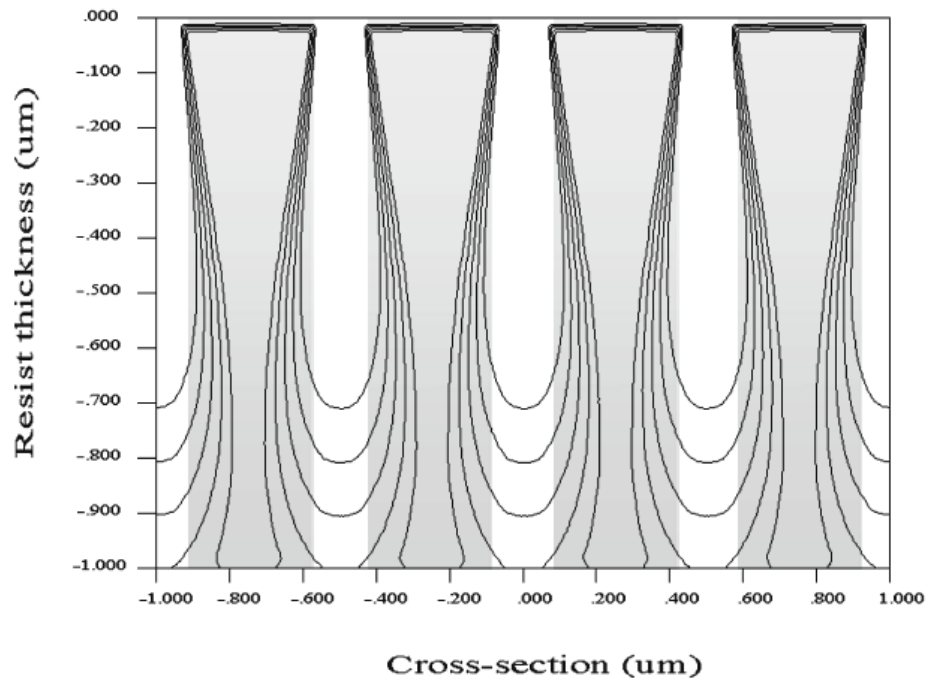
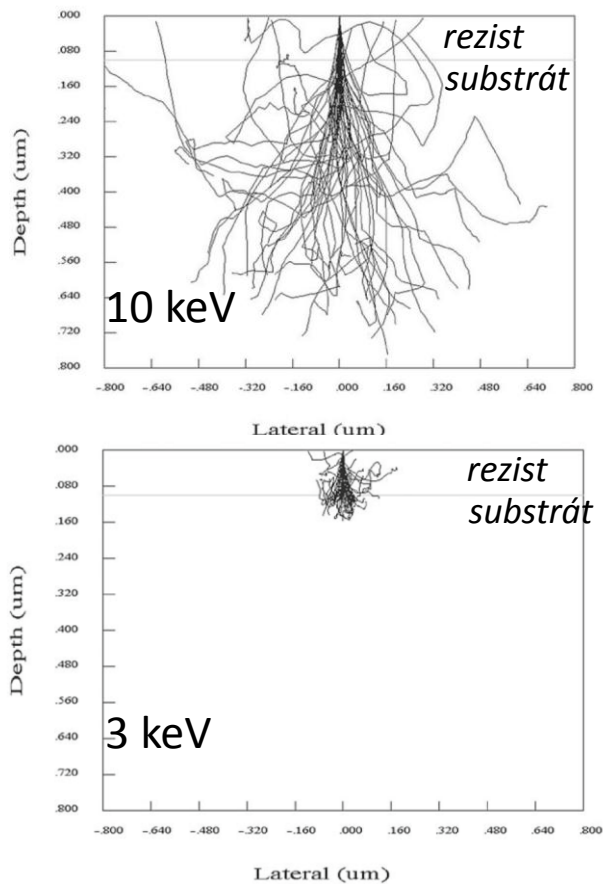
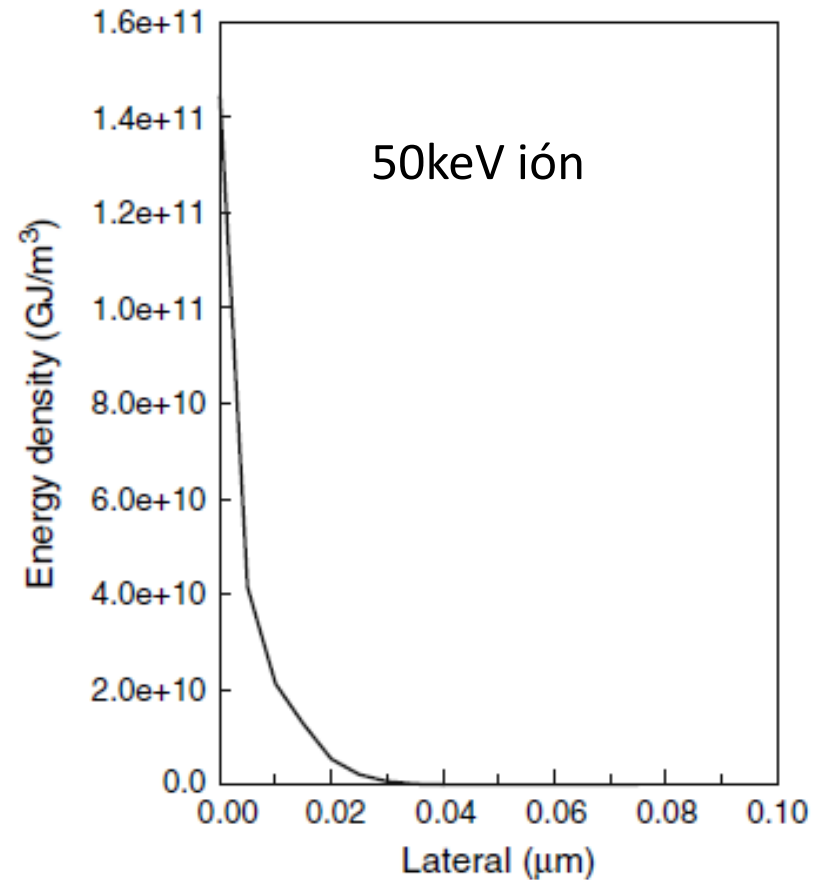
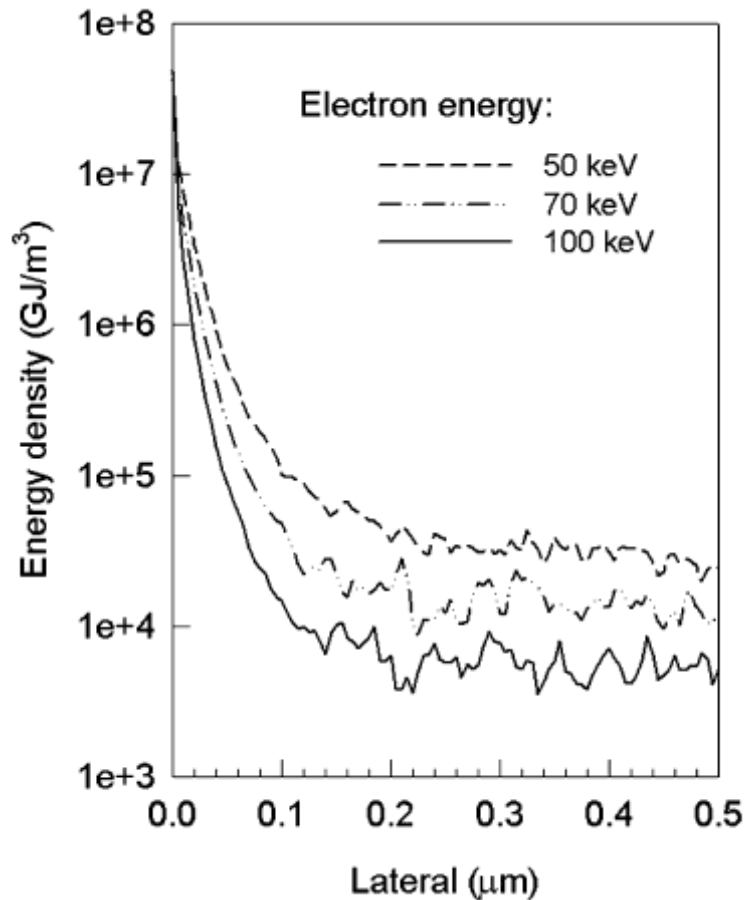


Fig. 3.11 Simulated resist cross-section profiles for 20-keV e-beam exposure of 1- μm PMMA resist layer on silicon substrate; the *shaded area* represents the ideal resist profile and the *contours* represent the actual resist profiles at exposure doses from $80 \mu\text{C cm}^{-2}$ to $120 \mu\text{C cm}^{-2}$ with $10 \mu\text{C cm}^{-2}$ increment

Rozptyl iónov

Ťažšie ióny majú menší rozptyl (vid'. grafy), súčasne však ale majú aj menšiu hĺbku prieniku.



PSF – *point spread function*

Projekčná litografia nabitých častíc

Single beam nemôže optickej litografii konkurovať pri masovej výrobe (60ks/hod).

Projekcia cez masku narazí na problém jej pevnosti a coulombovského odpudzovania širokého zväzku ktorý je potrebný (viď SCALPEL system).

Multibeam projekcia masku nepotrebuje. Pre elektróny napr. MAPPER, pre ióny je systém podobný.

MAPPER
13 tis. elektrónových lúčov, každý ovládaný vlastnou MEMS – napätie na laserom ovládanej fotodióde vychýli individuálny zväzok .

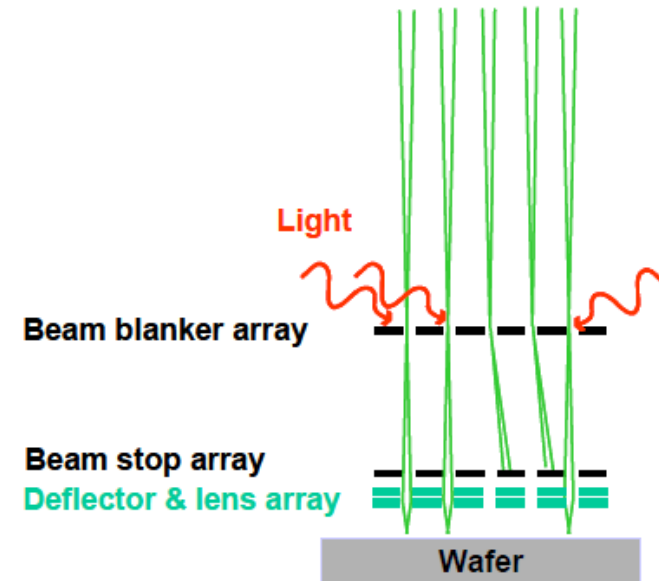
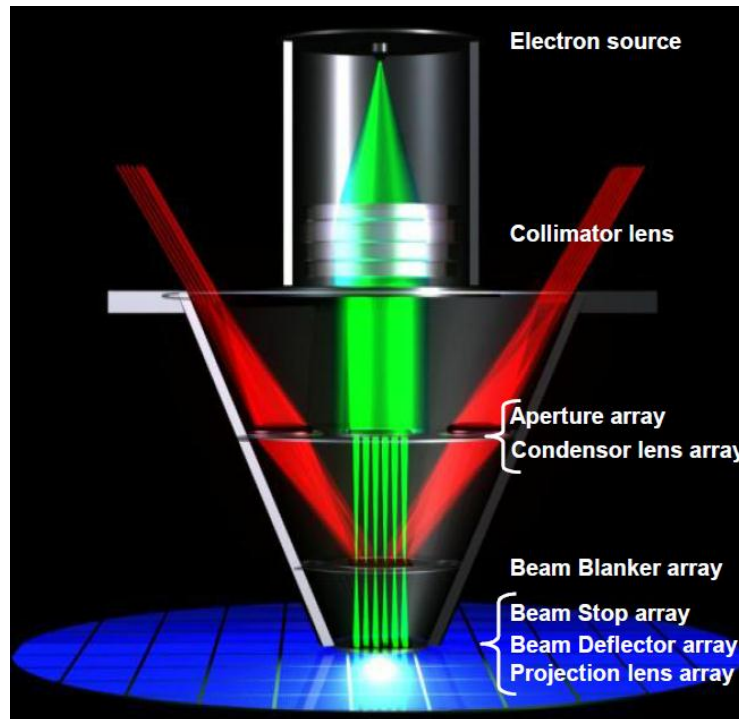
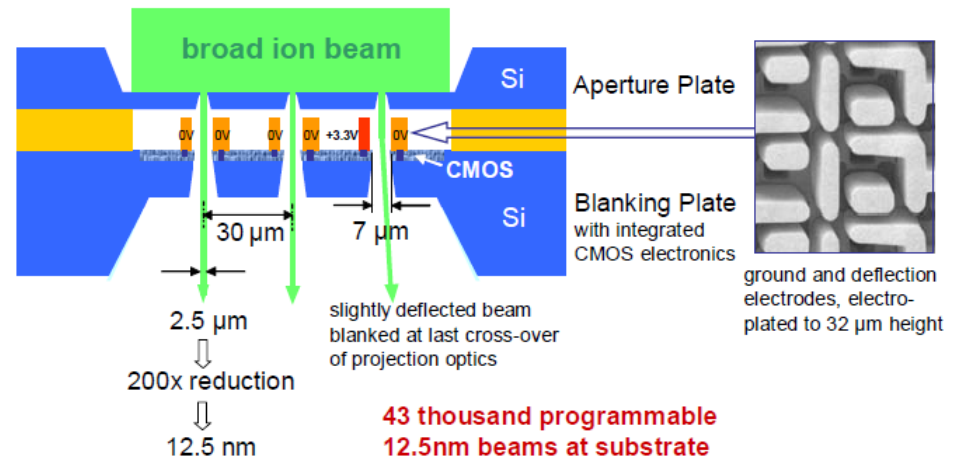
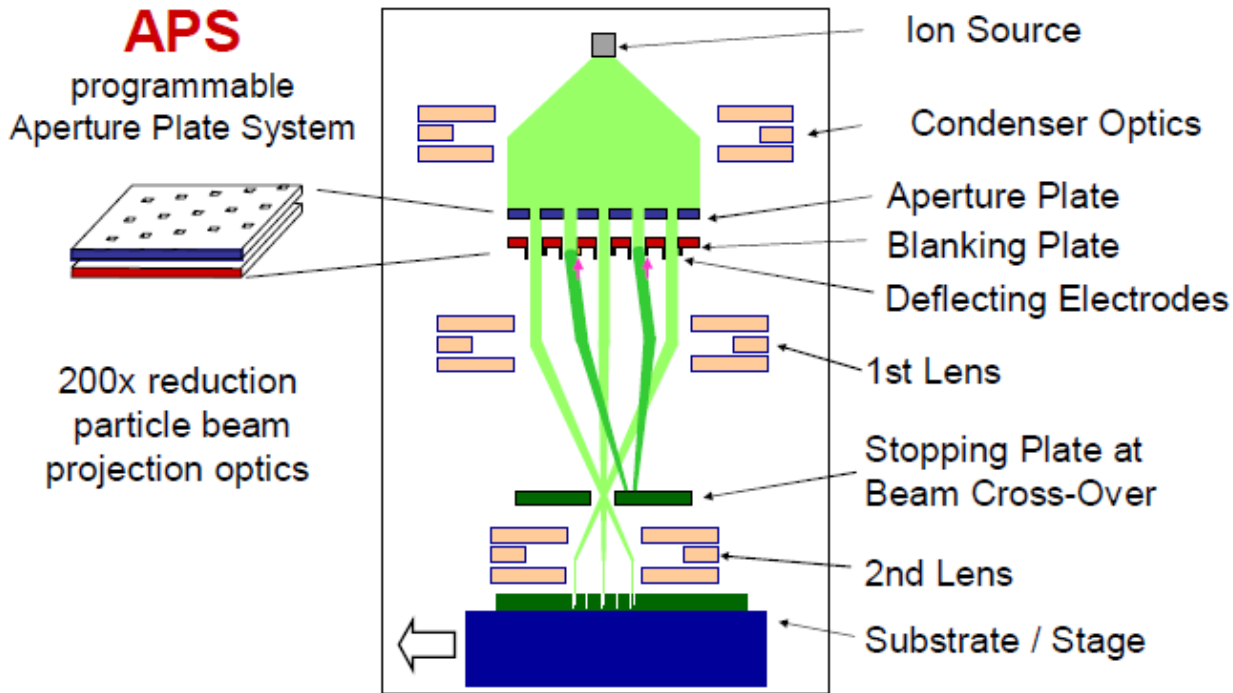


Figure 5. Schematic of 'beam on'/'beam off' states

Ióny - Projection Mask-Less Lithography



Literatúra

Zheng Cui: *Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits*, Springer Science & Business Media, 2008

Sami Fransilla: *Introduction to Microfabrication*, Wiley; 2nd Edition 2010

Harry J. Levinson: *Principles of Lithography*, 3rd Edition, SPIE, 2010

Chris A. Mack: *Field Guide to Optical Litography*, SPIE Press