

# 电子束光刻中的辐照损伤\*

孙毓平 朱文珍 梁俊厚 葛 璜 梁久春

(中国科学院半导体所)

## 提 要

本文研究了电子束光刻中电子能量 ( $10-30\text{keV}$ )和电荷剂量 ( $10^{-6}-10^{-3}\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ )对铝栅 MOS 电容器的损伤和低温退火 ( $<500^\circ\text{C}$ )的影响。研究电子束光刻中高能量 ( $30\text{keV}$ )和高剂量 ( $10^{-3}\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ )电子束引起的损伤,对电子束汽相显影光刻和电子束无显影光刻是有实际意义的。实验表明,平带电压的损伤可高达十几伏,界面态密度可高达  $10^{12}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  以上。在一定电荷剂量下,平带电压的损伤对电子能量的变化(在一定范围内)不敏感。在一定电子能量下,界面态密度的损伤对电荷剂量的变化(在一定范围内)不敏感。低温 ( $<500^\circ\text{C}$ )退火能完全消除平带电压的损伤,但不能完全消除界面态密度的损伤。

## 一、引 言

电子束光刻中辐照损伤的研究是伴随电子束光刻技术的发展而展开的。电子束光刻技术是微细加工的重要手段之一。电子束直接在片子上写的技术(无掩模光刻)已证明是微光刻技术中有生命力的领域,但不可避免地要引起辐照损伤,这对某些器件,如 MOS 型器件,显得尤为重要,因为损伤将引起器件性能的漂移或退化,所以有必要开展对电子束光刻中辐照损伤的系统研究。

早在六十年代中期,就有人进行低能电子 ( $10-16\text{keV}$ )辐照 MOS 器件的研究<sup>[1]</sup>;但针对用电子束光刻技术制作器件而研究辐照损伤则是七十年代中期实用的电子束光刻机问世之后的事。近几年来,对不同类型不同结构 MOS 器件在电子束光刻过程中所受辐照损伤的研究,一般多半是在较小电荷剂量 ( $10^{-4}\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下)和较低电子能量 ( $25\text{keV}$ 以下)的组合情形下得到的结果<sup>[2-5]</sup>。

我们对电子束光刻引起的铝栅 MOS 电容器的辐照损伤随实用的电子束光刻的电荷剂量 ( $10^{-6}-10^{-3}\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ )和电子能量 ( $10-30\text{keV}$ )以及相容的退火条件的变化,进行了系统地实验研究,并得到了有意义的结果。这对电子束汽相显影光刻<sup>[6]</sup>和电子束无显影光刻<sup>[7]</sup>是有实际意义的。

## 二、实验方法

模拟电子束光刻工艺条件制备了样品,测量了辐照损伤。

\* 1984年1月23日收到,1985年1月28日修改定稿。

**样品** *p*-型单晶硅,晶向(100),电阻率  $3.2-5.0\Omega \cdot \text{cm}$ ; 二氧化硅层,由热干氧氧化形成,厚度  $800-1000\text{\AA}$ ; 铝栅电极,由蒸发形成,厚度  $8000\text{\AA}$ ; MOS 器件结构形式为 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 电容器,正方形边长为  $0.6-0.8\text{mm}$ 。

**辐照** 在实际的电子束曝光装置上进行。电荷剂量范围为  $10^{-6}-10^{-3}\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 最高电荷剂量达  $6 \times 10^{-3}\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; 电子能量为  $10-30\text{keV}$ 。

**测量** 采用高频 *C-V* 和准静态 *C-V* 相结合的方法<sup>[8]</sup>测定平带电压、界面态密度及其变化。

**退火** 选用与 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 结构相容的退火条件,并确定低温 ( $< 500^\circ\text{C}$ ) 退火的影响。

### 三、结果和讨论

研究 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 型结构的 MOS 电容器可为 MOS 类器件提供具有普遍意义的基本信息。电子束光刻引起的电子束辐照损伤,在高频和准静态 *C-V* 特性上,表现为电压的轴向移动和畸变,从而引起了平带电压和界面态密度的变化,结果造成了器件性能的漂移和退化。

实验结果表明,界面态密度增大 1—2 个数量级,平带电压增高几—十几伏。

(一) 曝光电子束的能量一定时,曝光电子束的剂量变化引起的辐照损伤的变化

**1. 界面态密度与电荷剂量的关系** 实验结果表明,通常界面态密度随曝光电荷剂量增大而增大。不论在高电子能量下,还是在低电子能量下,界面态密度的损伤均为正值,但变化的细节有所不同。图 1 示出了高能电子束( $30\text{keV}$ )光刻时,相对界面态密度  $n_{ss}(N_{ss}/N_{ss0})$  与电荷剂量  $Q(\text{C} \cdot \text{cm}^{-2})$  的关系,  $N_{ss0}$  和  $N_{ss}$  分别为电子束辐照前后的界面态密度。可见相对界面态密度随电荷剂量增大而增大,在电荷剂量为  $6 \times 10^{-3}\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,  $n_{ss}$  为  $2.9 \times 10^2$ ,增大了两个数量级。在这种情况下,电子束光刻时,尽量选用高灵敏度的抗蚀剂对提高加工效率和减轻电子束辐照损伤有利。图 2 示出了低能电子束( $15\text{keV}$ )光刻时,相对界面态密度  $n_{ss}$  与电荷剂量  $Q$  的关系。它表明  $n_{ss} > 1$ ,即界面态密度损伤为正值,但在电荷剂量为  $10^{-6}-10^{-3}\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  范围,  $n_{ss}$  基本不变。这就说明,界面态密度的损

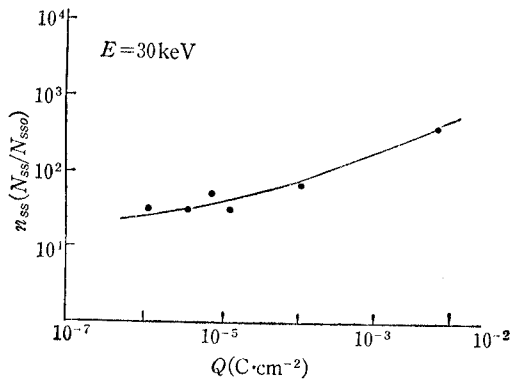


图 1 相对界面态密度 ( $n_{ss}$ )~电荷剂量 ( $Q$ ) 关系。

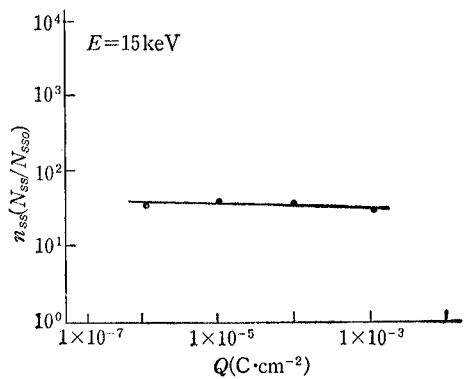


图 2 相对界面态密度 ( $n_{ss}$ )~电荷剂量 ( $Q$ ) 关系。

伤,在一定剂量范围内对剂量变化不敏感.在这种情形下,选用高灵敏度抗蚀剂并不能改善界面态密度的损伤状况.

**2. 平带电压与电荷剂量的关系** 实验结果表明,电子束曝光能量一定时,平带电压随电荷剂量增大而增高.电子束辐照引起的平带电压的损伤,通常是正值,表现为相对平带电压值大于一,尽管在 30keV 和 15keV 电子能量下,平带电压损伤随电荷剂量的变化有所不同.图 3 示出了高能电子束 (30keV) 光刻时,相对平带电压  $v_{fb}(V_{FB}/V_{FB0})$  与电荷剂量  $Q(C \cdot cm^{-2})$  的关系,  $V_{FB0}$  和  $V_{FB}$  分别为电子束辐照前后的平带电压.在高电子能量 (30keV) 条件下,高低电荷剂量范围内平带电压的损伤是不同的,低电荷剂量范围内的平带电压损伤增量比高电荷剂量范围内的小.图 4 示出了低电子能量 (15keV) 条件下,相对平带电压与电荷剂量的关系.同样表明,高剂量的平带电压损伤比低剂量的平带电压的大,但单位电荷剂量变化引起的相对平带电压的变化接近于常数,即在单对数坐标图上呈线性关系.显然,无论是高能电子束、还是低能电子束曝光,选用高灵敏度抗蚀剂,均对降低平带电压的损伤有利.值得指出的是,15keV 下的平带电压接近于或略高于 30keV 下的平带电压,实际上这还有工艺上的原因,并非能量因素单一造成的.这里,我们关心的是能量一定的条件下,平带电压随电荷剂量的变化情形.

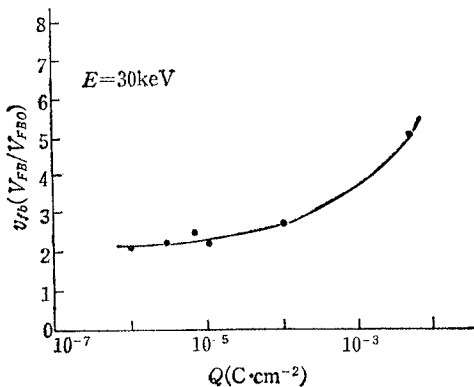


图 3 相对平带电压 ( $v_{fb}$ )~电荷剂量 ( $Q$ ) 关系

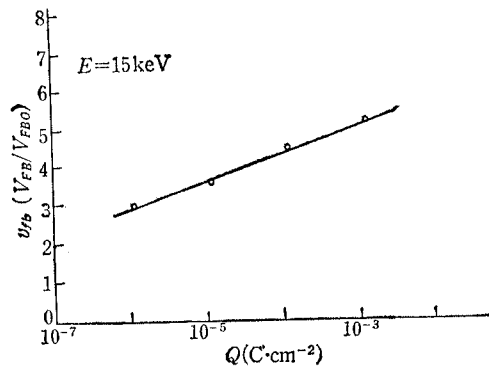


图 4 相对平带电压 ( $v_{fb}$ )~电荷剂量 ( $Q$ ) 关系

(二) 曝光电子束的电荷剂量一定时,电子束能量的变化引起的辐照损伤的变化

**1. 界面态密度与曝光能量的关系** 实验结果表明,界面态密度的损伤随电子能量变化而变化,但损伤均为正值,即相对界面态密度值大于一.在 10、15keV 的电子能量下,损伤后的界面态密度均在  $10^{12}cm^{-2} \cdot eV^{-1}$  以下,损伤均在一个数量级之内;在  $6 \times 10^{-3}C \cdot cm^{-2}$  电荷剂量下,界面态密度损伤变化的速率较快.在 20、25 和 30keV 能量下,不同电荷剂量下的相对界面态密度是不相同的.图 5 示出了三种不同剂量下的相对界面态密度与电子能量的关系.电荷剂量为  $5 \times 10^{-6}C \cdot cm^{-2}$  和  $1 \times 10^{-5}C \cdot cm^{-2}$  时,界面态密度的损伤均在一个数量级之内;电荷剂量为  $6 \times 10^{-3}C \cdot cm^{-2}$  时,界面态密度的损伤在两个数量级之内,  $N_{ss}$  值在  $10^{12}cm^{-2} \cdot eV^{-1}$  以上;三种不同电荷剂量下的界面态密度损伤变化的速率均为正值.

**2. 平带电压与曝光能量的关系** 实验结果表明,平带电压的损伤,在这种情形下仍为正值.平带电压随曝光能量的变化,因电荷剂量不同而异.在低电荷剂量下,平带电压的损

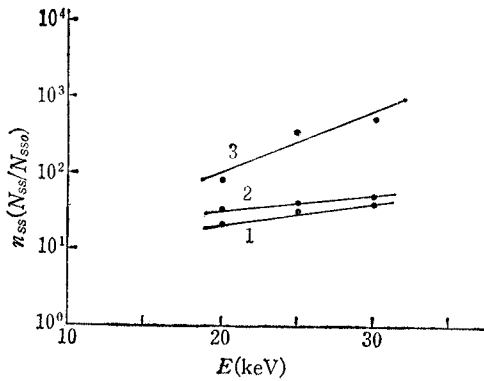


图5 相对界面态密度 ( $n_{ss}$ )~电子能量 ( $E$ ) 关系  
1— $5 \times 10^{-6} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  2— $1 \times 10^{-3} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$   
3— $6 \times 10^{-3} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$

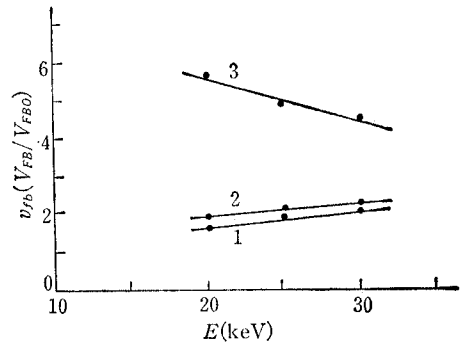


图6 相对平带电压 ( $v_{fb}$ )~电子能量 ( $E$ ) 关系  
1— $5 \times 10^{-6} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  2— $1 \times 10^{-3} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$   
3— $6 \times 10^{-3} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$

伤随能量增大而增大,但增大的幅度较小。在高电荷剂量下,平带电压的损伤随电子能量增大而减小。这表明存在某一电荷剂量区域,在此区域内,平带电压的损伤对能量变化不敏感。该值可能与电子束光刻工艺过程、MOS 电容器的结构形式有关。图6示出了几种不同电荷剂量下的相对平带电压与曝光电子束能量的关系。超高电荷剂量引起的结果,可能与电荷在 MOS 结构中有部分存留有关。

### (三) 超高电荷剂量下电子束辐照引起的损伤

电子束光刻中,用超高电荷剂量 ( $>10^{-4} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 辐照,界面态密度的和平带电压的损伤均为正值,并且比一般电荷剂量和高电荷剂量下的损伤严重。辐照后的界面态密度均在  $10^{12} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  以上,平带电压都在 10V 以上。例如,当超高电荷剂量在

$$5 \times 10^{-4} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2} - 6 \times 10^{-3} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$$

范围内时,界面态密度随电子能量增大而增大,平带电压随能量增大而减低,但都分别在损伤后增加量的同一数量级内变化。由于电子束汽相显影光刻和电子束无显影光刻均在超高电荷剂量范围内应用,因此研究超高电荷剂量下的电子束辐照损伤是有实际意义的。

### (四) 退火对电子束辐照损伤的影响

实验选用 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 型结构 MOS 电容器的相容退火条件,并仅以低温退火(在干燥氮气中, <500°C, 30 分钟)的影响为例,说明电子能量和电荷剂量的不同组合(这是器件的工艺要求的)所引起的损伤与退火的关系。

**1. 平带电压** 在 10—30keV 电子能量和  $1 \times 10^{-6} - 6 \times 10^{-3} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  电荷剂量下引起的平带电压的损伤,在上述退火条件下都可以完全消除,而与辐照的电子能量和电荷剂量无关。

**2. 界面态密度** 在 10—30keV 电子能量和  $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  电荷剂量下,在上述退火条件下,界面态密度的损伤均可完全消除。在 15keV 电子能量和  $1 \times 10^{-3} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  超高电荷剂量条件下引起的界面态密度的损伤,经上述退火仍可完全消除。在 20—30 keV 电子能量和  $1 \times 10^{-3} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $6 \times 10^{-3} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  超高电荷剂量下,界面态密度的损伤,在上述退火条件下,有些能完全消除,有些则不能完全消除。

### (五) 讨论

用  $p$ -型硅衬底制成的铝栅 MOS 电容器,在硅表面上形成负的能带弯曲,其电中性条件为

$$Q_m = -(Q_{ss} + Q_{ox} + Q_{sc}), \quad (1)$$

式中  $Q_m$  为金属铝电极上的电荷,  $Q_{ss}$  为界面态电荷,  $Q_{ox}$  为二氧化硅中的电荷,  $Q_{sc}$  为硅中的空间电荷。一般情况下,界面态电荷能与硅的电荷发生交换,但二氧化硅中的电荷只有在特殊条件下(高电场、高温下)才能与硅中的电荷发生交换。界面态类似于快表面态。二氧化硅中的电荷有两类,一类是可移动的离子电荷,另一类是不可移动的由本征缺陷形成的俘获中心所容纳和保持的电荷。二氧化硅中的电荷及其分布,影响硅的表面电荷与外加电压间的关系<sup>[9]</sup>。

在电子束光刻 MOS 电容器的过程中,电子束曝光(辐照)将使二氧化硅中产生电子-空穴对,电子-空穴对形成的电流为

$$I = G \frac{I_b E_b (1 - E_{bp})}{E_a} \int_{z_1}^{z_2} \frac{dE}{dz} dz, \quad (2)$$

式中  $I_b$  为束流,  $E_b$  为束能,  $F_{bp}$  为背散射系数,  $E_a$  为产生一个电子-空穴对所需的能量,  $G$  为光电导增益,

$$G = \frac{\mu\tau V_A}{W_{ox}^2} \cdot \left( \frac{M\tau V_A}{W_{ox}} \right)^2, \quad (3)$$

式中  $\mu\tau$  为迁移率-寿命乘积,  $V_A$  为外加电压,  $W_{ox}$  为氧化层的厚度。二氧化硅中产生的电子-空穴对,由于电子的迁移率大于空穴的迁移率,所以电子(负电荷)可能与自由空穴复合,或被存在于氧化层中的电场扫描掉。假定自由空穴的一部分被陷阱俘获,这些被俘获的空穴(正电荷)则是引起平带电压变化的主要原因。俘获的空穴对平带电压影响的大小与二氧化硅中的电荷分布有关。热氧化生长的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面常有大量的硅-氢键或硅-氢氧键,在二氧化硅中由入射电子束和电子束离子化辐射产生的高能电子或空穴打断这些键而放出氢和氢氧基,由于氢和氢氧集团在二氧化硅中的扩散系数较大,易于通过扩散离开  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  的界面,在界面处遗留下三价硅而形成界面态中心。这就是使界面态密度发生变化的原因。

比较图 3 与图 4 可以看出 15keV 下的平带电压的损伤反比 30keV 下的大。这是因为尽管名义上制备器件的工艺是相同的,但因材料性能的差异和热生长动力学过程的实际区别,实际上引入每个 MOS 电容器单元的二氧化硅中的可移动离子电荷数,本征缺陷数和它们的分布是不同的。因此它们引起的平带电压的损伤与电子能量引起的平带电压的损伤综合起来才是最终表现出来的平带电压的损伤。

前已提到退火对超高电荷剂量引起的界面态密度的损伤的影响是有些样品能完全消除,有些则不能完全消除。这可能与控制表面态的工艺有关。硅的表面处理对 MOS 器件表面的有效电荷密度有影响,因此处理氧化前的硅表面需精心选择有效方法。而二氧化硅与硅界面的形成,则与二氧化硅的生长动力学过程、硅衬底的晶向、硅片在氧化前后的处理等因素有关。电子束光刻时,在 MOS 器件中引起的辐照损伤和退火对其影响与上述这些实际工艺过程密切相关。

## 四、结 束 语

(1) 电子束光刻时的辐照损伤,在  $10\text{--}30\text{keV}$  电子能量和  $10^{-6}\text{--}10^{-3}\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  电荷剂量范围内,铝栅 MOS 电容器的平带电压的损伤,从几到十几伏范围内变化. 界面态密度的损伤为一到两个数量级. 损伤均为正值,但损伤量的变化速率有所不同. 电荷剂量一定时,平带电压的损伤对电子能量变化在一定能量范围内不敏感. 电子能量一定时,界面态密度的损伤对电荷剂量变化在一定电荷剂量范围内不敏感.

(2) 低温退火,能消除平带电压的损伤,并与曝光电子束的剂量和能量无关. 对于界面态密度的损伤则存在两种情况: 一是在一般电荷剂量下,可以完全消除. 另一是在超高电荷剂量下,有些样品能完全消除,有些则不能完全消除.

(3) 在一般电荷剂量下,研究电子束辐照的损伤和退火的影响所得的结果,对一般的电子束光刻具有实际意义. 在特定条件下,适当地选择抗蚀剂,控制电子能量与电荷剂量的组合,可以减轻辐照损伤. 而退火则可以消除辐照损伤. 在超高电荷剂量下,研究电子束辐照损伤和退火的影响所得的结果,对在超高电荷剂量下的电子束汽相显影光刻和电子束无显影光刻都具有实际意义.

(4) 为了减轻电子束辐照损伤必须有效控制形成界面态的工艺和选取相容的退火方式和退火条件. 为了防止铝在高温下的迁移效应,不可选用高温退火,在工艺上严格监控界面态密度是十分必要的.

本项工作曾得到王守武教授的支持和帮助,并得到王理明、张福安、罗唐生、刘根庆、杨占坤和常秀琴等同志在实验和样品制备上的协助,在此一并致谢!

## 参 考 文 献

- [1] J. R. Szedon and J. E. Sander, *Appl. Phys. Lett.*, **3**(1965), 181.
- [2] K. A. Pickar and L. R. Thibault, Paper Presented at Electrochemical Society Meeting, Houston Tex., May, 1972.
- [3] R. F. W. Pease, et al., *IEEE Trans. on ED*, **ED-22**(1975), 393.
- [4] M. Peckerar, et al., *J. Vac. Sci. Tech.*, **16**(1979), 1658.
- [5] M. F. Millea, et al., AD-A009655, 1, Nov., 1974.
- [6] L. F. Thompson and M. J. Bowden, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973), 1722.
- [7] 孙毓平等,半导体学报, **1**(1980),335.
- [8] M. Kuhn, *Solid-State Electron.* **13**(1970), 813.
- [9] M. V. Whelan, *Philips Res. Rept.*, **20**(1965), 620.

## IRRADIATION DAMAGES IN ELECTRON BEAM LITHOGRAPHY

Sun Yuping, Zhu Wenzhen, Liang Junhou

Ge Huang, Liang Jiuchun

*(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)*

The irradiation damages to Al gate MOS capacitors in electron beam lithography (EBL) and the effects of annealing on damages at low temperature ( $<500^{\circ}\text{C}$ ) are given. The degrees of damages depend on the electron energies (10—30 keV) and the charge dosages ( $10^{-6}$ — $10^{-3}\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). The research on the effects of high energy (30 keV) and large dosage ( $10^{-3}\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) on damages is important and useful to EBL with vapor development and without development. The damages of concentrations of interface states can reach one to two orders of magnitude. Under constant charge dosages, the damages of flat-band voltages are independent of the variations of the electron energies in certain energy ranges; and under constant electron energies, the damages of concentrations of interface states are independent of the variations of charge dosage in certain dosage ranges. The annealing can eliminate the damages of the flat-band voltages, but can not eliminate completely the damages of the concentrations of the interface states.