

Новый микроскопический подход к моделированию процессов электронно-лучевой литографии

Ф.А. Сидоров^{1,2}, А.Е. Рогожин¹

¹Физико-технологический институт имени К.А. Валиева РАН, Нахимовский пр-т, 36/1, Москва, Россия, 117218

²Московский физико-технический институт, Институтский пер. 9, Долгопрудный, Россия, 141701

Аннотация. В данной работе представлен новый микроскопический алгоритм моделирования процессов электронно-лучевой литографии – экспонирования структуры PMMA/Si электронным пучком и дальнейшего проявления изображения в резисте. Моделирование взаимодействия первичных и вторичных электронов с резистом и подложкой проводится на основе метода Монте-Карло с моделью дискретных потерь энергии. Для моделирования слоя ПММА используется модель идеальной цепи. События электрон-электронного взаимодействия, приводящие к разрыву полимерных молекул, определяются за счет использования функции, описывающей вероятность разрыва молекулы. Эта функция рассчитывается для каждого значения энергии налетающего электрона на основе значений энергии диссоциации связей в мономерах ПММА. Число разрывов, полученное за счет использования этой функции, согласуется с числом разрывов, рассчитанным с помощью стандартного метода, основанного на распределении выделившейся в резисте энергии. Моделирование растворения проэкспонированных участков резиста проводится за счет удаления промоделированных молекул ПММА с учетом их разрывов. Скорость удаления молекул определяется на основе широко используемого подхода, описывающего зависимость скорости растворения проэкспонированных участков резиста от их средней молекулярной массы, а также из экспериментальных данных.

1. Введение

Электронно-лучевая литография является одним из нескольких способов получения структур с субмикронным разрешением. Для получения требуемого профиля структур необходимо глубокое понимание процессов, протекающих при электронно-лучевой литографии. Немалую роль играет математическое моделирование процессов электронно-лучевой литографии, позволяя определить оптимальные параметры экспонирования с учетом эффекта близости. Моделирование процессов электронно-лучевой литографии включает два этапа – моделирование разрывов полимерных цепей резиста при экспонировании и моделирование растворения проэкспонированных участков резиста на стадии проявления изображения в резисте.

Наиболее современные модели взаимодействия электронного пучка с резистом основаны на использовании моттовского сечения для моделирования упругого рассеяния [1] и функции оптических потерь энергии для моделирования неупругого рассеяния [2]. Ранее, процессы

разрыва полимерных цепей моделировались на основе распределения энергии, выделившейся при в резисте при экспонировании [3,4]. Более современные модели описывают разрывы полимерных цепей резиста вследствие взаимодействия электронного пучка с атомами углерода, отвечающими за создание связей, удерживающих мономеры в молекуле резиста [5,6]. В том числе, в работе Актари [7] рассматривается вероятность разрыва полимерной цепи при рассеянии налетающего электрона на мономерах полиметилметакрилата (ПММА), рассчитанная на основе энергии диссоциации связей в них. В настоящей работе этот подход был детализирован и применен в Монте-Карло моделировании взаимодействия электронного пучка с ПММА (в отличие от оригинальной статьи, в которой описывается моделирование на основе кинетической теории транспорта) в структуре, состоящей из слоя ПММА на кремнии. Для этого используется модель слоя ПММА с детальным описанием его молекул, которая позволяет сопоставить событие, связанное с разрывом полимерной цепи, конкретному звену полимерной цепи.

Растворение проэкспонированных участков резиста может быть описано за счет эмпирической зависимости скорости растворения от его средней молекулярной массы. Также существует подход, описывающий процесс растворения как диффузионный процесс с зависимостью коэффициента диффузии от длины полимерной цепи. В настоящей работе модель слоя ПММА, учитывающая расположение его отдельных молекул, описанная выше, также используется для моделирования растворения проэкспонированных участков ПММА, что позволяет промоделировать профиль структуры с учетом неровностей рельефа.

2. Моделирование деградации резиста при экспонировании

Моделирование разрывов молекул ПММА было проведено в три этапа. Сначала было проведено моделирование взаимодействия первичных и вторичных электронов с мономерами ПММА. Далее, был промоделирован слой ПММА, содержащий необходимое количество молекул с заданным начальным распределением молекулярной массы. Затем, процессы, приводящие к разрыву полимерных цепей, были выделены из всех промоделированных процессов неупругого рассеяния первичных и вторичных электронов на мономерах ПММА (ММА) и сопоставлены конкретным звеньям промоделированных молекул ПММА.

2.1. Моделирование процессов рассеяния первичных и вторичных электронов

Для описания разрывов цепей ПММА при экспонировании, был использован алгоритм Монте-Карло моделирования с дискретными потерями энергии. Моттовские сечения упругого рассеяния [1] были использованы для моделирования упругого рассеяния первичных и вторичных электронов на мономерах ПММА (ММА) и атомах кремния, в то время как неупругие процессы в ПММА и кремнии описывались с помощью разных моделей.

Неупругое рассеяние первичных и вторичных электронов на мономерах описывалось с помощью подхода [8], учитывающего электрон-электронные, электрон-фононные и электрон-поляронные взаимодействия. Электрон-электронное взаимодействие, описываемое в терминах функции оптических потерь энергии, включает в себя рассеяние налетающего электрона как на валентных электронах атомов, так и на электронах, принадлежащих внутренним оболочкам. В настоящей моделировании рассеяние налетающего электрона на валентных электронах ММА играет ключевую роль, поэтому процессы рассеяния первичных и вторичных электронов на внутренних электронах атомов были выделены с помощью формулы Гризинского [9] для дифференциального сечения однократной ионизации и исключены из дальнейшего рассмотрения.

Также была введена средняя энергия связи E_b валентных электронов в ММА, использовавшаяся для определения энергии вторичных электронов при взаимодействии налетающего электрона с валентными электронами ММА. Значение E_b , равное 4.94 эВ было получено за счет усреднения значений энергии диссоциации связей, создаваемых валентными электронами в ММА [10]. Подход, основанный на значениях энергии диссоциации связей, также используется для моделирования разрывов молекул ПММА, его описание приведено в секции 2.3.

Процессы неупругого рассеяния первичных и вторичных электронов в кремнии были промоделированы за счет использования функции оптических потерь энергии. Как и в случае с ПММА, процессы неупругого рассеяния первичных и вторичных электронов на электронах внутренних оболочек атомов кремния были выделены за счет использования формулы Гризинского. Средняя энергия связи валентных электронов атомов кремния была рассчитана как функция энергии налетающего электрона для достижения соответствия между суммарными потерями энергии за счет неупругого рассеяния на внутренних и валентных электронах и полными потерями энергии, определяемые из функции оптических потерь энергии.

В качестве компромисса между точностью моделирования и временем вычислений, минимальная энергия электрона была выбрана равной 2 эВ для ПММА и 10 эВ для кремния. Координаты промоделированных процессов неупругого рассеяния на валентных электронах ПММА были сохранены в трехмерных гистограммах с размером бина 2 нм для дальнейшей обработки.

2.2. Моделирование слоя ПММА

Моделирование полимерных цепей в слое ПММА было проведено с использованием модели идеальной цепи с шагом 0.28 нм и углом между соседними звеньями цепи 109° [5]. Промоделированные отдельные цепи были совмещены в необходимом объеме с учетом плотности ПММА (1.19 г/см^3). Так же, как и в случае событий неупругого рассеяния, координаты мономеров были сохранены в трехмерных гистограммах с размером бина 2 нм.

2.3. Моделирование разрывов молекул ПММА

Общепринятым подходом к моделированию деградации позитивных полимерных резистов при экспонировании является использование величины $G(S)$, определяющей количество разрывов полимерных цепей при выделении энергии 100 эВ. Значения $G(S)$ для ПММА приводились различными авторами, и общепринятым считается значение 1.9 ± 0.3 [11]. Однако, в современных работах изменение молекулярной массы ПММА рассчитывается на основе моделирования изменения связей в его молекулах. Такой подход основан на предположении, что к разрыву полимерных цепей приводят акты неупругого рассеяния первичных и вторичных электронов на электронах ПММА. Наиболее детальный подход описывается в работе Актари [7], где для определения изменения молекулярной массы ПММА используется метод на основе кинетической теории транспорта. Для моделирования разрывов полимерных цепей в ней вводится вероятность разрыва при электрон-электронном взаимодействии налетающего с валентными электронами ПММА. Эта вероятность определяется за счет интерполяции числа валентных электронов ПММА, вовлеченных в электрон-электронное взаимодействие при высоких и низких энергиях налетающего электрона.

В настоящей работе этот алгоритм дополнен и применен для обработки результатов Монте-Карло моделирования, описанного выше. Для каждого значения энергии налетающего электрона E было определено число валентных электронов в ПММА, образующих связи с энергией диссоциации (ЭД) выше и ниже E [10]. Было предположено, что только электроны, образующие связи с ЭД $> E$ могут участвовать в электрон-электронном взаимодействии, и их число ($N(\text{ЭД} < E)$) изменяется от 40 (полное число валентных электронов в ПММА) до 0 с уменьшением E (Таблицы 1, 2).

Следуя подходу, изложенному в работе Актари [7], можно предположить, что взаимодействие налетающего электрона с одним из 4 валентных электронов (которые отвечают за связь звеньев в цепи ПММА) приводит к разрыву цепи. В таком случае вероятность разрыва цепи будет вычисляться как $4/N(\text{ЭД} < E)$. Вычисленная таким образом зависимость вероятности разрыва цепи ПММА от энергии налетающего электрона представлена на Рисунке 1. Электрон-электронные взаимодействия, приводящие к разрывам при этом могут быть определены с использованием случайных чисел из промежутка $[0, 1)$ на основе стандартного алгоритма Монте-Карло. Для верификации такого подхода, было проведено моделирование эксперимента, описанного в работе Харриса. Промоделированное распределение молекулярной массы ПММА

изображено на Рисунке 2, и рассчитанное по нему значение $G(S)$ составило 1.79, что согласуется с общепринятым значением 1.9 ± 0.3 .

Таблица 1. Типы атомов в мономере ПММА ($C_5H_8O_2$) [10].

Обозначение	Описание
H	атом водорода
Cg	sp^3 -атом углерода
C	атом углерода, связанный с 4 тяжелыми атомами
C1	атом углерода, связанный с атомом водорода и 3 тяжелыми атомами
C2	атом углерода, связанный с 2 атомами водорода и 2 тяжелыми атомами
C3	атом углерода, связанный с 3 атомами водорода и 1 тяжелым атомом
C'	атом углерода в группе C=O
O	sp^3 -атом кислорода
O'	атом кислорода в группе C=O

Таблица 2. Энергии диссоциации (ЭД) связей и число образующих их электронов в ММА [10].

Тип связи	ЭД, кДж/моль	Число электронов
H-C3	418	12
H-C2	406	4
O'-C'	815	8
O-C3	364	4
C'-Cg	383	2
C-C2	354	4
C-C3	356	2
O-C'	420	4

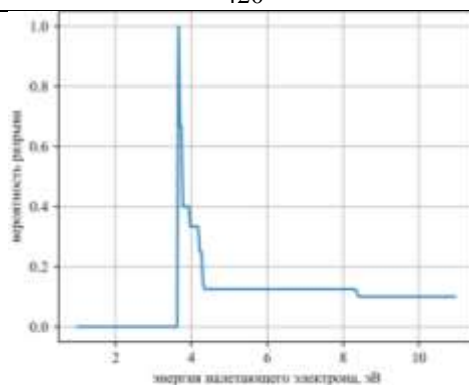


Рисунок 1. Зависимость вероятности разрыва цепи ПММА при неупругом взаимодействии налетающего электрона с валентными электронами ММА от энергии налетающего электрона.

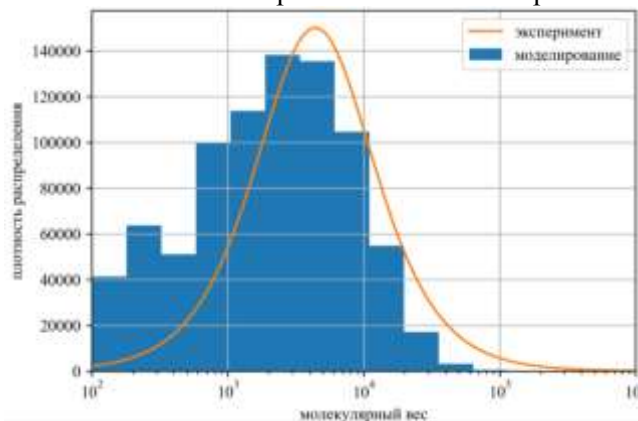


Рисунок 2. Моделирование распределения молекулярной массы ПММА в эксперименте, описанного в работе Харриса [12]. Экспонирование проводилось электронным пучком с энергией 10 кэВ, толщина слоя ПММА составляла 500 нм, доза экспонирования $100 \mu C/cm^2$.

3. Моделирование проявления изображения в резисте

В большинстве работ процесс растворения проэкспонированных областей резиста в жидких растворителях моделируется на основе эмпирической зависимости скорости растворения от средней молекулярной массы проэкспонированных участков M_f :

$$R = \left(R_0 + \frac{\beta}{M_f^\alpha} \right) \exp\left(\frac{E_a}{kT} \right), \quad (1)$$

где R_0 – скорость растворения непроэкспонированных участков, E_a – энергия активации, α , β – параметры, определяющиеся экспериментально для каждого резиста и растворителя. Например, для проявления изображения в ПММА в растворителе МИБК (метилизобутилкетон) в диапазоне температур 23-36 °С полученные экспериментально значения параметров R_0 , E_a , α и β составляют $4.32 \cdot 10^{19}$ Å/мин, 1.04 эВ, 1.5 и $1.62 \cdot 10^{26}$, соответственно [13]. Такой подход позволяет достаточно точно промоделировать растворение резиста в вертикальном направлении, однако его достаточно сложно применить для описания таких эффектов, как, например, шероховатости профиля.

В некоторых современных работах приводятся более детальные алгоритмы моделирования растворения ПММА, в основе которых лежит использование распределения молекулярной массы в его проэкспонированных областях. В том числе, в работе Шеклера молекулы ПММА рассматриваются как сферы с радиусом, пропорциональным квадрату длины молекулы, и удаление таких сфер с течением времени за счет растворения ПММА рассматривается как пуассоновский процесс. При этом результирующий профиль формируется теми сферами, которые не были удалены за все время проявления. В настоящей работе этот подход к моделированию растворения ПММА был модифицирован – результирующий профиль формировался непосредственно промоделированными цепями ПММА (раздел 2.2). Скорость удаления молекул определяется на основе широко используемого подхода, описывающего зависимость скорости растворения проэкспонированных участков резиста от их средней молекулярной массы (Рисунок 3), а также из экспериментальных данных.

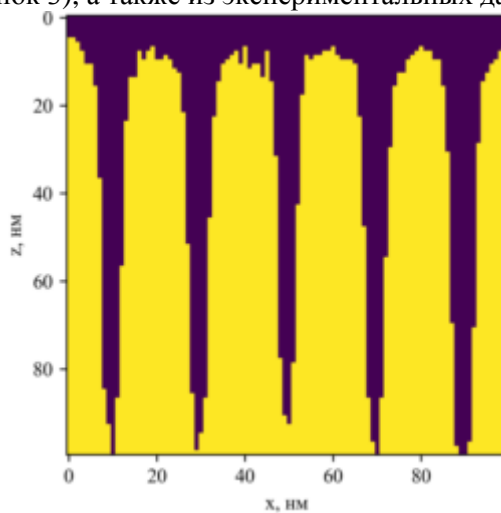


Рисунок 3. Моделирование профилей, получившиеся в ПММА за счет экспонирования структуры ПММА/Si пучком электронов с начальной энергией 10 кэВ и дальнейшей обработки в МИБК. Толщина слоя ПММА 100 нм, доза экспонирования $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, время проявления 30 с. Моделирование растворения проэкспонированных участков ПММА проводилось на основе модели, описанной в секции 3 с параметрами для растворения ПММА в МИБК в диапазоне температур 23-36 °С.

4. Заключение

Подход к моделированию процессов электронно-лучевой литографии, предложенный в данной работе, реализует схему Монте-Карло с дискретными потерями энергии. Для определения сечений упругих и неупругих процессов взаимодействия электронов с атомами структуры

ПММА/Si были использованы самые современные модели, при этом они были дополнены введением средней энергии связи валентных электронов в ПММА. Для моделирования разрывов цепей ПММА была использована зависимость вероятности разрыва полимерной цепи от энергии налетающего электрона. Такой подход уже был использован для кинетического моделирования экспонирования ПММА электронным пучком, в этой же работе он модифицирован и применен в Монте-Карло алгоритме. Промоделированное количество разрывов цепей ПММА при экспонировании согласуется с результатами, полученными на основе методов, использовавшихся ранее, что позволяет сделать предположение о правильности описания разрывов при комнатной температуре. При этом, предложенный алгоритм позволяет описать температурную зависимость количества разрывов полимерных цепей за счет учета новых механизмов разрыва, активирующихся при повышении температуры. Для описания растворения проэкспонированных участков также использована новая модель, основанная на последовательном удалении промоделированных полимерных цепей, использовавшихся для расчета количества разрывов при экспонировании. Скорость растворения цепей была определена из эмпирической зависимости скоростью растворения резиста в зависимости от его средней молекулярной массы. Также были использованы данные экспериментов, в которых проводилось растворение резиста с различной молекулярной массой.

5. Благодарности

Работа частично выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме №0066-2019-0004, поддержана РФФИ, грант №18-37-00472.

6. Литература

- [1] Mott, N.F. Theory of Atomic Collisions / N.F. Mott, H.S.W. Massey – Berlin, Heidelberg: Springer, 1956. DOI: 10.1007/978-3-642-85687-7_3.
- [2] Lindhard, J. Stopping Power of Electron Gas / J. Lindhard, K. Dan // Vidensk. Selks. Mat. Phys. Medd. – 1964. – Vol. 34.
- [3] Ku, H.Y. Polymeric Electron Beam Resists / H.Y. Ku, L.C. Scala // J. Electrochem. Soc. – 1969. – Vol. 116. – P. 980. DOI: 10.1149/1.2412194.
- [4] Greeneich, J.S. Solubility Rate of Poly-(Methyl Methacrylate), PMMA, Electron-Resist // J. Electrochem. Soc. – 1974. – Vol. 121. – P. 1669. DOI: 10.1149/1.2401767.
- [5] Han, G. Stochastic modeling of high energy lithographies / G. Han, M. Khan, F. Cerrina // J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. – 2003. – Vol. 21. – P. 3166. DOI: 10.1116/1.1627798.
- [6] Han, G. Comprehensive model of electron energy deposition / G. Han, M. Khan, Y. Fang, F. Cerrina // J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. – 2002. – Vol. 20. – P. 2666. DOI: 10.1116/1.1526633.
- [7] Aktary, M. Simulation of the spatial distribution and molecular weight of polymethylmethacrylate fragments in electron beam lithography exposures / M. Aktary, M. Stepanova, S.K. Dew // J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. – 2006. – Vol. 24. – P. 768. DOI: 10.1116/1.2181580.
- [8] Dapor, M. Energy loss of fast electrons impinging upon polymethylmethacrylate // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. – 2015. – Vol. 352. – P. 190-194. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.11.101.
- [9] Gryziński, M. Classical theory of atomic collisions. I. Theory of inelastic collisions / M. Gryziński // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 138. DOI: 10.1103/PhysRev.138.A336.
- [10] Stoliarov, S.I. A reactive molecular dynamics model of thermal decomposition in polymers: I. Poly(methyl methacrylate) / S.I. Stoliarov, P.R. Westmoreland, M.R. Nyden, G.P. Forney // Polymer. – 2002. – Vol. 44. – P. 883-894. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00761-9.
- [11] Charlesby, A. Radiation Effects in Polymers // Polym. Sci. – 1964. – P. 1543-1559. DOI: 10.1016/b978-0-7204-0247-6.50014-7.
- [12] Harris, R.A. Polymethyl Methacrylate as an Electron Sensitive Resist // J. Electrochem. Soc. – 1973. – Vol. 120. – P. 270. DOI: 10.1149/1.2403434.

- [13] Greeneich, J.S. Time evolution of developed contours in poly-(methyl methacrylate) electron resist // J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 45. – P. 5264-5268. DOI: 10.1063/1.1663227.

New microscopic approach to e-beam lithography processes simulation

F.A. Sidorov^{1,2}, A.E. Rogozhin¹

¹Valiev institute of physics and technology of Russian Academy of Sciences, Nakhimovsky pr. 36/1, Moscow, Russia, 117218

²Moscow institute of physics and technology, Institutsky per. 9, Dolgoprudny, Russia, 141701

Abstract. This paper describes new macroscopic algorithm for simulation of e-beam lithography processes – e-beam exposure of PMMA/Si structure and subsequent resist dissolution at development stage. Primary and secondary electron interaction with resist and substrate is modeled using Monte-Carlo method with discrete energy loss model. PMMA layer is simulated using ideal chain approximation. Electron-electron interaction events, resulting in PMMA chain scissions, are determined using scission probability function. This function is calculated for each incident electron energy using bond dissociation energies in PMMA monomers. Simulated scission rate is in agreement with one obtained by common technique, considering energy deposition in resist. Resist development is modeled by gradual removal of simulated PMMA chains, taking into account their scissions. Chain removal rate is determined on the basis of widely used empirical PMMA dissolution rate dependence on its local average molecular weight as well as experimental data.