



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ : ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ**  
**ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**  
**ΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Ι. ΔΡΥΓΙΑΝΝΑΚΗ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**  
**ΛΕΠΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΚΑΙ Η**  
**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΚΗ**  
**ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**  
**ΑΝΔΡΕΑΣ Γ. ΜΠΟΥΝΤΟΥΒΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ 2009**

## Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, στο διάστημα 2006 – 2009, υπό την καθοδήγηση των κ. Ι. Ράπτη και Α. Γ. Μπουντουβή. Η διδακτορική διατριβή χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ 2003 «Κρίσιμες Τεχνολογίες Σχηματοποίησης για την Κατασκευή CMOS Κυκλωμάτων με Διάσταση < 100nm σε Βιομηχανική Κλίμακα (CMOS-NANO)».

Εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όσους συνετέλεσαν στην υλοποίησή της:

- Στα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Ι. Ράπτη, Α.Γ. Μπουντουβή και Δ. Θεοδώρου, για τις υποδείξεις, παρατηρήσεις και καθοδήγησή τους καθ' όλη την παραπάνω διάρκεια,
- Στον Γ.Π. Πάτση για τη συνεχή βοήθεια του, τις παρατηρήσεις του και τις υποδείξεις του σε θέματα προσομοίωσης, καθώς και την ουσιαστική συμβολή στην καθοδήγηση της πορείας της διατριβής,
- Στη Δ. Νιάκουλα, Π. Αργείτη και Ε. Γογγολίδη για την πολύτιμη βοήθειά τους σε θέματα πειραματικών μετρήσεων και μετρολογίας,
- Στο Ν. Τσικρίκα και Γ. Κόκκορη για την συνεργασία τους,
- Σε όλους τους ανθρώπους του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής που συνετέλεσαν με τον ένα ή τον άλλο τρόπο στην υλοποίηση αυτής της εργασίας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την συμπαράσταση τους όλα αυτά τα χρόνια.

Δημήτριος Ι. Δρυγιαννάκης

## Περίληψη

Η λιθογραφία αποτελεί μία από τις κύριες διεργασίες κατά τη δημιουργία των μικροδομών των σύγχρονων ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (ΟΚ). Τα αποτελέσματα της λιθογραφίας καθορίζουν τις διαστάσεις αυτών των δομών και ως εκ τούτου τα χαρακτηριστικά λειτουργίας τους. Μέχρι πρόσφατα, ο κύριος στόχος για την εξέλιξη των ΟΚ ήταν η μείωση της κρίσιμης διάστασής τους, δηλαδή της μικρότερης διάστασης της δομής τους. Καθώς οι διαστάσεις των δομών ελαττώνονται, άρχισαν να εμφανίζονται προβλήματα σχετικά με την τραχύτητα των πλευρικών τοιχωμάτων, η οποία επιδρά αρνητικά στη λειτουργία των ΟΚ (απώλειες ρεύματος, κ.α.). Για αυτό το λόγο, ο έλεγχος της πλευρικής τραχύτητας καθώς και των αποκλίσεων της κρίσιμης διάστασης κατά την αποτύπωση νανοδομών είναι κρίσιμης σημασίας για την εξέλιξη των ΟΚ με διαστάσεις μικρότερες από 45nm. Οι επιτρεπτές αποκλίσεις της κρίσιμης διάστασης κυμαίνονται γύρω στο 8 – 10%, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι η επιτρεπόμενη πλευρική τραχύτητα των δομών είναι αντίστοιχη του μεγέθους των μορίων του φωτοευαίσθητου υλικού. Ένας ακόμα περιορισμός που τίθεται κατά την προσπάθεια μείωσης της κρίσιμης διάστασης είναι το επιτρεπόμενο πάχος του υμενίου του φωτοευαίσθητου υλικού που θα χρησιμοποιηθεί κατά τη λιθογραφία. Για λόγους σταθερότητας της δομής στο υμένιο του φωτοευαίσθητου υλικού, το επιτρεπόμενο πάχος πρέπει να είναι έως τρεις φορές μεγαλύτερο από την κρίσιμη διάσταση (λόγος διαστάσεων της δομής 1:3). Σε μεγαλύτερα πάχη παρουσιάζονται προβλήματα κατάρρευσης των δομών τα οποία εμποδίζουν τη μετέπειτα μεταφορά του σχεδίου στο υπόστρωμα πυριτίου.

Σε αυτή την εργασία μελετάται η επίδραση διαφόρων παραμέτρων της λιθογραφίας στην παραγόμενη πλευρική τραχύτητα δομών σε υμένια φωτοευαίσθητων υλικών, μέσω προσομοίωσης. Αυτές οι παράμετροι περιλαμβάνουν το μέγεθος και την αρχιτεκτονική των μορίων του φωτοευαίσθητου υλικού, τη δομή του υμενίου / πλέγματος, την κατανομή ενέργειας μέσα στο υμένιο κατά την έκθεση καθώς και τη διάχυση του φωτοχημικά παραγόμενου οξέος, με ή χωρίς την παρουσία μορίων αναστολέα του οξέος στο υμένιο. Για τη μελέτη αυτή αναπτύχθηκε ένας ολοκληρωμένος προσομοιωτής ο οποίος χρησιμοποιεί στοχαστικά μοντέλα, για τη μοντελοποίηση τόσο της δομής του υμενίου όσο και για την προσομοίωση κρίσιμων βημάτων της διεργασίας. Η μοντελοποίηση της δομής των μορίων του φωτοευαίσθητου υλικού μπορεί να γίνει τόσο σε επίπεδο μονομερών (για την περίπτωση πολυμερικών υλικών) όσο και σε πιο λεπτομερές επίπεδο για την ακριβέστερη αναπαράσταση των μονομερών/μορίων. Το βασικό μειονέκτημα των περισσότερων εμπορικών προσομοιωτών λιθογραφίας είναι η έλλειψη της μοντελοποίησης της δομής των μορίων του φωτοευαίσθητου υλικού, η οποία αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για τη μελέτη της επίδρασης της διεργασίας και του υλικού στην παραγόμενη τραχύτητα. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης επιχειρείται επιπλέον η ενοποίηση του στοχαστικού μοντέλου που αναπτύχθηκε για να περιγράψει τη δομή του φωτοευαίσθητου υλικού, με προσομοιωτές λιθογραφίας που χρησιμοποιούν αναλυτικά μοντέλα για την προσομοίωση των διαφόρων βημάτων.

Από την παρούσα μελέτη συμπεραίνεται ότι όταν το μέγεθος των μορίων του φωτοευαίσθητου υλικού μειώνεται, η πλευρική τραχύτητα της δομής μειώνεται. Επίσης, μείωση της διάχυσης του φωτοχημικά παραγόμενου οξέος έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο έλεγχο της διακύμανσης της κρίσιμης διάστασης, κάτι το οποίο είναι επιθυμητό. Για τη

μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν τόσο πολυμερικά φωτοευαίσθητα υλικά όσο και ειδικά σχεδιασμένα μοριακά υλικά, κατάλληλα για λιθογραφία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση μοριακών υλικών είναι σε θέση να μειώσει την παραγόμενη πλευρική τραχύτητα σε σχέση με αντίστοιχα πολυμερικά υλικά ίδιας γυροσκοπικής ακτίνας. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαίσθητοποιητή στο υμένιο, τόσο ως μείγμα με το φωτοευαίσθητο υλικό, όσο και ως μέρος της πολυμερικής του αλυσίδας. Η διαμόρφωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα μείωση της πλευρικής τραχύτητας της δομής, κυρίως λόγω της μειωμένης διάχυσης του οξέος και της αυξημένης ευαισθησίας του υλικού. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, ως προς την τάση μείωσης της τραχύτητας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για την περίπτωση του μίγματος φωτοευαίσθητοποιητή / πολυμερούς η τραχύτητα που μετρήθηκε πειραματικά είναι σχεδόν διπλάσια από την τραχύτητα για την περίπτωση όπου ο φωτοευαίσθητοποιητής αποτελεί μέρος της συμπολυμερικής αλυσίδας. Από την τρισδιάστατη προσομοίωση των δύο περιπτώσεων (ίδια συγκέντρωση φωτοευαίσθητοποιητή και ίδιο μοριακό βάρος των πολυμερικών αλυσίδων) προέκυψαν τιμές 3nm και 2nm αντίστοιχα.

Η πειραματική μελέτη της εμφάνισης υμενίων φωτοευαίσθητων υλικών επικεντρώθηκε σε υμένια με πάχος μικρότερο των 100nm. Τέτοια πάχη υμενίων είναι απαραίτητα για την αποτύπωση δομών με διαστάσεις μικρότερες από 32nm. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ειδικά σχεδιασμένης διάταξης η οποία χρησιμοποιεί ορατό φως για την καταγραφή του φάσματος ανάκλασης του υμενίου, κατά τη διάρκεια της εμφάνισης. Μετέπειτα επεξεργασία των φασμάτων αυτών οδηγεί στην εξαγωγή καμπυλών του πάχους του υμενίου συναρτήσει του χρόνου εμφάνισης, από τις οποίες μπορεί να προκύψει ο ρυθμός εμφάνισης του υλικού σε διάφορες δόσεις έκθεσης. Έτσι εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με την ευαισθησία του υλικού σε διάφορες συνθήκες προεργασίας (θέρμανση πριν και μετά την έκθεση, δόση έκθεσης, κ.α.). Για την επεξεργασία των φασμάτων ανάκλασης αναπτύχθηκε κατάλληλο λογισμικό το οποίο κάνει χρήση μεθόδων προσαρμογής αναλυτικών μοντέλων σε πειραματικά δεδομένα. Το αναλυτικό μοντέλο που χρησιμοποιείται είναι η επαναληπτική εξίσωση της συμβολομετρίας, η οποία περιλαμβάνει ως παραμέτρους το πάχος και το δείκτη διάθλασης των διαφόρων στρωμάτων του δείγματος. Έτσι, προσαρμογή της εξίσωσης αυτής στα πειραματικά λαμβανόμενα φάσματα έχει ως αποτέλεσμα την εξαγωγή των χαρακτηριστικών του υμενίου με το χρόνο.

Για την πειραματική μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τόσο εμπορικά φωτοευαίσθητα υλικά όσο και μοριακά υλικά που έχουν αναπτυχθεί στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και τα οποία έχουν δείξει καλή λιθογραφική συμπεριφορά. Για κάθε υλικό μελετήθηκε η επίδραση των συνθηκών θέρμανσης πριν ή μετά την έκθεση, στο ρυθμό εμφάνισης, καθώς και η επίδραση της δόσης έκθεσης. Με βάση αυτή τη μελέτη προσδιορίστηκαν κατά ένα μέρος οι συνθήκες που οδηγούν στη βέλτιστη λιθογραφική συμπεριφορά των υλικών. Τέλος, για την περίπτωση ενός εμπορικού φωτοευαίσθητου υλικού, γίνεται σύγκριση της συμπεριφοράς της εμφάνισης για δύο διαφορετικά πάχη υμενίων.

## Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά και συνέδρια

1. **D. Drygiannakis**, G.P. Patsis, I. Raptis, D. Niakoula, V. Vidali, E. Couladouros, P. Argitis and E. Gogolides, "Stochastic simulation studies of molecular resists", *Microelectronics Engineering*, 84(5), pp. 1062 – 1065, May – August 2007
2. **D. Drygiannakis**, M.D. Nijkerk, G.P. Patsis, G. Kokkoris, I. Raptis and L.H.A. Leunissen, "Simulation of the combined effects of polymer size, acid diffusion length, and EUV secondary electron blur on resist line-edge roughness", *Proc. SPIE*, Vol. 6519, 2007
3. N. Tsikrikas, **D. Drygiannakis**, G.P. Patsis and I. Raptis, "Pattern matching, simulation, and metrology of complex layouts fabricated by electron beam lithography", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 25(6), pp. 2307 – 2311, November 2007
4. N. Tsikrikas, **D. Drygiannakis**, G.P. Patsis, I. Raptis, S. Stavroulakis and E. Voyiatzis, "Stochastic Simulation of Material and Process Effects on the Patterning of Complex Layouts", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, pp. 6191 – 6197, 2007
5. N. Tsikrikas, **D. Drygiannakis**, G.P. Patsis, G. Kokkoris, I. Raptis and E. Gogolides, "Stochastic Simulation of Material and Process Effects on the Patterning of Complex Layouts", *Proc. SPIE*, 6518, 2007
6. **D. Drygiannakis**, I. Raptis, G.P. Patsis, A. Boudouvis and K. vanWerden, "Processing effects on the dissolution properties of thin chemically amplified photoresist films", *Microelectronic Engineering*, 85(5), pp. 955 – 958, May – June 2008
7. **D. Drygiannakis**, G.P. Patsis, N. Tsikrikas, G. Kokkoris, A. Boudouvis, I. Raptis, E. Gogolides and P. Argitis, "Stochastic simulation studies of molecular resists for the 32 nm technology node", *Microelectronis Engineering*, 85(5), pp. 949 – 954, May – June 2008
8. G.P. Patsis, **D. Drygiannakis**, N. Tsikrikas, I. Raptis and E. Gogolides, "Electron-beam-patterning simulation and metrology of complex layouts on Si/Mo multilayer substrates", *Proc. SPIE*, Vol. 6922, 2008
9. G.P. Patsis, **D. Drygiannakis**, I. Raptis, E. Gogolides and A. Erdmann, "Advanced lithography models for strict process control in the 32 nm technology node", *Microelectronic Engineering*, Article in Press, Available online 30 January 2009
10. **D. Drygiannakis**, G.P. Patsis, V. Constantoudis, I. Raptis, A. Boudouvis, E. Gogolides "Stochastic Modeling and Simulation of Photoresist Surface and Line-Edge Roughness Evolution" (to be submitted in *European Polymer Journal*)

# Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>9</b>
1.1	ΤΑ ΣΤΑΔΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΕΝΟΣ ΜΙΚΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΗ	9
1.2	Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ ΜΟΟΡΕ	11
1.3	ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ	13
1.3.1	ΤΑ ΣΤΑΔΙΑ ΤΗΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ	14
1.4	ITRS: INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP OF SEMICONDUCTORS	15
1.5	ΈΚΘΕΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΚΡΙΣΙΜΗΣ ΔΙΑΣΤΑΣΗΣ	17
1.6	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ	20
1.7	ΣΤΟΧΟΣ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	21
<b>2</b>	<b>ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ</b>	<b>23</b>
2.1	ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΑ ΥΛΙΚΑ	23
2.2	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ	24
2.3	ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	25
2.3.1	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ	26
2.3.2	ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ	27
2.4	ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ – ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ	28
2.4.1	ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΤΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	28
2.4.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΚΑΙ ΤΟΥ $T_g$	29
2.4.3	ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ	30
2.4.4	ΜΕΘΟΔΟΙ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΤΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	32
2.5	ΈΚΘΕΣΗ	33
2.5.1	ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΚΘΕΣΗΣ	33
2.5.2	ΈΚΘΕΣΗ ΡΗΤΙΝΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ	36
2.6	ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ	37
2.7	ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	38
2.7.1	ΡΥΘΜΟΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ	38
2.8	ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΜΦΑΝΙΣΗ	39
<b>3</b>	<b>ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ</b>	<b>40</b>
3.1	Η ΔΟΜΗ ΕΝΟΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ	40
3.2	ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΕΝΑΕΡΙΟΥ ΕΙΔΩΛΟΥ (AERIAL IMAGE)	41
3.2.1	ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ	41
3.2.2	ΒΑΘΜΩΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΜΗΔΕΝΙΚΗΣ ΤΑΞΗΣ	45
3.3	ΣΤΑΣΙΜΑ ΚΥΜΑΤΑ	45
3.4	Η ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΘΕΣΗΣ	47
3.4.1	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	47
3.4.2	Η ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΘΕΣΗΣ	50
3.4.3	ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΑ ΥΛΙΚΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ	52
3.5	ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	56
3.5.1	ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ	56
3.5.2	ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ	60

<b>3.6</b>	<b>ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....</b>	<b>62</b>
3.6.1	ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ .....	63
<b>3.7</b>	<b>ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ .....</b>	<b>65</b>
<b>3.8</b>	<b>ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ .....</b>	<b>67</b>
3.8.1	ΕΡΓΑΛΕΙΟ ΕΡΕΥΝΑΣ .....	67
3.8.2	ΕΡΓΑΛΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ.....	68
3.8.3	ΕΡΓΑΛΕΙΟ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ .....	68
3.8.4	ΕΡΓΑΛΕΙΟ ΕΚΜΑΘΗΣΗΣ.....	69
<b>4</b>	<b><u>ΣΤΟΧΑΣΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....</u></b>	<b>70</b>
<b>4.1</b>	<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>70</b>
<b>4.2</b>	<b>ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ.....</b>	<b>71</b>
4.2.1	Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ .....	71
4.2.2	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ ΣΤΟ ΠΛΕΓΜΑ.....	72
4.2.3	ΜΟΡΙΑΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	76
4.2.4	ΛΕΠΤΟΜΕΡΗΣ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	79
4.2.5	ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΗΣ (PAG) ΚΑΙ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑΣ ΟΞΕΟΣ (BASE QUENCHER).....	80
4.2.6	ΔΟΜΕΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	81
4.2.7	ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΟΣ ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΣ .....	83
<b>4.3</b>	<b>ΈΚΘΕΣΗ.....</b>	<b>84</b>
4.3.1	ΣΥΜΒΑΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ .....	85
4.3.2	ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΑ ΥΛΙΚΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ.....	86
<b>4.4</b>	<b>ΕΜΦΑΝΙΣΗ .....</b>	<b>91</b>
4.4.1	ΣΤΑΤΙΚΟΣ ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΣ.....	92
4.4.2	ΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΣ .....	92
4.4.3	Άλλοι αλγόριθμοι εμφάνισης .....	94
<b>5</b>	<b><u>ΠΛΕΥΡΙΚΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....</u></b>	<b>97</b>
<b>5.1</b>	<b>ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΛΕΥΡΙΚΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ (LER) .....</b>	<b>97</b>
<b>5.2</b>	<b>ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΥΨΩΝ (HEIGHT – HEIGHT CORRELATION FUNCTION) .....</b>	<b>100</b>
<b>5.3</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ.....</b>	<b>102</b>
<b>5.4</b>	<b>ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ.....</b>	<b>104</b>
<b>5.5</b>	<b>ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ – ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ .....</b>	<b>105</b>
5.5.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΜΗΚΟΥΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ .....	106
5.5.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΤΟΥ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ .....	107
5.5.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΜΗΚΟΥΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΤΟΥ ΟΞΕΟΣ .....	109
5.5.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΗ .....	112
5.5.5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	114
<b>5.6</b>	<b>ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ .....</b>	<b>115</b>
5.6.1	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ/PAG ΚΑΙ ΜΟΡΙΩΝ PAG ΣΥΝΔΕΔΕΜΕΝΩΝ ΠΑΝΩ ΣΤΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ .....	115
5.6.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΕΝΟΣ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ.....	118

<b><u>6</u></b>	<b><u>ΣΥΝΔΕΣΗ ΜΕ ΑΛΛΟΥΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΕΣ .....</u></b>	<b><u>120</u></b>
6.1	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ Ε-BEAM ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΟΝΤΕ CARLO – ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΣΧΕΔΙΩΝ 120	
6.2	Ο ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΗΣ DR. ΛΙΤΗΟ.....	123
<b><u>7</u></b>	<b><u>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΦΩΤΟΕΥΑΙΣΘΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ</u></b>	
	<b><u>126</u></b>	
7.1	ΟΠΤΙΚΗ ΤΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ .....	126
7.1.1	ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΣ .....	126
7.1.2	ΑΝΑΚΛΑΣΗ ΚΑΙ ΕΚΠΟΜΠΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΕΝΟΣ ΔΙΑΦΑΝΟΥΣ ΜΕΣΟΥ .....	128
7.1.3	ΑΝΑΚΛΑΣΗ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΕΝΟΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ .....	131
7.1.4	ΑΝΑΚΛΑΣΗ ΚΑΙ ΕΚΠΟΜΠΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ ΑΠΟ ΕΝΑ ΥΜΕΝΙΟ.....	132
7.1.5	ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΣΕ ΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ .....	135
7.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ .....	138
7.3	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ .....	139
7.3.1	ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗΣ.....	139
7.3.2	Η ΜΕΘΟΔΟΣ LEVENBERG - MARQUARDT .....	141
7.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΧΗΜΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΟΜΕΝΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ .....	143
7.4.1	AZ6270-DX.....	143
7.4.2	M17 .....	146
<b><u>8</u></b>	<b><u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</u></b>	<b><u>151</u></b>
<b><u>9</u></b>	<b><u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</u></b>	<b><u>154</u></b>
<b><u>10</u></b>	<b><u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....</u></b>	<b><u>162</u></b>
	ΑΡΧΕΙΟ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗΣ ΤΟΥ ΜΟΡΙΟΥ M21 .....	162
<b><u>11</u></b>	<b><u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....</u></b>	<b><u>163</u></b>
	ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΟΣ ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΑΛΥΣΙΔΩΝ ΣΤΟ ΠΛΕΓΜΑ .....	163
<b><u>12</u></b>	<b><u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ.....</u></b>	<b><u>165</u></b>
	Η ΜΕΘΟΔΟΣ LEVENBERG – MARQUARDT .....	165



# 1 Εισαγωγή στη λιθογραφία

## 1.1 Τα στάδια κατασκευής ενός μικροεπεξεργαστή

Για την κατασκευή ενός σύγχρονου μικροεπεξεργαστή, όπως αυτός που φαίνεται στην εικόνα 1.1, απαιτείται η χρήση πολλών διαφορετικών συστατικών και αρκετών δεκάδων διαδοχικών βημάτων.



Εικόνα 1.1: Ένας σύγχρονος μικροεπεξεργαστής.

Το υπόστρωμα επάνω στο οποίο αναπτύσσεται ο επεξεργαστής είναι το πυρίτιο. Το πυρίτιο αποτελεί το πρωταρχικό συστατικό της θαλάσσιας άμμου, και είναι ένας ημιαγωγός του ηλεκτρισμού. Ως ημιαγωγός ορίζεται ένα υλικό το οποίο μπορεί να δράσει τόσο ως αγωγός όσο και ως μονωτής, ανάλογα με το είδος και τη συγκέντρωση των προσμίξεων. Τα δισκία πυριτίου που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι από καθαρό πυρίτιο, και προέρχονται από ράβδους πυριτίου, όπως αυτές που φαίνονται στην εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2: Ράβδοι διαφορετικών διαμέτρων από καθαρό πυρίτιο και κομμένα δισκία πυριτίου

Κατά την κατασκευή μικροεπεξεργαστών χρησιμοποιούνται διάφορα χημικά και αέρια, (π.χ.) για τον καθαρισμό και την προετοιμασία των δισκίων πυριτίου, καθώς και μέταλλα, όπως το αλουμίνιο και ο χαλκός, τα οποία χρησιμοποιούνται για την αγωγή ηλεκτρισμού εντός του μικροεπεξεργαστή. Επίσης, χρησιμοποιείται χρυσός για τη σύνδεση του επεξεργαστή με το προστατευτικό πακέτο στο οποίο θα τοποθετηθεί.

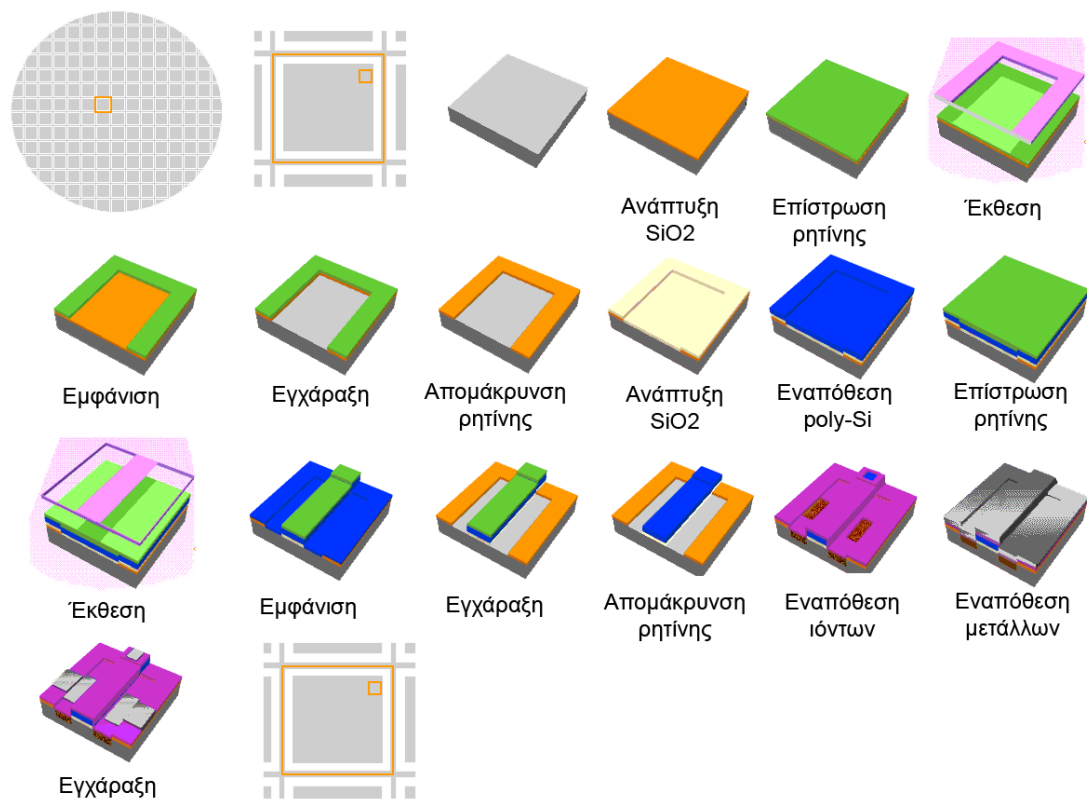
Ένας μικροεπεξεργαστής αποτελείται από επίπεδα πάνω σε ένα δισκίο πυριτίου. Στα επόμενα θα παρουσιαστεί η διαδικασία κατασκευής των επιπέδων ενός μικρού τμήματος ενός μικροεπεξεργαστή (τρανζίστορ) (βλ. εικόνα 1.3).

Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την ανάπτυξη ενός στρώματος διοξειδίου του πυριτίου πάνω στο δισκίο, μέσω έκθεσης σε υψηλή θερμοκρασία και σε αέρια.

Το επόμενο βήμα περιλαμβάνει την επιστροφή του δισκίου με ένα φωτοευαίσθητο υλικό. Η κύρια ιδιότητα αυτού του υλικού είναι η αλλαγή της διαλυτότητάς του, όταν εκτίθεται σε υπεριώδες φως. Η έκθεση του υμενίου του φωτοευαίσθητου υλικού, με φως κατάλληλου μήκους κύματος, γίνεται μέσω μία μάσκας η οποία περιέχει το σχέδιο προς

αποτύπωση. Η μάσκα έχει ως στόχο να προστατέψει μέρος του δισκίου από το φως. Κάθε επίπεδο ενός μικροεπεξεργαστή χρησιμοποιεί μάσκα με διαφορετικό σχέδιο.

Μετά την έκθεση ακολουθεί απομάκρυνση των εκτεθειμένων περιοχών του υμενίου του φωτοευαίσθητου υλικού, με τη χρήση κατάλληλου εμφανιστή. Αυτό το βήμα έχει ως αποτέλεσμα την αποκάλυψη του στρώματος του διοξειδίου του πυριτίου στα σημεία που απομακρύνθηκε το φωτοευαίσθητο υλικό. Το εκτεθειμένο διοξείδιο του πυριτίου εγχαράσσεται με τη χρήση κατάλληλων υγρών χημικών (π.χ. αραιωμένο HF) ή αερίων. Το εναπομείναν φωτοευαίσθητο υλικό δρα ως προστατευτικό κατά το βήμα της εγχάραξης. Μετά την εγχάραξη, το φωτοευαίσθητο υλικό απομακρύνεται από το δισκίο, αφήνοντας πίσω του το «σκαλισμένο» διοξείδιο του πυριτίου.



Εικόνα 1.3: Τα στάδια κατασκευής ενός μικρού μέρους του κυκλώματος ενός μικροεπεξεργαστή (τρανζίστορ).

Στη συνέχεια αναπτύσσεται ένα δεύτερο, λεπτότερο, στρώμα διοξειδίου του πυριτίου πάνω στο προηγούμενο σχέδιο του δισκίου. Έπειτα εναποτίθεται ένα στρώμα πολυκρυσταλλικού πυριτίου (polysilicon, poly-Si) και ένα ακόμα στρώμα φωτοευαίσθητου υλικού. Όμοια με το πρώτο επίπεδο, το φωτοευαίσθητο υλικό εκτίθεται σε υπεριώδες φως μέσω μία νέας μάσκας, αφού πρώτα η νέα μάσκα ευθυγραμμισθεί με την υπάρχουσα τοπογραφία. Το εκτεθειμένο μέρος του υμενίου του φωτοευαίσθητου υλικού διαλύεται, αποκαλύπτοντας το poly-Si και το διοξείδιο του πυριτίου, τα οποία εγχαράσσονται με τη χρήση κατάλληλων χημικών. Τέλος, το εναπομείναν φωτοευαίσθητο υλικό απομακρύνεται αφήνοντας πίσω του το σχέδιο της μάσκας στο poly-Si και στο διοξείδιο του πυριτίου.

Μέσω μία διαδικασίας η οποία ονομάζεται εμφύτευση ιόντων, οι εκτεθειμένες περιοχές του δισκίου του πυριτίου βομβαρδίζονται με ιόντα υψηλής ενέργειας (μερικών δεκάδων ή εκατοντάδων keV) για να αλλάξουν τον τρόπο με τον οποίο αυτό άγει τον ηλεκτρισμό σε αυτές τις περιοχές. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται πολλές φορές, για τη

δημιουργία παραθύρων που επιτρέπουν τη σύνδεση των διαφόρων επιπέδων. Τα παράθυρα αυτά γεμίζουν από άτομα μετάλλων τα οποία εναποτίθενται στο δισκίο. Ένα ακόμα στάδιο εγχάραξης μέσω μάσκας αφήνει πίσω του λωρίδες μετάλλου που αποτελούν τις ηλεκτρικές συνδέσεις.

Για τη δημιουργία του κυκλώματος ενός σύγχρονου μικροεπεξεργαστή απαιτούνται περισσότερα από 50 επίπεδα, τα οποία συνδέονται κατάλληλα μεταξύ τους, σε μία τρισδιάστατη δομή. Για παράδειγμα, οι μικροεπεξεργαστές τελευταίες γενιάς έχουν περισσότερα από έξι επίπεδα μετάλλου. Ο ακριβής αριθμός των επιπέδων σε ένα δισκίο εξαρτάται από το σχεδιασμό του επεξεργαστή.

Μέχρι τώρα περιγράφηκε η διαδικασία κατασκευής ενός μικρού τμήματος ενός μικροεπεξεργαστή. Στην πραγματικότητα η διαδικασία κατασκευής ενός επεξεργαστή είναι πολύπλοκη και απαιτεί περισσότερα από 250 στάδια. Όμως, σε κάθε δισκίο πυριτίου κατασκευάζονται εκατοντάδες όμοιοι μικροεπεξεργαστές, γεγονός που οδηγεί σε σημαντική ελάττωση του κόστους, ενώ επιπλέον στις περισσότερες διεργασίες γίνεται επεξεργασία πολλών δισκίων ταυτόχρονα. Μετά την κατασκευή των κυκλωμάτων πάνω στο δισκίο, καθένας από τους μικροεπεξεργαστές δοκιμάζεται. Έπειτα το δισκίο κόβεται με διαμάντι για το διαχωρισμό των επεξεργαστών, και τέλος κάθε ένας από αυτούς τοποθετείται μέσα σε ένα προστατευτικό περίβλημα (συσκευασία), το οποίο επιτρέπει τη σύνδεσή του με άλλες συσκευές. Ο τύπος του περιβλήματος, εξαρτάται από τον μικροεπεξεργαστή και τον τρόπο με τον οποίο θα χρησιμοποιηθεί.

Όσον αφορά τη σπουδαιότητα της οπτικής λιθογραφίας στην κατασκευή ενός μικροεπεξεργαστή, να αναφέρουμε ενδεικτικά ότι περίπου το 1/3 του συνολικού κόστους κατασκευής ενός ολοκληρωμένου κυκλώματος οφείλεται στα βήματα λιθογραφίας. Στο κόστος αυτό συμπεριλαμβάνεται και το κόστος κατασκευής των μάσκων, που σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αρκετές εκατοντάδες χιλιάδες ευρώ.

## 1.2 Ο νόμος του Moore

Η εξέλιξη των Ο.Κ. οφείλεται στη συνεχή, και με γοργούς ρυθμούς, σμίκρυνση των διαστάσεων τους. Από την ανακάλυψη του ολοκληρωμένου κυκλώματος, από τους Jack Kilby της Texas Instruments (βραβείο Νόμπελ στη φυσική το 2000) (TexasInstruments 2008) και Robert Noyce της Fairchild Semiconductor (IEEE 2008), ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο, το 1958, ο αριθμός των τρανζίστορ που μπορούν να τοποθετηθούν, σε ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα αυξάνεται εκθετικά, διπλασιαζόμενο κάθε δύο χρόνια. Αυτή η φαινομενολογική παρατήρηση, που περιγράφει μία μακροχρόνια τάση στην ιστορία των ηλεκτρονικών υπολογιστών, παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον συνιδρυτή της Intel, Gordon E. Moore, σε ένα άρθρο του το 1965 (Moore 1965, Intel 2005) και γι' αυτό το λόγο ονομάζεται νόμος του Moore. Η τάση αυτή συνεχίζεται μέχρι σήμερα και δεν αναμένεται να σταματήσει τουλάχιστον για μία δεκαετία ακόμα (Kanellios 2003).

Σχεδόν όλες οι μετρήσεις των δυνατοτήτων των ψηφιακών ηλεκτρονικών συσκευών συνδέονται με το νόμο του Moore: η επεξεργαστική ισχύς, η χωρητικότητα της μνήμης, ακόμα και το μέγεθος και το πλήθος των εικονοστοιχείων των ψηφιακών φωτογραφικών μηχανών, βελτιώνονται με (σχεδόν) εκθετικό ρυθμό. Αυτή η τάση έχει αυξήσει δραματικά τη χρηστικότητα των ψηφιακών συσκευών σε, σχεδόν, όλους τους τομείς της παγκόσμιας



Ο ίδιος ο Moore άλλαξε ελαφρώς τη διατύπωση του νόμου, με το χρόνο, για να ενισχύσει την ακρίβειά του (Mollick 2006). Πιο συγκεκριμένα, το 1975 άλλαξε την πρόβλεψή του διπλασιασμού από τον ένα χρόνο στα δύο χρόνια, και όχι κάθε 18 μήνες που είναι η κοινά αποδεκτή εκδοχή του νόμου. Παρόλα αυτά, ένας συνάδελφός του στην Intel, λαμβάνοντας υπόψη την αύξηση στην ταχύτητα των τρανζίστορ, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η ταχύτητα των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων θα διπλασιαζόταν κάθε 18 μήνες (Intel 2005).

Παρόλο που ο νόμος του Moore διατυπώθηκε αρχικά ως μία παρατήρηση και ως μία πρόβλεψη, γινόταν όλο και περισσότερο αποδεκτός και αποτελεί πια ένα στόχο για ολοκλήρωση τη βιομηχανία κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Ο νόμος του Moore αποτελεί πια μία αυτοεκπληρωμένη προφητεία.

Καθώς το κόστος της υπολογιστικής ισχύος μειώνεται για τον καταναλωτή, το κόστος για την επίτευξη των στόχων που θέτει ο νόμος του Moore αυξάνει σταθερά με κάθε νέα γενιά επεξεργαστών. Η αύξηση του κόστους κατασκευής είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη διατήρηση του νόμου του Moore (Lemon and Krazit 2005). Αυτή η παρατήρηση οδήγησε στη διατύπωση του *δεύτερου νόμου του Moore*, ο οποίος αναφέρει ότι το κόστος ενός εργοστασίου παραγωγής επεξεργαστών αυξάνει εκθετικά με το χρόνο. Ενδεικτικά, να αναφέρουμε ότι το κόστος για τη σχεδίαση (tape-out) ενός επεξεργαστή σε τεχνολογία 90nm είναι τουλάχιστον 1,000,000\$ και ξεπερνάει τα 3,000,000\$ για έναν επεξεργαστή στα 65nm (Mallozzi 2004).

Μία δημοφιλής αλλά λανθασμένη άποψη, που έχει άμεση σχέση με το νόμο του Moore, είναι η υπόθεση ότι η εκθετική αύξηση του αριθμού των τρανζίστορ, όπως προβλέφθηκε από το Moore, μεταφράζεται σε ανάλογη εκθετική αύξηση της υπολογιστικής ισχύος. Παρόλο που η αύξηση του αριθμού των τρανζίστορ σε έναν επεξεργαστή συνήθως έχει ως αποτέλεσμα αύξηση στην υπολογιστική ισχύ, η σχέση μεταξύ των δύο παραγόντων δεν είναι ανάλογη. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου μία αύξηση ~45% του αριθμού των τρανζίστορ μεταφράζεται σε αύξηση της τάξης του 10 – 20% στην υπολογιστική ισχύ. Διαφορετικές οικογένειες επεξεργαστών έχουν διαφορετική αύξηση στην ταχύτητα τους όταν αυξάνεται το πλήθος των τρανζίστορ. Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση ενός επεξεργαστή ή η ισχύς του έχουν μεγαλύτερη σχέση με την αρχιτεκτονική και την ταχύτητα του ρολογιού, μέσα στην ίδια οικογένεια επεξεργαστών. Με άλλα λόγια, αύξηση στην ταχύτητα ενός επεξεργαστή μπορεί να επιτευχθεί χωρίς την αύξηση του αριθμού των τρανζίστορ (π.χ. οι επεξεργαστές AMD64 είχαν καλύτερη ολική απόδοση σε σχέση με του τελευταίους επεξεργαστές Pentium 4, οι οποίοι είχαν περισσότερα τρανζίστορ).

Κλείνοντας, να σημειώσουμε ότι η πυκνότητα των τρανζίστορ σε έναν επεξεργαστή πολλών πυρήνων δεν αντιστοιχεί αναγκαστικά σε μία αύξηση της πρακτικής επεξεργαστικής ισχύς, λόγω της μη παράλληλης φύσης των περισσότερων εφαρμογών.

### 1.3 Λιθογραφία

Ως *λιθογραφία* (λίθος + γράφω = γράψιμο με πέτρα) ορίζεται η μέθοδος αποτύπωσης κειμένου ή εικόνας με τη χρήση μίας πλάκας ή πέτρας με μία πλήρως λεία και επίπεδη επιφάνεια. Η λιθογραφία χρησιμοποιεί λάδι ή λίπος και αραβική κόμη για τη διαίρεση της λείας επιφάνειας σε υδρόφοβες και υδρόφιλες περιοχές. Οι μεν υδρόφοβες περιοχές είναι

δεκτικές στο μελάνι, ενώ αντίθετα οι υδρόφιλες περιοχές το απωθούν, και ως εκ τούτου αποτελούν το φόντο.

Ως *φωτολιθογραφία* (ή αλλιώς *οπτική λιθογραφία*) ορίζεται η διαδικασία επιλεκτικής απομάκρυνσης μερών ενός λεπτού υμενίου (ή της κυρίως μάζας ενός υποστρώματος), κατά τη κατασκευή μικροδομών. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη χρήση φωτός για τη μεταφορά ενός, συνήθως, δισδιάστατου γεωμετρικού σχεδίου από μία μάσκα σε ένα υλικό ευαίσθητο στο φως (φωτοευαίσθητο υλικό, photoresist), το οποίο έχει επιστρωθεί επάνω σε ένα υπόστρωμα. Στη συνέχεια με μια σειρά από χημικές διεργασίες μεταφέρεται το σχέδιο στο υπόστρωμα του φωτοευαίσθητου υμενίου.

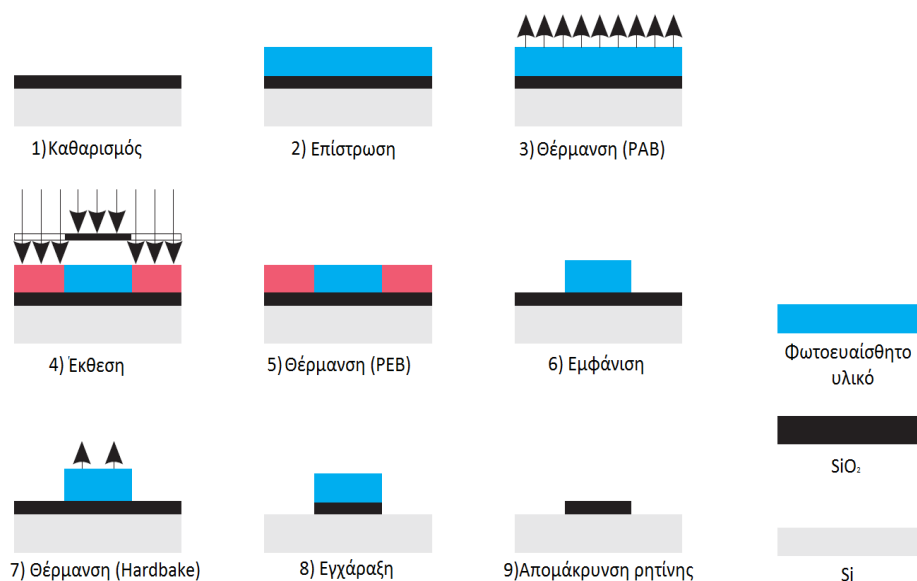
Η οπτική λιθογραφία αποτελεί μία από τις σημαντικότερες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται κατά την κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (π.χ. μικροεπεξεργαστών, μνημών) και μπορεί να διαχωριστεί, αναλόγως του μεγέθους των παραγόμενων δομών, σε μικρολιθογραφία (δομές με κρίσιμη διάσταση μικρότερη από 10μm) και νανολιθογραφία (δομές με κρίσιμη διάσταση μικρότερη από 100nm). Η οπτική λιθογραφία χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή MEMS (MicroElectroMechanical Systems). Ενδεικτικά να αναφέρουμε ότι για ένα πολύπλοκο ολοκληρωμένο κύκλωμα (OK), το δισκίο πυριτίου μπορεί να υποστεί τη διαδικασία της λιθογραφίας έως και 50 φορές.

### 1.3.1 Τα στάδια της οπτικής λιθογραφίας

Όπως είδαμε στην παράγραφο 1.1, μία από τις κύριες διεργασίες κατά την κατασκευή ενός μικροεπεξεργαστή είναι η λιθογραφία, η οποία επαναλαμβάνεται πολλές φορές κατά τη δημιουργία των διαφόρων επιπέδων. Τα αποτελέσματα της οπτικής λιθογραφίας των διαφόρων επιπέδων καθορίζουν το μέγεθος των δομών και την κρίσιμη διάσταση του ολοκληρωμένου κυκλώματος. Για αυτό το λόγο, οποιαδήποτε προσπάθεια σμίκρυνσης των διαστάσεων των τρανζίστορ επιβάλλει σχεδόν πάντα, τουλάχιστον μία αλλαγή στα βήματα της λιθογραφικής διαδικασίας. Αυτή η αλλαγή μπορεί να είναι (π.χ.) διαφορετικό μήκος κύματος έκθεσης ή διαφορετικό φωτοευαίσθητο υλικό. Σε αυτή την παράγραφο θα περιγραφούν εν συντομία τα στάδια της οπτικής λιθογραφίας και στο κεφάλαιο 2 θα γίνει μία πιο εκτενής αναφορά στο καθένα από αυτά.

Στην εικόνα 1.5 παρουσιάζονται σχηματικά τα κυριότερα βήματα ενός σταδίου λιθογραφίας. Αρχικά το δισκίο του πυριτίου, πάνω στο οποίο έχει αναπτυχθεί το στρώμα διοξειδίου του πυριτίου, καθαρίζεται και προετοιμάζεται για την επίστρωση του φωτοευαίσθητου υλικού. Έπειτα, το φωτοευαίσθητο υλικό επιστρώνεται, συνήθως μέσω περιστροφής (spin-coating), για την επίτευξη ενός κατάλληλου πάχους. Ακολουθεί θέρμανση, που ως κύριο στόχο έχει την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του διαλύτη από το υμένιο, και έκθεση του υμενίου σε κατάλληλο μήκος κύματος. Μετά την έκθεση, το δισκίο θερμαίνεται ξανά. Ο στόχος αυτού του βήματος εξαρτάται από τον τύπο του υλικού. Περισσότερες λεπτομέρειες θα περιγραφούν στις αντίστοιχες παραγράφους του κεφαλαίου 2. Μετά τη θέρμανση ακολουθεί η εμφάνιση για την απομάκρυνση των ευδιάλυτων περιοχών του υμενίου. Έπειτα το δισκίο θερμαίνεται για μία ακόμα φορά, με στόχο την αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων των δομών που έχουν αποτυπωθεί στο υμένιο. Τέλος ακολουθεί η εγχάραξη του εκτεθειμένου στρώματος διοξειδίου του πυριτίου και

απομάκρυνση του εναπομείναντος φωτοευαίσθητου υλικού. Μετά από αυτό το βήμα, το δισκίο είναι έτοιμο για ένα δεύτερο βήμα λιθογραφίας.



Εικόνα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση των βημάτων επεξεργασίας φωτοευαίσθητων υλικών στην οπτική λιθογραφία (Erdmann and Henke 1999).

## 1.4 ITRS: International Technology Roadmap of Semiconductors

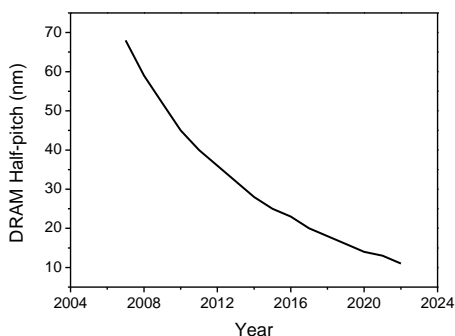
Ως International Technology Roadmap of Semiconductors (ITRS) είναι γνωστό ένα σύνολο κειμένων που αντιπροσωπεύουν τις απόψεις ειδικών στο χώρο, για την πορεία της έρευνας πάνω στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, και περιλαμβάνει προβλέψεις για περίπου 15 χρόνια (ITRS Site). Το ITRS χρηματοδοτείται από τους πέντε κύριους οργανισμούς κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων παγκοσμίως, και πιο συγκεκριμένα τους:

- European Semiconductor Industry Association (ESIA),
- Japan Electronics and Information Technology Industries Association (JEITA),
- Korean Semiconductor Industry Association (KSIA),
- Taiwan Semiconductor Industry Association (TSIA),
- United States Semiconductor Industry Association (SIA).

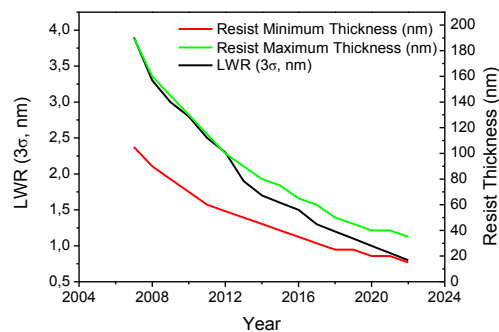
Ο στόχος του ITRS είναι η εξασφάλιση οικονομικών μεθόδων βελτίωσης της απόδοσης των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και των προϊόντων που χρησιμοποιούν τέτοιες συσκευές, και ως εκ τούτου τη συνέχιση και την ευημερία της βιομηχανίας. Τα κείμενα των προδιαγραφών κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων ανανεώνονται κάθε χρόνο λαμβάνοντας υπόψη τους την πορεία της έρευνας στους διάφορους τομείς.

Στην εικόνα 1.6 παρουσιάζονται οι προβλέψεις του ITRS για το μέγεθος (half pitch) μνημών δυναμικής τυχαίας προσπέλασης (Dynamic Random Access Memory, DRAM) για τα επόμενα χρόνια (ITRS 2008).

Η συνεχής σμίκρυνση των διαστάσεων των παραγόμενων δομών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των απαιτήσεων στην ακρίβεια των λιθογραφικά αποτυπωμένων σχεδίων (Lorusso, et al. 2006). Ο έλεγχος των διαστάσεων των δομών είναι εξαιρετικά κρίσιμης σημασίας, διότι τα χαρακτηριστικά των διατάξεων ημιαγωγών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις διαστάσεις αυτών των στοιχείων. Μέχρι πριν από λίγα χρόνια, ο απαραίτητος έλεγχος των διαστάσεων των τρανζίστορ καθοριζόταν από μία ανεκτή απόκλιση του μήκους της πύλης ενός τρανζίστορ (gate length) (ITRS 2000). Αυτές οι προδιαγραφές, όμως, δεν περιείχαν κάποια όρια για την επιτρεπόμενη τραχύτητα κατά μήκος της πύλης. Αυτή η τραχύτητα ορίζεται ως *τραχύτητα ακμής* ή *πλευρική τραχύτητα* (Line Edge Roughness, LER), ή *τραχύτητα πλάτους γραμμής* (Line Width Roughness, LWR), και αναφέρεται στην διακύμανση μίας ακμής ή του πλάτους μίας γραμμής. Έχει βρεθεί ότι οι μετρούμενες θέσεις των ακμών μίας γραμμής ακολουθούν κατανομή Gauss (Oldiges, et al. 2000). Το τριπλάσιο της τυπική απόκλισης της κατανομής Gauss ( $3\sigma$ ) των θέσεων της ακμής έχει καθιερωθεί ως το μέσο μέτρησης του πλευρικής τραχύτητας. Επιτρέπει τον υπολογισμό της επίδρασης του LER στις ιδιότητες της διάταξης του τρανζίστορ.



**Εικόνα 1.6:** Τρέχουσες και προβλεπόμενες τιμές του μεγέθους (half pitch) μνήμων δυναμικής τυχαίας προσπέλασης (DRAM) (ITRS 2008).



**Εικόνα 1.7:** Τρέχουσες και προβλεπόμενες προδιαγραφές της ανεκτής απόκλισης του πλάτους γραμμής πυλών DRAM σε μαζική παραγωγή και τα αντίστοιχα πάχη (ελάχιστο και μέγιστο) του υμενίου του φωτοευαίσθητου υλικού. (ITRS 2008).

Οι κυριότερες ανεπιθύμητες επιδράσεις της διακύμανσης του πλάτους γραμμής είναι η αυξημένη απόκλιση της τάσης κατωφλίου (threshold voltage), ο χρόνος μετάδοσης σήματος και η αύξηση των απωλειών ρεύματος από το τρανζίστορ. Αυτά τα φαινόμενα του LER αυξάνονται, όσο οι διαστάσεις μικραίνουν. Καθώς το LER δεν μειώνεται αυτόματα με τη μείωση των διαστάσεων, ο απαιτούμενος έλεγχος και η ελαχιστοποίησή του είναι μία δύσκολη πρόκληση (Gogolides, et al. 2006). Η εικόνα 1.7 παρουσιάζει τις προδιαγραφές για το απαιτούμενο  $3\sigma$  LWR για μνήμες δυναμικής τυχαίας προσπέλασης, καθώς και το ελάχιστο και μέγιστο πάχος του υμενίου το φωτοευαίσθητου υλικού. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με το LER και τους τρόπους μέτρησής του, τόσο πειραματικά όσο και μέσω της προσομοίωσης, θα δοθούν στο κεφάλαιο 5.



## 1.5 Έκθεση και προκλήσεις κατά τη μείωση της κρίσιμης διάστασης

Ο μεγαλύτερος περιορισμός της δυνατότητας παραγωγής ολοένα και λεπτότερων γραμμών στην επιφάνεια ενός δισκίου πυριτίου ήταν πάντα το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιεί το σύστημα έκθεσης. Σχηματικά, ένα σύστημα έκθεσης παρουσιάζεται στην εικόνα 1.8. Περισσότερες λεπτομέρειες για τη λειτουργία του θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια.

Όσο οι παραγόμενες γραμμές γίνονται λεπτότερες, οι πηγές φωτός που χρησιμοποιούν οι steppers πρέπει να είναι σε θέση να παράγουν ολοένα και μικρότερα μήκη κύματος. Η δυνατότητα αναπαραγωγής λεπτών γραμμών από ένα σύστημα έκθεσης περιορίζεται από το μήκος κύματος του φωτός, τη δυνατότητα του φακού να λαμβάνει το φως που προέρχεται από όσο το δυνατό μεγαλύτερες γωνίες και διάφορες άλλες παραμέτρους που έχουν σχέση με την διεργασία αυτή καθαυτή. Η ελάχιστη δυνατή παραγόμενη διάσταση (ή αλλιώς *κρίσιμη διάσταση*, Critical Dimension, CD) περιγράφεται από το πρώτο κριτήριο του Rayleigh:

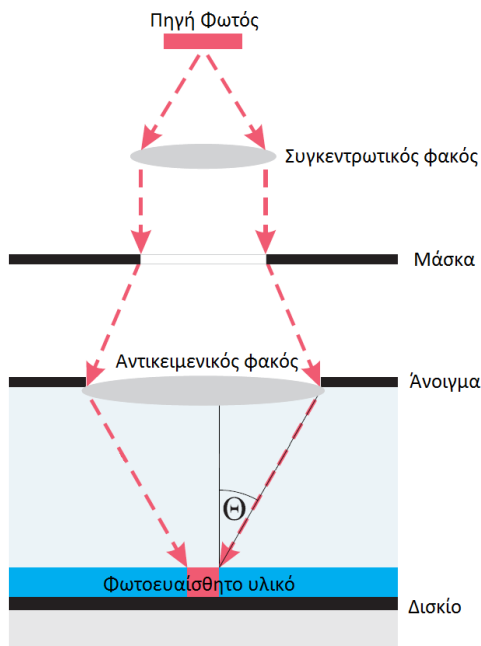
$$CD = k_1^{Rayleigh} \frac{\lambda}{n \sin(\Theta)} \quad 1.1$$

όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιείται από το σύστημα έκθεσης,  $\Theta$  είναι η μισή μέγιστη γωνία φωτισμού μεταξύ του φακού εξόδου και του επιπέδου του ειδώλου (βλ. εικόνα 1.8), και  $n$  είναι ο δείκτης διάθλασης του μέσου μεταξύ του φακού προβολής και του υμενίου. Η ποσότητα  $n \sin(\Theta)$  είναι γνωστή και ως *αριθμητικό άνοιγμα* (Numerical Aperture, NA) του συστήματος προβολής. Ο πολλαπλασιαστικός παράγοντας  $k_1^{Rayleigh}$  περιγράφει τον επονομαζόμενο τεχνολογικό παράγοντα και εξαρτάται από τις συνθήκες φωτισμού, τις ιδιότητες του φωτοευαίσθητου υλικού, και τις συνθήκες της διεργασίας. Ο συντελεστής  $k_1^{Rayleigh}$  για τα σύγχρονα συστήματα προβολής που χρησιμοποιούνται σε μαζική παραγωγή, βρίσκεται στην περιοχή 0.31 έως 0.40 (ITRS 2008). Από την εξίσωση 1.1 γίνεται φανερό ότι μία μείωση του μήκους κύματος θα έχει ως αποτέλεσμα μείωση της κρίσιμης διάστασης του παραγόμενου σχεδίου.

Πριν από 20 χρόνια περίπου, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά η γραμμή g (g-line), μήκους κύματος 435nm, του φάσματος εκπομπής του υδραργύρου, για τη δημιουργία γραμμών στην περιοχή των 750nm, σε steppers που χρησιμοποιούσαν λάμπες υδραργύρου ως πηγή φωτός. Αρκετά χρόνια αργότερα χρησιμοποιήθηκε η γραμμή i (i-line), με μήκος κύματος 365nm, από το φάσμα υδραργύρου, για τη δημιουργία γραμμών έως 350nm. Καθώς τα επιθυμητά πλάτη των δομών μειωνόντουσαν, έτσι ώστε κάποια στιγμή έγιναν μικρότερα από το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιούταν για τη δημιουργία τους, αναπτύχθηκε ένα σύνολο τεχνικών βελτίωσης της ανάλυσης, όπως οι μάσκες εναλλασσόμενης φάσης (phase-shifting masks) καθώς και διάφορες τεχνικές για τον έλεγχο της γωνίας του εκπεμπόμενου φωτός, με στόχο την αύξηση της διακριτικής ικανότητας του συστήματος προβολής.

Παρόλα αυτά, κάποια στιγμή τα επιθυμητά πλάτη των γραμμών έγιναν μικρότερα από ότι ήταν δυνατόν να επιτευχθεί με τη χρήση πηγών υδραργύρου. Έτσι, στα μέσα της δεκαετίας του 90, η βιομηχανία ημιαγωγών οδηγήθηκε στη χρήση συστημάτων φωτισμού

με laser, που χρησιμοποιούσαν φθοριούχο κρυπτό (KrF), για εκπομπή φωτός στα 248nm. Τέτοια συστήματα χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή δομών με κρίσιμη διάσταση ακόμη και 110nm, δηλ. περίπου το μισό του μήκους κύματος. Γραμμές με πλάτη έως και 45nm (δηλ. το ένα τέταρτο περίπου του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας) δημιουργούνται από steppers που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή, με τη χρήση laser φθοριούχου αργού (ArF), το οποίο εκπέμπει φως στα 193nm. Παρόλο που υπάρχουν και laser φθορίου (F<sub>2</sub>), τα οποία είναι σε θέση να παράγουν φως στα 157nm, δεν είναι πρακτικά λόγω της χαμηλής έντασης του φωτός και της γρήγορης αλλοίωσης που προκαλούν στο σύστημα φακών του stepper.



Εικόνα 1.8: Αναπαράσταση ενός συστήματος προβολής (Erdmann and Henke 1999).

Λόγω της ανυπαρξίας πρακτικών πηγών φωτός με μήκη κύματος μικρότερων από αυτά τα laser, οι κατασκευαστές στράφηκαν στη εύρεση μεθόδων βελτίωσης της διακριτικής ικανότητας (resolution) μέσω της μείωσης του συντελεστή  $k_1^{Rayleigh}$ . Αυτές οι μέθοδοι βασίζονται στον έλεγχο της πορείας του φωτός καθώς αυτό περνάει από το σύστημα προβολής, καθώς και σε τεχνικές προετοιμασίας του δισκίου πριν και μετά την έκθεση. Οι κατασκευαστές, επίσης, εισήγαγαν τη χρήση ολοένα και μεγαλύτερων και ακριβότερων φακών για την αύξηση του αριθμητικού ανοίγματος. Παρόλα αυτά, οι τεχνικές αυτές φαίνεται ότι προσεγγίζουν τα πρακτικά τους όρια, και το καλύτερο που μπορούν να επιτύχουν, με ένα συμβατικό σύστημα, είναι γραμμές πλάτους 45nm.

Για την υλοποίηση δομών με πολύ μικρότερη κρίσιμη διάσταση, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές πηγές φωτός, όπως δέσμες ηλεκτρονίων, ακτίνες X ή αντίστοιχες πηγές ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας, με μήκη κύματος πολύ μικρότερα του φωτός. Παρόλα αυτά, λόγω των μεγάλων εξόδων που απαιτούνται για την αντικατάσταση του υπάρχοντος εξοπλισμού, καθώς και την αποφυγή των δυσκολιών που θα προκύψουν, οι κατασκευαστές στράφηκαν σε μία τεχνική που χρησιμοποιούταν προηγουμένως στα μικροσκόπια, για την αύξηση του αριθμητικού ανοίγματος. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί νερό, αντί αέρα, μεταξύ του συστήματος προβολής και του δισκίου, και ονομάζεται υγρή λιθογραφία (immersion lithography). Βασίζεται στο γεγονός ότι το αριθμητικό άνοιγμα είναι

συνάρτηση της μέγιστης γωνίας που μπορεί να εισέλθει στο φακό καθώς και του δείκτη διάθλασης του μέσου από το οποίο περνάει το φως. Όταν χρησιμοποιείται νερό ως ενδιάμεσο μέσο μεταξύ του τελικού φακού και του δισκίου, το αριθμητικό άνοιγμα αυξάνει αισθητά, διότι ο δείκτης διάθλασης του νερού στα 193nm είναι ~1.43, ενώ του αέρα είναι 1.0. Οι σύγχρονες μηχανές, που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή, και χρησιμοποιούν αυτή την τεχνολογία, είναι σε θέση να παράγουν γραμμές 32nm (Osborne 2008), και ενδέχεται να επιτύχουν πλάτη ακόμη μικρότερα.

Η κρίσιμη διάσταση,  $CD$ , στην εξίσωση 1.1 αναφέρεται σε ένα επίπεδο ειδώλου με μηδενική απόκλιση εστίασης (defocus). Λόγω του πεπερασμένου πάχους του υμενίου του φωτοευαίσθητου υλικού, η απόκλιση εστίασης δεν μπορεί να αποφευχθεί κατά τον άξονα  $z$ . Το εστιακό βάθος χαρακτηρίζει τις επιτρεπτές αποκλίσεις στην εστίαση, για την αποτύπωση λεπτομερειών του σχεδίου εντός των προδιαγραφών. Παρόλο που μία αύξηση του αριθμητικού ανοίγματος ή ένα μικρότερο μήκος κύματος βελτιώνουν τη διακριτική ικανότητα στη βέλτιστη εστίαση, και οι δύο παράγοντες μειώνουν το εστιακό βάθος του συστήματος παραγωγής του ειδώλου. Αυτή η εξάρτηση περιγράφεται από το δεύτερο κριτήριο του Rayleigh:

$$DOF = k_2^{Rayleigh} \frac{n\lambda}{NA^2} \quad 1.2$$

Ο πολλαπλασιαστικός παράγοντας  $k_2^{Rayleigh}$  εξαρτάται από την τεχνολογία επεξεργασίας του φωτοευαίσθητου υλικού και από τις επιτρεπτές αποκλίσεις της διεργασίας. Τα σύγχρονα συστήματα παραγωγής, τα οποία χρησιμοποιούν νερό ως ενδιάμεσο υγρό έχουν  $NA$  έως και 1.25. Για αυτές τις υψηλές τιμές του  $NA$ , η εξίσωση 1.2 δεν ισχύει πια. (Για μία πλήρη περιγραφή βλ. για παράδειγμα Brunner 2003). Η μείωση του  $CD$  με τη χρήση φωτός μικρότερου μήκους κύματος ή την αύξηση του  $NA$  του συστήματος προβολής, αντιτίθενται στη διατήρηση ενός καλού εστιακού βάθους. Αυτός είναι και ένας από τους λόγους για τους οποίους οδηγούμαστε στην ανάπτυξη διεργασιών με λεπτότερα υμένια ρητινών.

Μία ακόμα σημαντική παράμετρος της λιθογραφικής διεργασίας είναι η αντίθεση του ειδώλου (image contrast),  $C$ . Η αντίθεση ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης ( $I_{max}$ ) και της ελάχιστης ( $I_{min}$ ) τιμής της έντασης του ειδώλου:

$$C = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad 1.3$$

Αύξηση της αντίθεσης του ειδώλου (π.χ. η αντίθεση στην επιφάνεια του υμενίου) έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των αποκλίσεων του πλάτους γραμμής των αποτυπωμένων σχεδίων.

Οι βελτιώσεις στην απόδοση των συστημάτων αποτύπωσης του ειδώλου αποτελούν βασικούς παράγοντες στη συνεχή μείωση των διαστάσεων των δομών που μπορούν να αποτυπωθούν. Επιπρόσθετα, η χρήση τεχνικών, όπως π.χ. διόρθωση της οπτικής εγγύτητας (Optical Proximity Correction, OPC) δίνουν τη δυνατότητα βελτίωσης των σχεδίων στη μάσκα, για τη βελτίωση (π.χ.) της αντίθεσης του προβαλλόμενου ειδώλου στο υμένιο.

## 1.6 Εισαγωγή στην προσομοίωση της λιθογραφίας

Η μοντελοποίηση της οπτικής λιθογραφίας ξεκίνησε στις αρχές του 1970 στο κέντρο ερευνών της IBM στο Yorktown Heights, όπου ο Rick Dill ξεκίνησε μία προσπάθεια να περιγράψει τα βασικά βήματα της λιθογραφικής διαδικασίας με μαθηματικές εξισώσεις. Σε μία εποχή όπου η λιθογραφία αντιμετωπιζόταν ως τέχνη, μία τέτοια προσέγγιση αντιμετωπίστηκε με σκεπτικισμό. Τα αποτελέσματα της πρωτοποριακής αυτής δουλειάς δημοσιεύτηκαν σε μία σειρά άρθρων το 1975 (Dill 1975, Dill, et al. 1975, Konnerth and Dill 1975, Dill, et al. 1975), και τώρα πλέον αναφέρονται ως τα άρθρα του Dill. Τα άρθρα αυτά, όχι μόνο αποτέλεσαν ορόσημο και έδωσαν ζωή στο πεδίο της μοντελοποίησης της λιθογραφίας, αλλά αποτελούν και την πρώτη σοβαρή προσπάθεια για την περιγραφή της λιθογραφίας ως επιστήμης. Παρουσίασαν ένα απλό μοντέλο για την δημιουργία του ειδώλου (image formation) με μη σύμφωνο φωτισμό (incoherent illumination), ένα κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης για την έκθεση και ένα εμπειρικό μοντέλο για την εμφάνιση συνδυασμένο με έναν αλγόριθμο κυψελίδων για τον υπολογισμό του προφίλ στο φωτοευαίσθητο υλικό. Τα άρθρα του Dill παραμένουν και σήμερα τα πιο αναφερόμενα άρθρα στον τομέα της λιθογραφίας.

Καθώς η ομάδα του Dill εργαζόταν πάνω στην προσομοίωση της λιθογραφίας, ένας καθηγητής από το πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας στο Berkeley, ο Andy Neureuther, δούλεψε επί ένα χρόνο με τον Dill. Όταν επέστρεψε στο Berkeley, ο Neureuther και ένας άλλος καθηγητής, ο Bill Oldham, ξεκίνησαν της δική τους προσπάθεια μοντελοποίησης. Το 1979, παρουσίασαν τα πρώτα αποτελέσματα της προσπάθειάς τους με το πρόγραμμα SAMPLE (Oldham, et al. 1979). Το SAMPLE βελτίωσε τη μοντελοποίηση της λιθογραφίας, προσθέτοντας τη δυνατότητα μερικώς σύμφωνου φωτισμού (partial coherence) στους υπολογισμούς δημιουργίας του ειδώλου και αντικαθιστώντας τον αλγόριθμο κυψελίδων για την εμφάνιση με έναν αλγόριθμο ινών (string algorithm). Η σημαντικότερη συνεισφορά όμως ήταν ότι το SAMPLE ήταν διαθέσιμο στη κοινότητα της λιθογραφίας. Για πρώτη φορά, οι ερευνητές ήταν σε θέση να χρησιμοποιήσουν τη μοντελοποίηση ως εργαλείο για την κατανόηση και τη βελτίωση των διεργασιών λιθογραφίας.

Το 1983, ο Chris Mack ξεκίνησε τη δουλειά του πάνω στην προσομοίωση της λιθογραφίας, και το 1985 παρουσίασε το μοντέλο PROLITH (Positive Resist Optical Lithography model) (Mack 1985). Αυτό το μοντέλο πρόσθεσε μία αναλυτική έκφραση για τα στάσιμα κύματα της έντασης του φωτός μέσα στη ρητίνη, ένα μοντέλο θέρμανσης πριν την έκθεση, ένα κινητικό μοντέλο για την εμφάνιση της ρητίνης (γνωστό ως το μοντέλο του Mack) και το πρώτο μοντέλο για τη προσομοίωση της δημιουργίας του ειδώλου με επαφή ή προσέγγιση (contact and proximity printing). Το PROLITH ήταν το πρώτο μοντέλο λιθογραφίας που μπορούσε να τρέξει σε έναν προσωπικό υπολογιστή (IBM PC), καθιστώντας τη μοντελοποίηση της λιθογραφίας προσιτή σε όλους τους ερευνητές του χώρου. Με τον καιρό, το PROLITH εξελίχθηκε με την εισαγωγή ενός μοντέλου για υλικά με αυξημένη αντίθεση (contrast enhancement materials), τη μέθοδο εκτεταμένης πηγής φωτός (extended-source method) για τους υπολογισμούς της δημιουργίας του ειδώλου με μερικώς σύμφωνο φωτισμό και ενός μοντέλου εστίασης για συστήματα με υψηλό αριθμητικό άνοιγμα (high numerical aperture imaging).

Από τα τέλη της δεκαετίας του 80 υπάρχουν διαθέσιμα εμπορικά πακέτα προσομοίωσης της λιθογραφίας, κάτι το οποίο οδήγησε σε δραματικές βελτιώσεις της χρηστικότητας και

των δυνατοτήτων των διαφόρων μοντέλων. Η μοντελοποίηση της λιθογραφίας έχει γίνει ένα βασικό εργαλείο σε ένα ευρύ φάσμα λιθογραφικών εφαρμογών. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει ακόμα κάποιο καθιερωμένο μοντέλο για την πρόβλεψη της τραχύτητας στο φωτοευαίσθητο υλικό. Όλα τα εμπορικά πακέτα προσομοίωσης χρησιμοποιούν συνεχή και ντετερμινιστικά μοντέλα. Για αυτό το λόγο, δεν επιτρέπουν πρόβλεψη της παραγόμενης τραχύτητας που προκαλείται από τη διακριτή φύση του φωτοευαίσθητου υλικού και την στοχαστική φύση της διεργασίας. Παρά την αυξημένη κατανόηση των φαινομένων που προκαλούν την τραχύτητα τα τελευταία χρόνια, όλα τα μεσοσκοπικά μοντέλα προσομοίωσης (π.χ. διακριτά και στοχαστικά) που έχουν προταθεί έως τώρα λαμβάνουν υπόψη τους μόνο κάποιους παράγοντες που προκαλούν την τραχύτητα. Κανένα από τα προτεινόμενα μοντέλα δεν έχει συγκριθεί ποσοτικά με πειραματικά δεδομένα σε σχέση με τις διαστάσεις του παραγόμενου σχήματος. Επιπρόσθετα, τα προτεινόμενα μεσοσκοπικά μοντέλα εμφάνισης συχνά απαιτούν διαφορετικό πλήθος παραμέτρων, μοριακού επιπέδου, για τις οποίες δεν υπάρχουν μετρήσεις.

## 1.7 Στόχος και δομή της εργασίας

Σε αυτή την εργασία παρουσιάζεται ένα νέο μοντέλο προσομοίωσης της λιθογραφίας, το οποίο χρησιμοποιεί στοχαστικούς αλγόριθμους τόσο για τη μοντελοποίηση της δομής των φωτοευαίσθητων υλικών όσο και για τη προσομοίωση βασικών βημάτων της διεργασίας, όπως η διάχυση του οξέος και η αποπροστασία του υλικού. Η στοχαστική προσομοίωση της δομής του φωτοευαίσθητου υλικού επιτρέπει τη μοντελοποίηση του, τόσο σε επίπεδο μονομερών όσο και σε πιο λεπτομερές μοριακό επίπεδο. Για αυτό το σκοπό, αναπτύχθηκε ένας νέος αλγόριθμος δημιουργίας πλεγμάτων για τη περιγραφή του φωτοευαίσθητου υλικού, ο οποίος επιτρέπει την τρισδιάστατη αναπαράσταση υμενίων πολυμερικών ή μοριακών υλικών, με την ταυτόχρονη τοποθέτηση δευτερευόντων μορίων στο ίδιο πλέγμα (π.χ. μόρια φωτοευαίσθητοποιητή ή βάσης).

Ο προσομοιωτής που αναλύεται στην παρούσα εργασία, έχει σχεδιαστεί με κύριο στόχο τη γρήγορη λήψη αποτελεσμάτων, χωρίς όμως να θυσιάζεται η ευελιξία της προσομοίωσης. Όσον αφορά τη μοντελοποίηση της δομής του φωτοευαίσθητου υλικού, ο προσομοιωτής είναι σε θέση να μοντελοποιήσει ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών δομών, από συμβατικές ομοπολυμερικές ρητίνες, έως μοριακά υλικά χημικής ενίσχυσης και συμπολυμερή τα οποία περιέχουν τα μόρια του φωτοευαίσθητοποιητή ως μέρος των αλυσίδων τους. Η έκθεση βασίζεται σε δεδομένα ενεργειακής εναπόθεσης που έχουν προέλθει από προσομοιωτές λιθογραφίας που χρησιμοποιούν συνεχή ή στοχαστικά μοντέλα, κάνοντας όμως χρήση στοχαστικών αλγορίθμων για τη διάχυση του οξέος στο πλέγμα και της επίδρασης της βάσεως σε αυτό. Οι αλγόριθμοι εμφάνισης του εκτεθειμένου πλέγματος που αναπτύχθηκαν βασίζονται στο μοντέλο του κρίσιμου ποσοστού ιονισμού, αλλά ο προσομοιωτής έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να είναι σε θέση να υποστηρίξει και άλλα μοντέλα εμφάνισης (π.χ. μοντέλο του Mack). Τέλος αναπτύχθηκαν αλγόριθμοι για τη μέτρηση των διαστάσεων του παραγόμενου σχεδίου και τον υπολογισμό της πλευρικής τραχύτητας, τόσο σε απλά σχέδια γραμμών – κενών όσο και σε πολύπλοκα σχέδια.

Η εργασία έχει οργανωθεί ως εξής: στο κεφάλαιο 2 θα παρουσιαστούν τα βασικά βήματα της λιθογραφίας από πειραματικής σκοπιάς. Στο κεφάλαιο 3 θα γίνει μία

περιγραφή της προσομοίωσης μέσω μακροσκοπικών και συνεχών μοντέλων. Στο κεφάλαιο 4 θα παρουσιαστεί το νέο στοχαστικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας, και στο κεφάλαιο 5 θα γίνει μία περιγραφή των ποσοτήτων που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό της τραχύτητας και θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από τη μελέτη των διαφόρων παραμέτρων της προσομοίωσης στην τραχύτητα των αποτυπωμένων σχεδίων. Στο κεφάλαιο 6 γίνεται περιγραφή του τρόπου ενοποίησης της στοχαστικής προσομοίωσης με άλλους προσομοιωτές και τέλος, στο κεφάλαιο 7 θα γίνει αναφορά στην πειραματική μελέτη που διενεργήθηκε παράλληλα με την ανάπτυξη του προσομοιωτή, σχετικά με την εμφάνιση φωτοευαίσθητων υλικών, και θα παρουσιαστούν κάποια αποτελέσματα.

## 2 Επεξεργασία φωτοευαίσθητων υλικών

### 2.1 Φωτοευαίσθητα υλικά

Τα φωτοευαίσθητα υλικά που χρησιμοποιούνται στη λιθογραφία χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, αναλόγως του τρόπου με τον οποίο επιδρά η έκθεση σε φως πάνω σε αυτά. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει φωτοευαίσθητα υλικά θετικού τόνου, όπου αρχικά το υμένιο είναι αδιάλυτο σε ένα συγκεκριμένο διαλύτη, και στα οποία συμβαίνει αύξηση της διαλυτότητας, σε κατάλληλα διαλύματα, στις περιοχές που εκτίθενται. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τα λεγόμενα υλικά αρνητικού τόνου, τα οποία αρχικά είναι ευδιάλυτα σε ένα διαλύτη, και στα οποία μειώνεται η διαλυτότητα κατά την έκθεση. Έως τα μέσα του 1970, τα υλικά με την πιο διαδεδομένη χρήση ήταν υλικά αρνητικού τόνου. Από τη δεκαετία του 80 όμως, τα φωτοευαίσθητα υλικά θετικού τόνου άρχισαν να χρησιμοποιούνται σχεδόν σε όλες τις διεργασίες. Ο λόγος οφείλεται στη μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα που προσφέρουν αυτά τα υλικά (Van Zant 2004). Άλλα μειονεκτήματα των φωτοευαίσθητων υλικών αρνητικού τόνου περιλαμβάνουν τη διόγκωση των υμενίων κατά το στάδιο της εμφάνισης και την τοξική φύση κάποιων από τα χημικά που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία τους.

Ένας άλλος κύριος διαχωρισμός των φωτοευαίσθητων υλικών, που έχει σχέση με τη σύνθεσή τους, τα διαχωρίζει σε συμβατικά φωτοευαίσθητα υλικά (Conventional Resists, CR) και σε υλικά χημικής ενίσχυσης (Chemically Amplified Resists, CAR). Στην περίπτωση των συμβατικών φωτοευαίσθητων υλικών, η έκθεση έχει άμεση επίδραση στη διαλυτότητα του υμενίου. Αλλαγή της διαλυτότητας επιτυγχάνεται μέσω της μιας χημικής μετατροπής ενός φωτοευαίσθητου συστατικού (Photo-Active Compound, PAC), κατά τη διάρκεια της έκθεσης. Τα μεν φωτοευαίσθητα υλικά θετικού τόνου αυξάνουν τη διαλυτότητα τους, ενώ τα υλικά αρνητικού τόνου τη μειώνουν.

Το 1983, οι Ito και Willson εισήγαγαν τη έννοια της χημικής ενίσχυσης (Ito and Willson 1983). Τα περισσότερα φωτοευαίσθητα υλικά χημικής ενίσχυσης αποτελούνται από πολλά συστατικά. Το βασικό συστατικό είναι μία πολυμερική ρητίνη (resin), όπως π.χ. το πολυ-υδροξυστυρένιο (p-hydroxystyrene, PHOST) (Tsiartas, et al. 1997), στο οποίο έχουν προσδεθεί ανασταλτικές ομάδες ή ομάδες προστασίας (inhibitor groups). Επιπρόσθετα, τα υλικά αυτά περιλαμβάνουν ένα φωτοευαίσθητο άλας, το οποίο δρα ως παραγωγός οξέος (Photo-Acid Generator, PAG) κατά το στάδιο της έκθεσης. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης μετά την έκθεση, τα μόρια του οξέος που παράχθηκαν, διαχέονται και καταλύουν μία αντίδραση αποπροστασίας, η οποία απομακρύνει τις ομάδες προστασίας από το πολυμερές. Με την αύξηση αυτής της αποσύνθεσης, το πολυμερές αυξάνει τη διαλυτότητά του. Χωρίς τις ομάδες προστασίας, το πολυμερές είναι πολύ ευδιάλυτο σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα. Ο όρος χημική ενίσχυση αναφέρεται στο γεγονός ότι ένα μόριο οξέος είναι σε θέση να καταλύσει πολλές αντιδράσεις αποπροστασίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα υλικά χημικής ενίσχυσης να έχουν μεγάλη ευαισθησία, που είναι απαραίτητο για να επιτευχθεί μεγάλη ταχύτητα παραγωγής, λαμβάνοντας υπόψη και την φωτεινή ισχύ του συστήματος έκθεσης.

Άλλα συστατικά των φωτοευαίσθητων υλικών χημικής ενίσχυσης περιλαμβάνουν αναστολείς του οξέος (acid-quenchers), βελτιωτικά πρόσφυσης (adhesion promoters) και τον διαλύτη. Τα βελτιωτικά πρόσφυσης έχουν ως στόχο την αύξηση της πρόσφυσης του

φωτοευαίσθητου υλικού με το υπόστρωμα. Ο διαλύτης επιτρέπει την ρευστοποίηση της ρητίνης, έτσι ώστε να μπορεί να επιστρωθεί πάνω σε ένα δισκίο ως ένα λεπτό υμένιο (π.χ. μέσω περιστροφής). Τα υλικά αρνητικού τόνου περιέχουν και ένα συστατικό για τη δημιουργία σταυροδεσμών (crosslinker component). Αυτό το συστατικό μπορεί να προσδεθεί στο πολυμερές κατά τη διάρκεια της θέρμανσης μετά την έκθεση, μέσω καταλυτικής αντίδρασης με το οξύ, με αποτέλεσμα τη μείωση της τοπικής διαλυτότητας στις εκτιθέμενες περιοχές.

Τα φωτοευαίσθητα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μικροδομών, είναι συνήθως κατασκευασμένα για έκθεση σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Από την εισαγωγή των συστημάτων έκθεσης φθοριούχου κρυπτού στα 248nm (KrF excimer laser exposure systems) το 1997, τα υλικά χημικής ενίσχυσης χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά στη βιομηχανία (Sensu, et al. 2005).

Η ταυτόχρονη βελτιστοποίηση των κύριων χαρακτηριστικών των ρητινών, όπως η οπτική διαπερατότητα, η ευαισθησία, η πρόσφυση και η μηχανική σταθερότητα, είναι μία δύσκολη διαδικασία, διότι η σχέση μεταξύ των συστατικών του φωτοευαίσθητου υλικού και της απόδοσής του είναι πολύπλοκη και όχι πλήρως κατανοητή.

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται τα στάδια της λιθογραφικής διαδικασίας, που έχουν σχέση με την επεξεργασία φωτοευαίσθητων ρητινών:

- Προετοιμασία του υποστρώματος
- Επίστρωση της ρητίνης
- Θέρμανση πριν από την έκθεση (Post Apply Bake, PAB)
- Έκθεση σε κατάλληλο μήκος κύματος
- Θέρμανση μετά την έκθεση (Post Exposure Bake, PEB)
- Εμφάνιση
- Θέρμανση μετά την εμφάνιση

## 2.2 Προετοιμασία του Υποστρώματος

Το πρώτο βήμα της διεργασίας περιλαμβάνει τον καθαρισμό της επιφάνειας του δισκίου. Οι συνήθεις μέθοδοι για την απομάκρυνση σωματιδίων από την επιφάνεια περιλαμβάνουν, μηχανικό τρίψιμο, νερό με υψηλή πίεση, ή φύσημα με άζωτο.

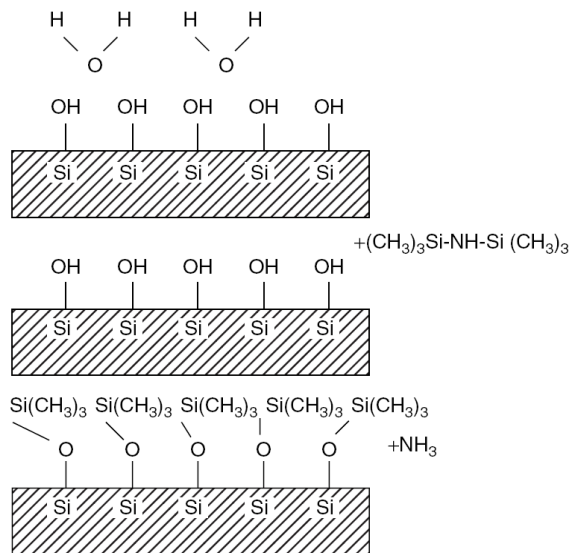
Έπειτα, για την αύξηση της πρόσφυσης του φωτοευαίσθητου υλικού, η επιφάνεια του δισκίου αφυδατώνεται και διεγείρεται χημικά, με την ένωση των μορίων νερού που βρίσκονται πάνω σε αυτή. Έτσι, η τελική επιφάνεια γίνεται υδρόφοβη, κάτι το οποίο είναι απαραίτητο για την καλή πρόσφυση του φωτοευαίσθητου υλικού.

Η ικανοποιητική πρόσφυση του φωτοευαίσθητου υλικού στην επιφάνεια του δισκίου είναι κρίσιμης σημασίας για την απόδοση της διαδικασίας. Αποκόλληση του υλικού από το δισκίο μπορεί να συμβεί τόσο κατά τη διάρκεια της λιθογραφικής διαδικασίας, όσο και κατά τη διάρκεια της εγχάραξης ή άλλων παρόμοιων διαδικασιών. Τα υλικά αρνητικού τόνου είναι λιγότερο επιρρεπή στην αποκόλληση, διότι η δημιουργία σταυροδεσμών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δικτύου πολυμερούς που «δένει» με το υπόστρωμα. Στα υλικά θετικού τόνου - ειδικά αυτά που βασίζονται σε φαινολικές ομάδες όπως η νεολάκα και το PHOST – συνήθως οι αλυσίδες τους είναι ασύνδετες και η επικόλληση βασίζεται κυρίως σε πιο αδύναμες φυσικές και χημικές δυνάμεις με το υπόστρωμα.



Επιφανειακές ανωμαλίες στο υπόστρωμα μπορούν επίσης να έχουν ως αποτέλεσμα την αποκόλληση του υμενίου.

Στις περισσότερες περιπτώσεις στρωμάτων οξειδίου του πυριτίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες μέθοδοι βελτίωσης της πρόσφυσης, είτε το οξείδιο έχει αναπτυχθεί θερμικά, είτε με εναπόθεση ή είναι φυσικό. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υλικό για τη βελτίωση της πρόσφυσης είναι το hexamethyldisilazane (HMDS). Υπάρχουν και άλλα παρόμοια υλικά, όπως το trimethylsilyldiethylamine (TMSDEA), τα οποία μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικά αλλά και λιγότερο ευσταθή, με αποτέλεσμα ο χρόνος ζωής τους να μειώνεται. Η μείωση της επιφανειακής τάσης συμβαίνει σε δύο στάδια, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1. Η εικόνα παρουσιάζει μια επιφάνεια οξειδίου του πυριτίου το οποίο έχει απορροφήσει νερό και ομάδες υδροξυλίου. Μια αρχική αντίδραση του νερού με το HMDS παράγει ένα αδρανές hexamethyldisiloxane και αμμωνία, με αποτέλεσμα την αφυδάτωση της επιφάνειας. Περαιτέρω αντίδραση με το HMDS έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ομάδων trimethylsilyl-substituted hydroxyl ή οξειδίων και ένα ασταθές trimethylsilylamine.



Εικόνα 2.1: Βελτίωση της πρόσφυσης με τη χρήση HMDS. Το υπόστρωμα αρχικά αφυδατώνεται αντιδρώντας με το βελτιωτικό. Περαιτέρω αντίδραση με θέρμανση οδηγεί σε μια υδρόφοβη επιφάνεια.

Η βελτίωση της πρόσφυσης με τη χρήση HMDS, TMSDEA ή παρόμοιων υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε υγρή είτε σε αέρια φάση. Σε κάθε περίπτωση είναι απαραίτητη η χρήση υψηλών θερμοκρασιών (~100 °C) για την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Οι επιφάνειες πρέπει να καθαριστούν πριν την εφαρμογή του υλικού, με τη χρήση πλάσματος, τη βύθιση σε αραιό διάλυμα HF ή με τη χρήση άλλων οξειδωτικών μεθόδων καθαρισμού. Η πρόσφυση του φωτοευαίσθητου υλικού σε νιτρίδιο του πυριτίου ή σε στρώματα οξειδίου τα οποία έχουν προέλθει με εναπόθεση, μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση πλάσματος. Τα βελτιωτικά υλικά είναι γενικότερα καλύτερο να εφαρμόζονται με μεθόδους σε αέρια φάση, σε φούρνους κενού. Η ομοιομορφία και η μειωμένη χρήση χημικών κάνει αυτές τις μεθόδους πιο ελκυστικές από τις υγρές.

### 2.3 Επίστρωση του φωτοευαίσθητου υλικού

Μετά την προετοιμασία της επιφάνειας του δισκίου, το φωτοευαίσθητο υλικό επιστρώνεται πάνω στο δισκίο. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος επίστρωσης είναι η επίστρωση μέσω περιστροφής. Άλλες μέθοδοι περιλαμβάνουν την επίστρωση με ψεκασμό (spray

coating) ή με βύθιση (dip coating). Κύριος στόχος αυτού το βήματος είναι η δημιουργία ενός υμενίου χωρίς ατέλειες, το οποίο είναι ομαλό και ομοιόμορφο σε όλη την έκταση του δισκίου. Οι κυριότερες ιδιότητες του φωτοευαίσθητου υλικού για αυτό το βήμα είναι η επιφανειακή τάση και το ιξώδες, τα οποία εξαρτώνται από τη συγκέντρωση και τον τύπο του διαλύτη. Οι κρισιμότερες παράμετροι της διεργασίας είναι, η ποσότητα του φωτοευαίσθητου υλικού που επιστρώνεται, η θερμοκρασία, η ροή του αέρα πάνω από το δισκίο καθώς και η ταχύτητα και ο χρόνος περιστροφής.

### 2.3.1 Τεχνικές επίστρωσης με περιστροφή

Για την επίστρωση με περιστροφή, αρχικά η ρητίνη κατανέμεται πάνω στο δισκίο, και έπειτα επιταχύνεται μέχρι τη τελική ταχύτητα περιστροφής, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός υμενίου με το επιθυμητό πάχος. Έχουν προταθεί διάφορες παραλλαγές της ίδιας διαδικασίας, όπως η χρήση ενός αρχικού βήματος επίστρωσης μικρής διάρκειας και μεγάλης ταχύτητας ακολουθούμενου από ένα αργό στάδιο στεγνώματος (Lyons, et al. 1995). Οι διεργασίες επίστρωσης με περιστροφή βασίζονται στη δυναμική της φυγόκεντρου δύναμης και της εξάτμισης του διαλύτη για την κατανομή του φωτοευαίσθητου υλικού πάνω σε ένα δισκίο πυριτίου. Οι ιδιότητες ροής της ρητίνης επηρεάζουν της διαδικασία της επίστρωσης και πρέπει να ληφθούν υπόψη, για τη λήψη βέλτιστων αποτελεσμάτων (Bornside, et al. 1987). Καθώς η ρητίνη επιστρώνεται με περιστροφή, το πάχος του υμενίου μειώνεται ομοιόμορφα με ρυθμό που εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής ( $\omega$ ), το κινηματικό ιξώδες ( $\nu$ ), τη συγκέντρωση των στερεών ( $c$ ), το ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη ( $e$ ) και το αρχικό πάχος του υμενίου, μέσω της ακόλουθης εξίσωσης του ρυθμού:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{-2c\omega^2 h^3}{3\nu} \quad 2.1$$

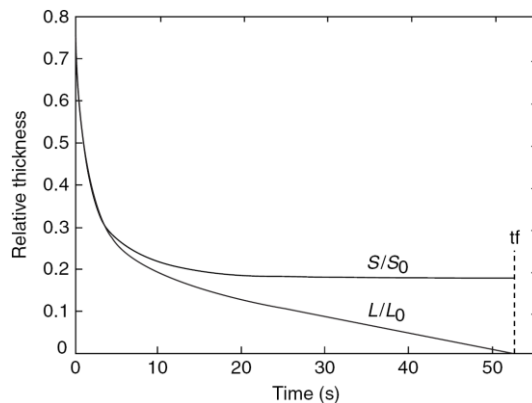
$$\frac{dL}{dt} = (1-c) \frac{2\omega^2 h^3}{3\nu} - e \quad 2.2$$

όπου  $dS/dt$  και  $dL/dt$  είναι ο ρυθμός αλλαγής της συγκέντρωσης των στερεών και του διαλύτη αντίστοιχα (Meyerhofer 1978). Ένα ενδεικτικό διάγραμμα, για αρχικό πάχος υμενίου 1  $\mu\text{m}$ , παρουσιάζεται στην εικόνα 2.2, όπου τόσο ο όγκος των στερεών, όσο και αυτός του διαλύτη, παρουσιάζονται συναρτήσει του χρόνου περιστροφής. Αρχικά οι αλλαγές στις συγκεντρώσεις είναι μικρές διότι κυριαρχεί η εξάπλωση του υλικού. Όταν το πάχος πέσει κάτω του 1/3 του αρχικού, κυριαρχεί η εξάτμιση του διαλύτη και η συγκέντρωση του στο υμένιο φτάνει στην τελική της τιμή.

Οι κύριες ιδιότητες του υλικού που επηρεάζουν ένα υμένιο το οποίο έχει προέλθει από περιστροφή, είναι το μοριακό βάρος του πολυμερούς, το ιξώδες του διαλύματος και το σημείο βρασμού του διαλύτη. Οι κυριότεροι παράγοντες της διεργασίας περιλαμβάνουν την ταχύτητα περιστροφής του δισκίου, την επιτάχυνση, τη θερμοκρασία και την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Το πάχος του υμενίου μπορεί να τροποποιηθεί μέχρι ενός ορίου, με τον έλεγχο της ταχύτητας περιστροφής του υποστρώματος, και είναι αντιστρόφως ανάλογο της τετραγωνικής ρίζα της ταχύτητας περιστροφής ( $\omega$ ):

$$\text{Thickness} \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}}$$

2.3



Εικόνα 2.2: Επίδραση του χρόνου περιστροφής κατά της διάρκεια της επίστρωσης, στον όγκο των στερεών (S) και του διαλύτη (L), ανά μονάδα επιφάνειας, κανονικοποιημένες στις αρχικές τιμές. Όταν το πάχος του υλικού πέσει κάτω από το 1/3 του αρχικού πάχους, κυρίαρχο στάδιο είναι η εξάτμιση του διαλύτη και η συγκέντρωση του στο υμένιο φτάνει την τελική της τιμή. (Meyerhofer 1978)

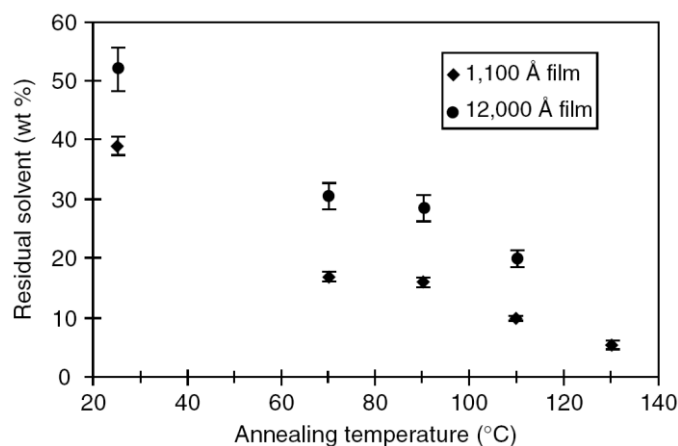
Ένα συγκεκριμένο διάλυμα ρητίνης είναι σε θέση να επιστρωθεί σε ένα συγκεκριμένο εύρος πάχους. Για την επίτευξη υμενίων με πάχος εκτός της περιοχής αυτής απαιτείται αλλαγή στο ιξώδες της ρητίνης, διότι η επίστρωση σε εξαιρετικά χαμηλές ή υψηλές ταχύτητες έχει ως αποτέλεσμα την ανομοιομορφία του παραγόμενου υμενίου. Σε εξαιρετικά υψηλές ταχύτητες, οι μηχανικές διαταραχές και ο στροβιλισμός του αέρα πάνω από το δισκίο, έχουν ως αποτέλεσμα την ανομοιομορφία σε όλο το υμένιο. Στις χαμηλές ταχύτητες, η απώλεια διαλύτη από τη ρητίνη καθώς απλώνεται πάνω στο υπόστρωμα, έχει ως αποτέλεσμα την δυναμική αλλαγή του ιξώδους της ρητίνης το οποίο οδηγεί σε ανομοιομορφία. Το βέλτιστο εύρος ταχυτήτων περιστροφής εξαρτάται από το μέγεθος του δισκίου. Δισκία διαμέτρου μέχρι 150 mm μπορούν να επιστρωθούν με ταχύτητα 4000 – 5000 rpm. Μεγαλύτερα δισκία απαιτούν χαμηλότερες ταχύτητες.

Κατά τη διάρκεια της επίστρωσης με περιστροφή, μπορεί να παγιδευτεί μέσα στο στρώμα της ρητίνης μία μεγάλη ποσότητα ελεύθερου όγκου. Η ογκομετρική διαστολή εντείνει την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και δρα παρόμοια με την προσθήκη πλαστικοποιητών (plasticizers). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) της ρητίνης μειώνεται και οι ιδιότητες διάλυσης των ρητινών νεολάβας και PHOST μπορούν να αυξηθούν (Pain, et al. 1996). Ο ελεύθερος όγκος που προκύπτει από την επίστρωση έχει δείξει ότι επηρεάζει και την διάχυση του οξέος.

### 2.3.2 Συνεισφορά του διαλύτη στις ιδιότητες του υμενίου

Ο εναπομείναντας διαλύτης μπορεί να δράσει ως πλαστικοποιητής και μπορεί να μειώσει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) της ρητίνης. Η περιεκτικότητα της ρητίνης σε διαλύτη, για δεδομένο διαλύτη, έχει αποδειχθεί ότι είναι ανάλογη του πάχους του υμενίου. Στην εικόνα 2.3 παρουσιάζεται ο εναπομείναντας διαλύτης σε υμένια PHOST επιστρωμένα σε πάχη 12000 Å και 1100 Å. Μόνο σε θερμοκρασίες κοντά στο  $T_g$  της ρητίνης, η περιεκτικότητα σε διαλύτη του υμενίου των 1100 Å προσεγγίζει αυτή του παχύτερου υμενίου. Ο πίνακας 2.1 παρουσιάζει τους συντελεστές διάχυσης του διαλύτη PGMEA σε υμένια PHOST με τα ίδια πάχη, οι οποίοι έχουν προέλθει από ανάλυση της διάχυσης κατά της διάρκεια θέρμανσης 2 ωρών. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε διαλύτη οδηγεί σε μεγαλύτερους ρυθμούς διάλυσης και αυξημένα επίπεδα διάχυσης. Συγκρίνοντας διάφορα

συστήματα διαλυτών για ρητίνες, είναι φυσικό να περιμένει κανείς ότι οι διαλύτες με χαμηλό σημείο βρασμού ( $T_b$ ) θα έχουν ως αποτέλεσμα μικρότερη περιεκτικότητα στο τελικό υμένιο, σε αντίθεση με τους διαλύτες υψηλότερου σημείου βρασμού. Έχει όμως αποδειχθεί το αντίθετο (Beauchemin, et al. 1994). Για παράδειγμα, η PGMEA έχει σημείο βρασμού τους 146 °C και ρυθμό εξάτμισης 0.34 (σχετικό ως προς το n-butyl acetate). Η ethyl lactate έχει υψηλότερο σημείο βρασμού τους 154°C και ρυθμό εξάτμισης ίσο με 0.29. Παρά το χαμηλότερο σημείο βρασμού, η PGMEA είναι πιο πιθανό να παραμείνει μέσα στο υμένιο. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία ενός φλοιού λόγω απότομης απώλειας του διαλύτη κατά την επιστροφή με περιστροφή (Salamy, et al. 1989).



Εικόνα 2.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στον εναπομείναντα διαλύτη (PGMEA) για υμένια 1100 Å και 12000 Å, προερχόμενα από περιστροφή, για θέρμανση 1300 min. (Frank, et al. 1996)

Το ιξώδες της ρητίνης στην επιφάνεια αυξάνει πιο γρήγορα στην περίπτωση της PGMEA όσο εξατμίζεται ο διαλύτης, το οποίο οδηγεί σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα διαλύτη σε όλη την έκταση του υμενίου. Εάν ένα υμένιο ρητίνης θερμανθεί σε θερμοκρασίες κάτω του  $T_g$  της κυρίως μάζας (bulk), η αύξηση της πυκνότητας επιτρέπεται μόνο στην πάνω επιφάνεια του υμενίου και εμποδίζεται στην υπόλοιπη μάζα. Ο παγιδευμένος διαλύτης οδηγεί σε αύξηση του φαινομένου της επιφανειακής αναστολής (surface induction effect), το οποίο μπορεί να μειωθεί μόνο αν η ρητίνη θερμανθεί πάνω από το  $T_g$  της.

Θερμοκρασία (°C)	Συντελεστές διάχυσης ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	
	0.11 $\mu\text{m}$	1.2 $\mu\text{m}$
70	$4.2 \cdot 10^{-14}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$
90	$9.4 \cdot 10^{-14}$	$4.4 \cdot 10^{-12}$
110	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$

Πίνακας 2.1: Συντελεστές διάχυσης της PGMEA σε υμένια PHS για 2 ώρες θέρμανσης

## 2.4 Θέρμανση της ρητίνης – Θέρμανση πριν την έκθεση

### 2.4.1 Οι στόχοι της θέρμανσης της ρητίνης

Κατά τη διάρκεια των θερμικών βημάτων τροποποιείται η χημική ή/και η φυσική σύσταση της ρητίνης διαμέσου των ακόλουθων διεργασιών:

- Ομογενοποίηση του υμενίου
- Μείωση των τάσεων
- Επιπεδοποίηση
- Μείωση των στάσιμων κυμάτων

- Δημιουργία σταυροδεσμών και οξείδωση του πολυμερούς
- Καταλυτικές αντιδράσεις οξέων
- Αλληλεπίδραση του ευαισθητοποιητή με το πολυμερές

Οι πολυμερικές ρητίνες είναι από τη φύση τους θερμοπλαστικές, είναι περισσότερο άμορφες παρά κρυσταλλικές, και έχουν μια θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης στην περιοχή 70 °C – 180 °C. Θέρμανση της ρητίνης κοντά στο  $T_g$  έχει ως αποτέλεσμα τη συμπεριφορά του υλικού σαν υγρό. Σε αυτή τη φάση, οι τάσεις ενός επιστρωμένου υμενίου μπορούν να μειωθούν και η διάχυση του διαλύτη, του ευαισθητοποιητή και των φωτοχημικά παραγόμενων προϊόντων αυξάνει. Σε μεγάλες θερμοκρασίες θέρμανσης όμως, μπορεί να συμβεί αποσύνθεση του ευαισθητοποιητή και του πολυμερούς. Για αυτό το λόγο η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας, του χρόνου καθώς και της μεθόδου θέρμανσης πρέπει να γίνει λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιότητες εξάτμισης και διάχυσης του διαλύτη, τη θερμοκρασία αποσύνθεσης του PAC και του PAG καθώς και τις ιδιότητες διάχυσης του παραγόμενου οξέος, για τις χημικά ενισχυόμενες ρητίνες.

#### 2.4.2 Επίδραση του διαλύτη και του $T_g$

Ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη ή το σημείο βρασμού του και ο εναπομείναντας διαλύτης στο υμένιο της ρητίνης συνδέονται με μία σχέση. Η εξαγωγή όμως μιας τέτοιας σχέσης είναι δύσκολη, διότι το υπόλοιπο του διαλύτη στο υμένιο εξαρτάται από το  $T_g$  της ρητίνης. Εάν η διαδικασία της θέρμανσης δεν μπορέσει να προσεγγίσει επαρκώς το  $T_g$  της ρητίνης, είναι δύσκολο να απομακρυνθούν μεγάλες ποσότητες διαλύτη (Fadda, et al. 1996). Για αυτό το λόγο, το  $T_g$  της ρητίνης παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του διαλύτη από το υμένιο. Η απομάκρυνση του διαλύτη συμβαίνει σε δύο στάδια: το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη διάχυση των μορίων του διαλύτη σε θερμοκρασίες κοντά στο  $T_g$  και τη συσσώρευση τους στην επιφάνεια του υμενίου. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει τη εξάτμιση αυτών των μορίων σε υψηλότερες θερμοκρασίες, εξαρτώμενες από τις ιδιότητες των δεσμών υδρογόνου.

Εάν η θερμοκρασία θέρμανσης δεν υπερβεί το  $T_g$  της κυρίως μάζας της ρητίνης, δεν αναμένεται καμία συρρίκνωση του υμενίου. Στην πραγματικότητα, θερμοκρασίες PAB 10°C – 20°C κάτω από το  $T_g$  της ρητίνης χρησιμοποιούνται συχνά με καλά αποτελέσματα. Ο λόγος είναι ότι το  $T_g$  ενός υμενίου ρητίνης δεν είναι το ίδιο με αυτό της κυρίως μάζας της, αλλά αρκετά μικρότερο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί μέσω του ελευθέρου όγκου της ρητίνης, ο οποίος ελαχιστοποιείται εάν οι θερμοκρασίες θέρμανσης πριν την έκθεση που χρησιμοποιούνται υπερβούν το  $T_g$  της κυρίως μάζας της ρητίνης. Εάν η ρητίνη θερμανθεί σε θερμοκρασίες μικρότερες κατά 5 °C – 10 °C κάτω από το  $T_g$  του υμενίου, δεν είναι δυνατή η ελάττωση του ελευθέρου όγκου (Paniez, et al. 1994).

Η επιλογή της ιδανικής θερμοκρασίας PAB δεν είναι εύκολη. Μια υψηλή θερμοκρασία PAB είναι επιθυμητή, έτσι ώστε το  $T_g$  του υμενίου να προσεγγίσει αυτό της κυρίως μάζας της ρητίνης, για καλύτερη θερμική απόδοση. Από την άλλη πλευρά, μια χαμηλή θερμοκρασία PAB έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διάχυσης του οξέος κατά τη θέρμανση μετά την έκθεση και τη μείωση των στάσιμων κυμάτων. Για να είναι δυνατή η χρήση μιας χαμηλής θερμοκρασίας PAB, πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια υψηλή

θερμοκρασία θέρμανσης μετά την έκθεση, για την επίτευξη ικανής θερμικής απόδοσης και αντίστασης στο πλάσμα.

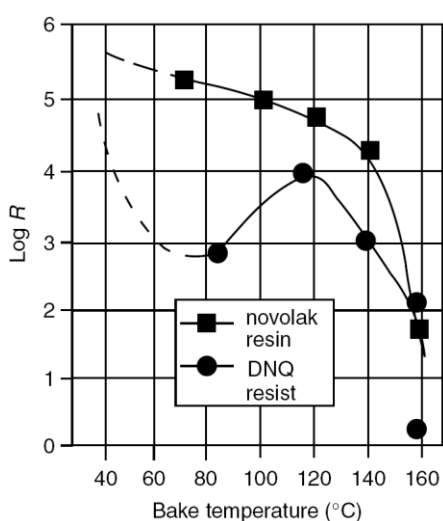
### 2.4.3 Θέρμανση πριν την έκθεση

Μετά την επίστρωση της φωτοευαίσθητου υλικού στο δισκίο, ακολουθεί θέρμανση που ως κύριο στόχο έχει την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του διαλύτη που έχει απομείνει, από το υμένιο. Το βήμα αυτό ονομάζεται και θέρμανση μετά την επίστρωση, και έχει ως αποτέλεσμα την συρρίκνωση του υμενίου, την αύξηση της μηχανικής σταθερότητάς του και την αύξηση της πρόσφυσης με το υπόστρωμα (Paniez, et al. 1992). Τα μεγάλα επίπεδα περιεκτικότητας σε διαλύτη επιτρέπουν μεγάλους ρυθμούς διάλυσης του υμενίου ασχέτως του ποσοστού αποπροστασίας του πολυμερούς, τους σταυροδεσμούς, την ύπαρξη αναστολέα, κτλ. Ιδανικά, η περιεκτικότητα του διαλύτη στο υμένιο πρέπει να είναι μερικά εκατοστά της αρχικής περιεκτικότητας στο διάλυμα.

Πριν από την επίστρωση, το διάλυμα του φωτοευαίσθητου υλικού έχει μία περιεκτικότητα σε διαλύτη περίπου 65 – 85%. Με την επίστρωση, η περιεκτικότητα σε διαλύτη μειώνεται στο 10% – 20% και το υμένιο μπορεί ακόμα να θεωρείται σε «υγρή» κατάσταση. Εάν η έκθεση και η επεξεργασία γινόντουσαν σε αυτό το σημείο θα παρουσιάζονταν πολλά προβλήματα. Σε τόσο μεγάλα επίπεδα περιεκτικότητας σε διαλύτη, το υμένιο είναι κολλώδες και επιρρεπές σε μόλυνση από σωματίδια, τα οποία μπορούν να μεταφερθούν στα επόμενα στάδια της διεργασίας. Επίσης, οι τάσεις που παρουσιάζονται από την επίστρωση μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα πρόσφυσης με το υπόστρωμα. Το πιο σημαντικό πρόβλημα από την παράλειψη της θέρμανσης πριν την έκθεση, είναι η αδυναμία διαχωρισμού των εκτιθέμενων από τις ανέκθετες περιοχές του υμενίου κατά τη διάλυση. Η θέρμανση πριν την έκθεση έχει ως αποτέλεσμα μία περαιτέρω μείωση της περιεκτικότητας του υμενίου σε διαλύτη, σε επίπεδα περίπου 5% (Tollkóhn 2006) και εξαρτάται από παράγοντες όπως η ωσμωτική πίεση του διαλύτη, τη φύση των αλληλεπιδράσεων των μορίων του με τις πολυμερικές αλυσίδες του φωτοευαίσθητου υλικού, καθώς και από το χρόνο και τη θερμοκρασία θέρμανσης.

Για την κατανόηση της επίδρασης του βήματος αυτού στις ιδιότητες εμφάνισης του φωτοευαίσθητου υλικού, ας δούμε ένα παράδειγμα μίας συμβατικής ρητίνης DNQ / νεολάκας. Για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του εναπομείναντος διαλύτη από το υμένιο, είναι απαραίτητη η χρήση θερμοκρασιών κοντά στο σημείο βρασμού του διαλύτη (το οποίο είναι της τάξης των 140 °C για τους κοινούς διαλύτες). Σε αυτή τη θερμοκρασία όμως υπάρχει περίπτωση να συμβεί αποσύνθεση του ευαισθητοποιητή της ρητίνης, διότι (π.χ.) η θερμοκρασία αποσύνθεσης του DNQ είναι της τάξης των 100 °C – 120 °C. Στις περιπτώσεις των ρητινών DNQ / νεολάκας, ένα μικρό ποσοστό εναπομείναντος διαλύτη μπορεί να είναι επιθυμητό για να διευκολύνει την αλλαγή διαλυτότητας. Για αυτό το λόγο δεν επιχειρείται πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη κατά τη θέρμανση πριν την έκθεση. Αντίθετα, ο στόχος είναι η απομάκρυνση ικανής ποσότητας διαλύτη για την επίτευξη των βέλτιστων συνθηκών έκθεσης και διάλυσης. Στην εικόνα 2.4 παρουσιάζεται ο ρυθμός εμφάνισης, συναρτήσει της θερμοκρασίας θέρμανσης πριν την έκθεση, για μια ρητίνη DNQ / νεολάκας. Παρατηρούνται τέσσερις ζώνες:

1. Μία περιοχή χωρίς θέρμανση, όπου το ποσοστό του διαλύτη είναι υψηλό με αποτέλεσμα ο ρυθμός εμφάνισης να είναι υψηλός
2. Μία περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας (έως 80 °C), όπου ο ρυθμός εμφάνισης μειώνεται λόγω μείωσης της περιεκτικότητας σε διαλύτη
3. Μία περιοχή ενδιάμεσων θερμοκρασιών (80 °C – 110 °C) όπου το DNQ μετατρέπεται θερμικά σε ICA (Indene Carboxylic Acid) το οποίο έχει ως αποτέλεσμα αύξηση του ρυθμού εμφάνισης και
4. Μία περιοχή υψηλών θερμοκρασιών (μεγαλύτερων από 120 °C) που συμβαίνει συμπύκνωση του υμενίου, αποσύνθεση του DNQ και απομάκρυνση του νερού, τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της παρεμπόδισης αντί της επιτάχυνσης. Σε αυτές τις θερμοκρασίες ξεκινάει επίσης και η οξείδωση της νεολάκας καθώς και η δημιουργία σταυροδεσμών (Koshiba, et al. 1988).



Εικόνα 2.4: Επίδραση της θερμοκρασίας θέρμανσης πριν την έκθεση στο ρυθμό εμφάνισης (Å/sec) για μια ρητίνη νεολάκας και μια ρητίνη DNQ / νεολάκας. Ο χρόνος θέρμανσης είναι 30min και ο διαλύτης είναι 0.25N KOH. (Koshiba, et al. 1988)

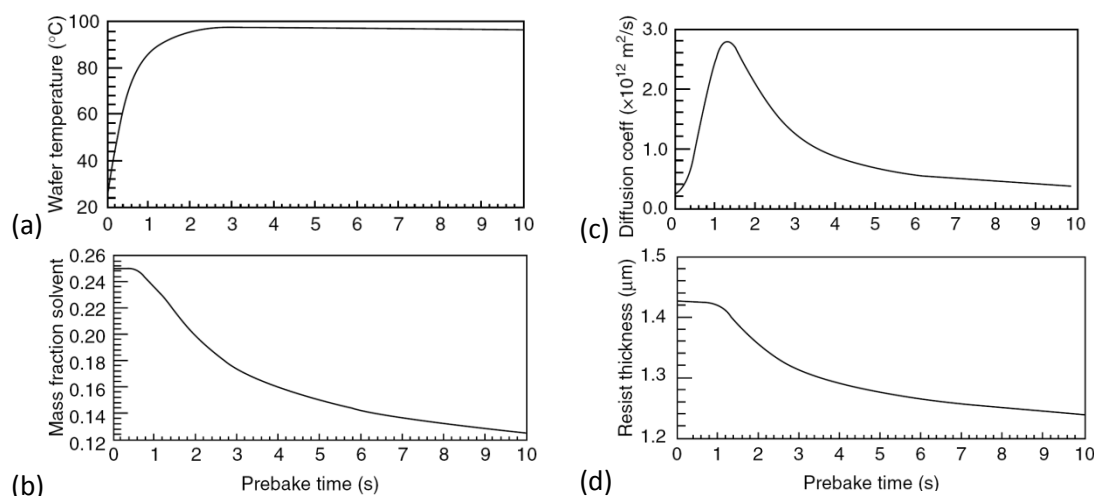
Δεδομένου ότι το PAB για μια ρητίνη DNQ / νεολάκας είναι απαραίτητο, για να έρθει η ρητίνη σε μια κατάσταση κατάλληλη για τη μετέπειτα έκθεση και εμφάνιση, ο έλεγχος της θερμοκρασίας στο  $\pm 1$  °C είναι γενικά ικανός να εξασφαλίσει καλά λιθογραφικά αποτελέσματα. Ωστόσο δεν ισχύει το ίδιο για τις ρητίνες χημικής ενίσχυσης που είναι βασισμένες στο PHS. Λόγω της διάχυσης του οξέος, τόσο στις ρητίνες θετικού τόνου όσο και στις ρητίνες αρνητικού τόνου, η οποία αποτελεί κύριο βήμα κατά τη διεργασία τέτοιων ρητινών, ο έλεγχος της πυκνότητας και της σύστασης του πολυμερούς είναι κρίσιμης σημασίας. Οι συνθήκες PAB διαφέρουν μεταξύ των ρητινών χημικής ενίσχυσης υψηλής και χαμηλής ενέργειας ενεργοποίησης, βάσει της δυνατότητας αντίδρασης της ρητίνης και της αποπροστασίας που προέρχεται από το παραγόμενο οξύ. Οι πιο συνηθισμένες ρητίνες χημικής ενίσχυσης θετικού τόνου έχουν μέτρια ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_a$ ). Η χρήση ρητινών χαμηλής αντιδραστικότητας (υψηλή  $E_a$ ) καθιστά δυνατή τη θέρμανση σε θερμοκρασίες πάνω από το  $T_g$  του πολυμερούς ( $\sim 150$  °C), οι οποίες επιτρέπουν τη μέγιστη συμπύκνωση και τη μείωση της διάχυσης των μολυσματικών βάσεων που εξουδετερώνουν το οξύ. Η χρήση τέτοιων ρητινών έχει επιπτώσεις και στη διάχυση του οξέος, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη αύξηση της διακριτικής ικανότητας (Ito, et al. 1995).

#### 2.4.4 Μέθοδοι θέρμανσης της ρητίνης

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος θέρμανσης των ρητινών, κατά την κατασκευή ΟΚ, περιλαμβάνει θέρμανση σε θερμαινόμενη πλάκα (hot plate), η οποία βρίσκεται πάνω στη υπόλοιπη γραμμή παραγωγής. Η θέρμανση αυτή γίνεται συνήθως σε θερμοκρασίες μεταξύ 70° C έως 100° C για χρόνους μεταξύ 25 έως 60 sec (Van Zant 2004).

Εναλλακτικά, η θέρμανση μπορεί να γίνει σε φούρνο, και συνήθως χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις πολλών δισκίων (batch mode). Τα κυριότερα προβλήματα της θέρμανσης σε φούρνο, κατά την εφαρμογή της στα σημερινά συστήματα διεργασιών των ρητινών, είναι η μεταφορά των δισκίων προς και από το φούρνο, η χαμηλή ανάκαμψη και η φτωχή κυκλοφορία του αέρα μέσα στο φούρνο. Άλλες μέθοδοι θέρμανσης περιλαμβάνουν τη θέρμανση με μικροκύματα και τη χρήση υπέρυθρων ακτινών, αλλά η εφαρμογή τους είναι περιορισμένη λόγω προβλημάτων ασυμβατότητας του υποστρώματος και του ελέγχου της διεργασίας.

Τόσο ο έλεγχος της θερμοκρασίας όσο και της ομοιομορφίας στη θέρμανση είναι σημαντικοί παράγοντες στις διεργασίες θέρμανσης, ειδικά όταν πρόκειται για ρητίνες χημικής ενίσχυσης. Για την επίτευξη της ομοιομορφίας στη θέρμανση, πρέπει να ληφθεί υπόψη ο μηχανισμός θέρμανσης της πλάκας υπό κενό, συμπεριλαμβανομένων της ομοιόμορφης κατανομής της θερμοκρασίας, της κυκλοφορίας του αέρα και του χρόνου θέρμανσης.



Εικόνα 2.5: Οι μηχανισμοί που λαμβάνουν μέρος στα πρώτα 10sec της θέρμανσης σε πλάκα. (a) Αύξηση της θερμοκρασίας του δισκίου, (b) απώλεια διαλύτη, (c) μεταβολή της διαχυτικότητας, (d) τυπική απώλεια πάχους της ρητίνης (Mack, et al. 1994)

Στην εικόνα 2.5 παρουσιάζονται οι μηχανισμοί που λαμβάνουν μέρος στα πρώτα 10sec της θέρμανσης σε πλάκα υπό κενό (Mack, et al. 1994). Στην εικόνα 2.5a φαίνεται ότι η θερμοκρασία του δισκίου αυξάνει με απότομο ρυθμό στα πρώτα δευτερόλεπτα της θέρμανσης και σταματάει περίπου στα 3sec. Η εικόνα 2.5b παρουσιάζει την απώλεια διαλύτη σε αυτά τα πρώτα δευτερόλεπτα, η οποία όμως συνεχίζει και πέρα από τον χρόνο που παρουσιάζεται στο διάγραμμα. Στην εικόνα 2.5c παρουσιάζεται η επίδραση της θέρμανσης στο συντελεστή διάχυσης, ο οποίος αυξάνει κατά τα πρώτα δευτερόλεπτα της θέρμανσης και μετά μειώνεται. Τέλος, η εικόνα 2.5d δείχνει μια τυπική αλλαγή στο πάχος της ρητίνης κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, το οποίο μειώνεται όσο η πυκνότητα της



ρητίνης αυξάνει. Να σημειώσουμε ότι τα διαγράμματα αυτά έχουν προέλθει από προσομοίωση της θέρμανσης πριν την έκθεση μίας συμβατικής ρητίνης, στους 100 °C.

## 2.5 Έκθεση

Το βήμα της έκθεσης έχει στόχο τη μεταφορά ενός ειδώλου από μία μάσκα (συνήθως μία διαφανής γυάλινη πλάκα με απορροφητικά υλικά χαμηλής εκπομπής, όπως μολυβδαίνιο - πυρίτιο ή χρώμιο) στο φωτοευαίσθητο υλικό. Τα σύγχρονα συστήματα έκθεσης είναι συστήματα προβολής βήματος – σάρωσης (step-and-scan projection systems) και χρησιμοποιούν πηγές φωτός από φθοριούχο αργό (ArF) (argon fluoride excimer laser light sources) για την εκπομπή μονοχρωματικού φωτός στα 193nm. Ένα σύστημα αποτύπωσης του ειδώλου στο υμένιο (imaging system) έχει παρουσιαστεί στην εικόνα 1.8, και αποτελείται από ένα σύστημα φωτισμού (πηγή φωτός) και ένα σύστημα προβολής (σύστημα φακών προβολής, άνοιγμα (aperture stop)). Το σύστημα φωτισμού έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να εγγυάται την ομοιόμορφη έκθεση της μάσκας. Το σύστημα προβολής μεταφέρει το σχέδιο της μάσκας στο επίπεδο του ειδώλου, πάνω ή κοντά στην επιφάνεια του δισκίου.

Η προβολή του ειδώλου της μάσκας πάνω στο υμένιο προκαλεί τη επιλεκτική αλλαγή της διαλυτότητας, κατά την εμφάνιση, του φωτοευαίσθητου υλικού στις περιοχές που εκτίθενται, αφήνοντας τις σκιασμένες περιοχές ανέπαφες. Συνήθως το σχέδιο της μάσκας μεταφέρεται στο υμένιο σε διαστάσεις τέσσερις έως πέντε φορές μικρότερο. Η επιφάνεια του δισκίου εκτίθεται σε μία σειρά βημάτων (διαδικασία βήματος – σάρωσης), διότι μία μόνο προβολή του σχεδίου της μάσκας πάνω στο υμένιο καλύπτει μία μικρή περιοχή της επιφάνειας του δισκίου.

Η τελική κατανομή της έντασης του φωτός στο υμένιο εξαρτάται από τις συνθήκες φωτισμού καθώς και από το δείκτη διάθλασης και τους συντελεστές απορρόφησης του φωτοευαίσθητου υλικού. Επίσης, οι οπτικές ιδιότητες του υποστρώματος επηρεάζουν την κατανομή αυτή. Το προσπίπτον φως παρεμβάλλεται με το ανακλώμενο φως, από τη διεπιφάνεια υμενίου – υποστρώματος, και μπορεί να δημιουργήσει στάσιμα κύματα μέσα στο υμένιο και ως εκ τούτου διακυμάνσεις της διαλυτότητας του φωτοευαίσθητου υλικού κατά τον άξονα  $z$  του υμενίου. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για τη μείωση των στάσιμων κυμάτων. Οι δύο πιο διαδεδομένοι, περιλαμβάνουν τη χρήση ενός επιπρόσθετου αντανακλαστικού στρώματος (Anti-Reflective Coating, ARC) μεταξύ του υμενίου του φωτοευαίσθητου υλικού και του υποστρώματος, καθώς και την αλλαγή της διεύθυνσης του εκπεμπόμενου φωτός από την κάθετη διεύθυνση (off-axis illumination).

### 2.5.1 Απαιτήσεις της έκθεσης

Η έκθεση ενός φωτοευαίσθητου υλικού περιλαμβάνει την απορρόφηση ακτινοβολίας και τη φωτοχημική αλλαγή του, με αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων διάλυσης του υλικού. Τα χαρακτηριστικά της απορρόφησης της ρητίνης επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την διακριτική ικανότητα και τις δυνατότητες της συνολικής λιθογραφικής διεργασίας. Οι ρητίνες που βασίζονται μόνο σε μία εκθετική μείωση της ακτινοβολίας με το βάθος (π.χ.

χωρίς κάποιο μηχανισμό photobleaching ή χημικής ενίσχυσης) εμφανίζουν μία μέγιστη επιτρεπόμενη αντίθεση, πλευρική γωνία (sidewall angle) και διακριτική ικανότητα.

Εάν ένα υμένιο ρητίνης έχει πάχος  $t$  και  $dt$  είναι το πάχος του κατώτερου τμήματος του υμενίου (δηλαδή στη διεπιφάνεια με το υπόστρωμα), η ένταση που μεταδίδεται μέσα από το υπερκείμενο υμένιο στο  $dt$  προσδιορίζεται από το νόμο του Beer:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon mt} \quad 2.4$$

όπου  $\varepsilon$  είναι ο μοριακός συντελεστής εξάλειψης (molecular extinction coefficient) του φωτοευαίσθητου συστατικού και  $m$  η μοριακή του συγκέντρωση. Η πυκνότητα ενέργειας που απορροφάται από τη βάση της ρητίνης είναι:

$$E = I_0 e^{-\varepsilon mt} \frac{1 - e^{-\varepsilon m dt}}{dt} \quad 2.5$$

Αν θεωρηθεί ότι το  $dt$  είναι αρκετά μικρό τότε,  $\exp(-\varepsilon m dt) \approx 1 - \varepsilon m dt$ , και η 2.5 γίνεται:

$$E = I_0 \varepsilon m e^{-\varepsilon mt} \quad 2.6$$

Η σχέση 2.6 γίνεται μέγιστη όταν  $\varepsilon mt = 1$ . Μετατροπή σε απορρόφηση οδηγεί στη σχέση:

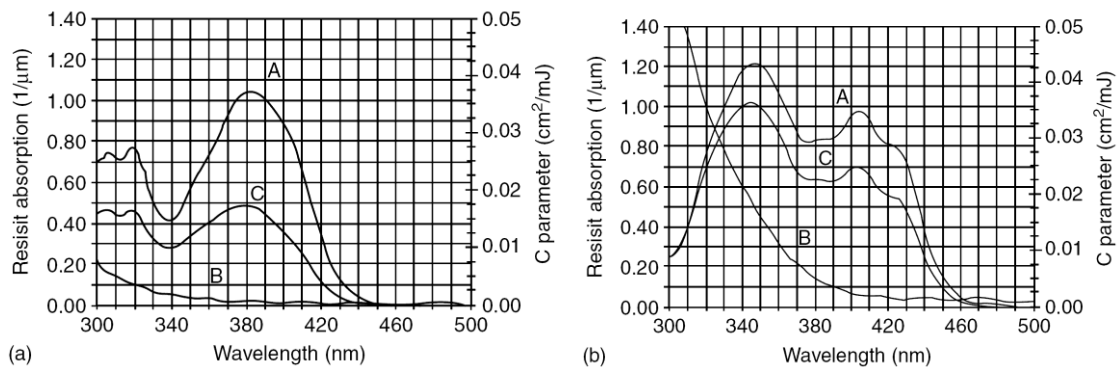
$$\text{Absorbance} = \log_{10} e \varepsilon mt = 0.434 \quad 2.7$$

Η σχέση 2.7 είναι η βέλτιστη απορρόφηση για ένα υμένιο ρητίνης, ανεξαρτήτως πάχους. Με άλλα λόγια, είναι επιθυμητή υψηλή απορρόφηση για τα λεπτά υμένια, και χαμηλότερη στα παχύτερα. Τα φωτοευαίσθητα υλικά τα οποία χρησιμοποιούν photobleaching ή χημική ενίσχυση, εισάγουν μηχανισμούς που επιτρέπουν απόκλιση από αυτούς τους περιορισμούς. Για παράδειγμα, η απορρόφηση ενός φωτοευαίσθητοποιητή (PAG) μπορεί να είναι σχετικά χαμηλή λόγω της μεγάλης κβαντικής απόδοσης (quantum yield) των καταλυτικών αντιδράσεων. Οι ρητίνες που χρησιμοποιούν photobleaching (π.χ. DNQ / νεολάκας) παρουσιάζουν δυναμικά μεταβαλλόμενη απορρόφηση και απαιτείται διαφορετική θεώρηση της απορρόφησης.

Η δυναμική αλλαγή των ιδιοτήτων απορρόφησης των ρητινών DNQ / νεολάκας οφείλεται στην παραγωγή ενός πιο διάφανου προϊόντος κατά την έκθεση. Αυτό το φαινόμενο (bleaching) μπορεί να περιγραφεί από τις παραμέτρους του Dill, A, B και C (Dill 1975). Η παράμετρος A περιγράφει την απορρόφηση που είναι συνδεδεμένη με την έκθεση (exposure-dependent absorption), η παράμετρος B περιγράφει την απορρόφηση ανεξαρτήτως έκθεσης (exposure-independent absorption), και η παράμετρος C περιγράφει το ρυθμό αλλαγής της απορρόφησης που σχετίζεται άμεσα με τη ευαισθησία του υλικού (βλ. κεφάλαιο 3 για μία πιο λεπτομερή περιγραφή του χαρακτηρισμού των παραμέτρων).

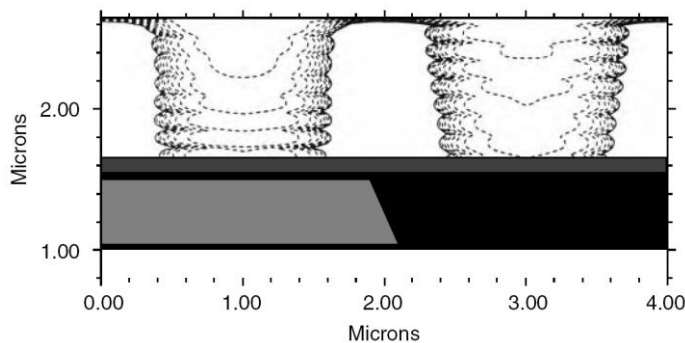
Γενικά είναι επιθυμητό ο συντελεστής B να είναι μικρός για την επίτευξη της μέγιστης αποδοτικότητας της έκθεσης στη βάση του υμενίου. Έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι για την ελαχιστοποίηση της παραμέτρου B για τις περιπτώσεις ρητινών DNQ / νεολάκας, π.χ. πρόσδεση του ευαίσθητοποιητή στη νεολάκα (Dammel 1993). Η παράμετρος C είναι επιθυμητό να είναι και αυτή μεγάλη για την επίτευξη της μέγιστης ευαισθησίας. Η εικόνα 2.6 παρουσιάζει τα φάσματα απορρόφησης δύο ρητινών DNQ / νεολάκας. Βάσει των

ιδιοτήτων απορρόφησης αυτών των δύο ρητίνων, αναμένεται ότι το υλικό με το μικρότερο B και τα μεγαλύτερα A και C θα είναι καλύτερο (σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος) ως προς την ευαισθησία, την πλευρική γωνία και την αντίθεση.



**Εικόνα 2.6:** Καμπύλες απορρόφησης για δύο ρητίνες DNQ / νεολάκας (παράμετροι A,B, C του Dill). Η ρητίνη (a) παρουσιάζει χαμηλότερη υπολειπόμενη απορρόφηση (παράμετρος B) στα 365nm ενώ η ρητίνη (b) έχει μεγαλύτερη απορρόφηση λόγω bleaching και μεγαλύτερη ταχύτητα (παράμετροι A και C) στα 436nm. (Prolith/2 V.5.0 1997).

Ένας άλλος τρόπος βελτίωσης των χαρακτηριστικών απορρόφησης ενός φωτοευαίσθητου υλικού είναι η χημική ενίσχυση. Λόγω της μεγάλης κβαντικής αποδοτικότητας, η οποία μπορεί να είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή που μπορεί να επιτευχθεί στα υλικά που παθαίνουν άμεση φωτοχημική αλλαγή, μόνο μία μικρή ποσότητα φωτονίων είναι απαραίτητη να απορροφηθεί. Αυτό μπορεί να ποσοτικοποιηθεί σε όρους των παραμέτρων A και B, οι οποίες μπορεί να είναι της τάξης των  $0.3\mu\text{m}^{-1}$  σε σύγκριση με τα επίπεδα που συναντώνται στα υλικά i-line και είναι της τάξης των  $0.9\mu\text{m}^{-1}$ . Το μειονέκτημα αυτής της μεγάλης διαφάνειας των ρητίνων χημικής ενίσχυσης είναι η αυξημένη πιθανότητα ανάκλασης από το υπόστρωμα, η οποία μπορεί να μειώσει την απόδοση. Τα αποτελέσματα γίνονται εμφανή ως απόκλιση του πλάτους της γραμμής (linewidth variation) και ως στάσιμα κύματα στα πλευρικά τοιχώματα. Η εικόνα 2.7 δείχνει τα στάσιμα κύματα που προκύπτουν από την συμβολή της προσπίπτουσας και ανακλώμενης ακτινοβολίας μέσα σε ένα υμένιο ρητίνης. Η μείωση αυτών των στάσιμων κυμάτων είναι απαραίτητη για τον έλεγχο του CD. Οι συνήθεις μέθοδοι μείωσης των στάσιμων κυμάτων περιλαμβάνουν τη χρήση πρόσθετων, στις περιπτώσεις συμβατικών ρητίνων DNQ / νεολάκας, και τη χρήση ενός αντιανακλαστικού στρώματος μεταξύ του υμενίου της ρητίνης και του υποστρώματος.



**Εικόνα 2.7:** Στάσιμα κύματα που προκύπτουν λόγω συμβολής της προσπίπτουσας και ανακλώμενης ακτινοβολίας, μέσα σε ένα υμένιο ρητίνης. Η φάση και το εύρος των στάσιμων κυμάτων εξαρτάται από των υπόστρωμα.

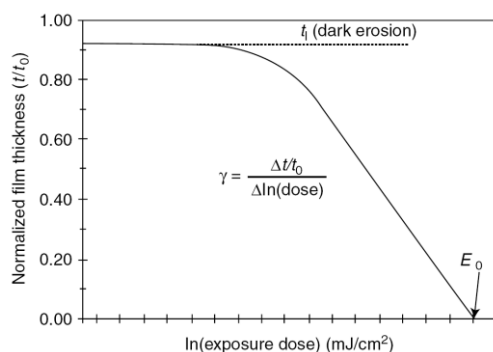
## 2.5.2 Έκθεση ρητινών και απόδοση της διεργασίας

Η ευαισθησία ( $E_0$ ) αποτελεί μια απλή και ταυτόχρονα χρήσιμη παράμετρο για τη σύγκριση διεργασιών μεταξύ ρητινών ή για τη βελτιστοποίηση των διεργασιών. Για παράδειγμα, οι καμπύλες ευαισθησίας της  $E_0$  της ρητίνης επιτρέπουν τον καθορισμό των βέλτιστων τιμών του πάχους του υμενίου. Η χρήση καμπυλών απόκρισης στην έκθεση (exposure response curve), όπως φαίνεται στην εικόνα 2.8, επιτρέπει την εξαγωγή δύο ακόμα παραμέτρων της ρητίνης για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό της διεργασίας. Το κανονικοποιημένο πάχος (κανονικοποιημένο ως προς το αρχικό πάχος πριν την εμφάνιση) σχεδιάζεται ως συνάρτηση του  $\ln$  της δόσης έκθεσης, για μία ρητίνη θετικού τόνου ενός συγκεκριμένου πάχους, η οποία εκτίθεται και εμφανίζεται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Η κλίση της γραμμικής περιοχής ορίζεται ως αντίθεση:

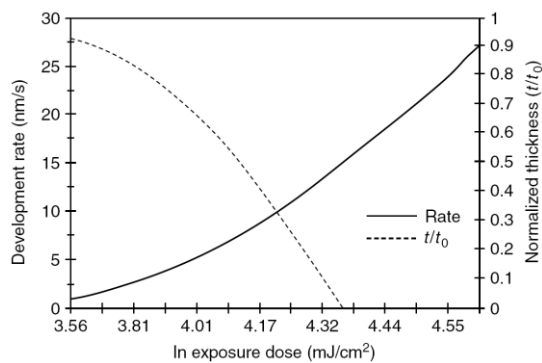
$$\gamma = \frac{\Delta t / t_0}{\Delta \ln(\text{dose})} \quad 2.8$$

όπου  $t$  είναι το πάχος και  $t_0$  το αρχικό πάχος επίστρωσης. Η ευαισθησία της ρητίνης ή η δόση έκθεσης ( $E_0$ ) είναι το σημείο στον άξονα της έκθεσης στο οποίο το κανονικοποιημένο πάχος γίνεται μηδέν. Μία τρίτη παράμετρος η οποία είναι χρήσιμη για την περιγραφή των δυνατοτήτων της ρητίνης είναι η κανονικοποιημένη απώλεια πάχους ( $t_i$ ), η οποία είναι μία ένδειξη της διάλυσης της ρητίνης που συμβαίνει στις ανέκθετες περιοχές (ονομάζεται και dark erosion).

Η καμπύλη απόκρισης μπορεί είτε να παραχθεί αυτόνομα για κάθε διεργασία εμφάνισης μιας συγκεκριμένης ρητίνης, είτε να εξαχθεί από μία πιο γενική διεργασία εμφάνισης ή από μία καμπύλη του ρυθμού εμφάνισης. Η εικόνα 2.9 δείχνει μία καμπύλη ρυθμού εμφάνισης, όπου ο ρυθμός διάλυσης της ρητίνης έχει σχεδιαστεί ως συνάρτηση του  $\ln$  της δόσης έκθεσης, για μία ρητίνη θετικού τόνου. Καθώς η δόση έκθεσης αυξάνεται, η ρυθμός διάλυσης αυξάνεται. Η γραμμικότητα αυτής της σχέσης μπορεί να γίνει πιο εμφανής σε ένα διάγραμμα log-log αλλά εδώ χρησιμοποιούμε ένα διάγραμμα log-normal για να δειχθεί η σχέση μεταξύ του ρυθμού διάλυσης και της καμπύλης απόκρισης στην έκθεση. Μαζί με τον ρυθμό εμφάνισης, στην εικόνα 2.9 υπάρχει και η καμπύλη απόκρισης για την ίδια ρητίνη επιστρωμένη στα 9000 Å μετά από εμφάνιση 60sec.



Εικόνα 2.8: Το κανονικοποιημένο πάχος ως συνάρτηση του  $\ln$  της δόσης έκθεσης, για μία ρητίνη θετικού τόνου. Παρατηρείται μία γραμμική περιοχή στην λογαριθμική σχέση η οποία μπορεί να χαρακτηριστεί χρησιμοποιώντας έναν όρο αντίθεσης ( $\gamma$ ). Η δόση καθαρισμού της ρητίνης ( $E_0$ ) είναι το σημείο στον άξονα της δόσης όπου το κανονικοποιημένο πάχος γίνεται μηδέν. Η κανονικοποιημένη απώλεια πάχους ( $t_i$ ) είναι μία ένδειξη της διάλυσης της ρητίνης στις ανέκθετες περιοχές.



Εικόνα 2.9: Αριστερός άξονας: Ρυθμός διάλυσης (nm/sec) συναρτήσει του  $\ln$  της δόσης έκθεσης, για μία ρητίνη θετικού τόνου. Δεξιός άξονας: Καμπύλη απόκρισης στην έκθεση για την ίδια ρητίνη επιστρωμένη στα 9000 Å, μετά από εμφάνιση 60sec.

## 2.6 Θέρμανση μετά την έκθεση

Κατά το στάδιο της θέρμανσης μετά την έκθεση (PEB), τα μόρια οξέος, που παράχθηκαν κατά την έκθεση, καταλύουν την αντίδραση απόσπασης των ομάδων προστασίας από τις πολυμερικές αλυσίδες. Λόγω της καταλυτικής φύσης της αντίδρασης αποπροστασίας, η επίδραση ενός μορίου οξέος δρα αθροιστικά κατά της διάρκειας της θέρμανσης. Αυτό σημαίνει ότι ένα μόνο μόριο οξέος μπορεί να μεταβάλλει τη διαλυτότητα πολλών πολυμερικών αλυσίδων. Τα μόρια βάσης που προστίθενται στο φωτοευαίσθητο υλικό δρουν ως αναστολείς του οξέος. Εμποδίζουν τις μικρές ποσότητες οξέος που δημιουργούνται στις φαινομενικά ανέκθετες περιοχές (π.χ. περιοχές στα όρια του σχεδίου της μάσκας) να προκαλέσουν σημαντική αποπροστασία του πολυμερούς. Αυτή η αντίδραση εξουδετέρωσης του οξέος με τη βάση παράγει κυρίως ένα αδρανές άλας, με πολύ μικρή σταθερά διαχωρισμού. Έτσι, η βάση μειώνει αποτελεσματικά την ποσότητα του οξέος που είναι διαθέσιμη για την αντίδραση αποπροστασίας (Fedynshyn 2005, Meiring, et al. 2005). Η αυξημένη θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα τη διάχυση των μορίων του οξέος και της βάσης. Για αυτό το λόγο, το πλάτος των στάσιμων κυμάτων στο προφίλ της κατανομής του οξέος, που δημιουργήθηκε κατά την έκθεση, μειώνεται.

Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα το μετασχηματισμό του ειδώλου της κατανομής οξέος σε μία κατανομή αποπροστατευμένων πολυμερικών θέσεων μέσα στο υμένιο, λόγω διάχυσης και εξουδετέρωσης του οξέος. Αντίθετα, οι ανέκθετες περιοχές του υμενίου παραμένουν σχεδόν αδιάλυτες.

Η καταλυτική αντίδραση αποπροστασίας, η οποία απομακρύνει τις ομάδες προστασίας από το πολυμερές, δημιουργεί παραπροϊόντα. Σχεδόν όλα όμως είναι πτητικά και εξατμίζονται γρήγορα από το φωτοευαίσθητο υλικό, χωρίς να προκαλούν περαιτέρω αντιδράσεις (Lin, et al. 2002). Η εξάτμιση αυτή προκαλεί συρρίκνωση των εκτιθέμενων περιοχών (Jakatdar, et al. 1999). Κατά τη διάρκεια του PEB, δεν προκαλείται, συνήθως, επιπρόσθετη εξάτμιση του διαλύτη (Schmid, et al. 2004) γιατί η θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα αυτή η διεργασία είναι μικρότερη ή ίση της θερμοκρασίας PAB.

Όπως και η θέρμανση πριν την έκθεση (PAB), το PEB συνήθως γίνεται με τη χρήση hot plate. Μία τυπική θερμοκρασία θέρμανσης είναι οι 100°C για χρόνο 100sec. Οι συνθήκες αυτές διαφέρουν συνήθως μεταξύ των διαφόρων φωτοευαίσθητων υλικών.

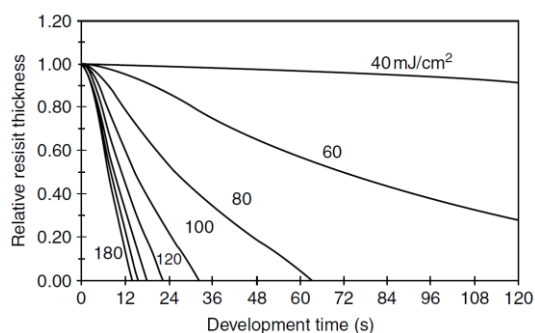
## 2.7 Εμφάνιση φωτοευαίσθητων υλικών

Κατά τη διάρκεια της εμφάνισης, η συμπεριφορά του φωτοευαίσθητου υλικού εξαρτάται από την τοπική συγκέντρωση των ομάδων προστασίας. Περιοχές με μικρή συγκέντρωση, και ως εκ τούτου με μεγάλο ρυθμό εμφάνισης, διαλύονται. Έτσι, το βήμα της εμφάνισης μετασχηματίζει την κατανομή των ομάδων προστασίας στο υμένιο, που προέκυψε μετά το ΡΕΒ, σε μία τρισδιάστατη δομή του φωτοευαίσθητου υλικού.

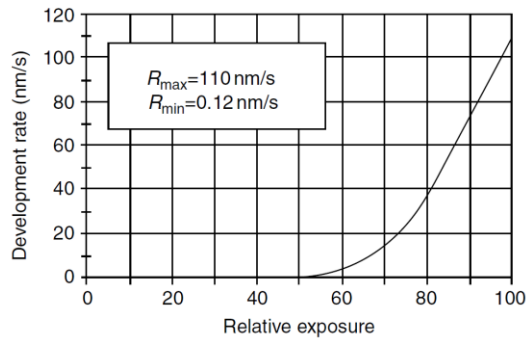
Τα περισσότερα φωτοευαίσθητα υλικά περιέχουν όξινα πολυμερή, ευδιάλυτα σε βασικό υδατικό διάλυμα. Η κύρια αντίδραση κατά τη διάρκεια της εμφάνισης είναι μία αντίδραση οξέος – βάσης. Οι όξινες πολυμερικές θέσεις, οι οποίες αποπροστατεύθηκαν κατά το ΡΕΒ, ιονίζονται από τον αλκαλικό διαλύτη, και διαλύονται στο υγρό του διαλύματος (Schmid, et al. 2004). Ο πιο συνηθισμένος διαλύτης είναι ένα υδατικό διάλυμα tetramethylammonium hydroxide (TMAH) (Ocola 2003). Η πιο συνήθης μέθοδος εμφάνισης είναι το puddle development δηλ. η επικάλυψη του δισκίου με ένα στρώμα διαλύτη. Μετά από ένα προκαθορισμένο χρόνο, η εμφάνιση ολοκληρώνεται με το ξέπλυμα και το στέγνωμα του δισκίου. Το υγρό του εμφανιστή, το οποίο περιλαμβάνει το διαλυμένο πολυμερές, απομακρύνεται με περιστροφή του δισκίου σε υψηλή ταχύτητα (spin – drying).

### 2.7.1 Ρυθμός εμφάνισης

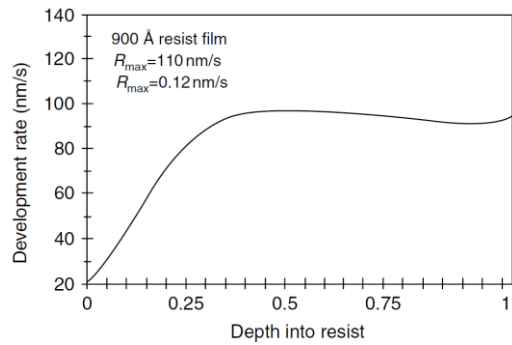
Για την κατανόηση και τη βελτιστοποίηση της εμφάνισης φωτοευαίσθητων υλικών είναι απαραίτητος ο χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων διάλυσης που εξαρτώνται από την έκθεση. Η εξαγωγή μίας σχέσης μεταξύ του ρυθμού εμφάνισης και της δόσης έκθεσης δίνει αρκετές πληροφορίες για τις δυνατότητες του φωτοευαίσθητου υλικού. Στην εικόνα 2.10 παρουσιάζεται μία σειρά καμπυλών κανονικοποιημένου πάχους συναρτήσεως του χρόνου για διάφορες τιμές της δόσης έκθεσης. Μία μεθοδολογία για την εξαγωγή τέτοιων καμπυλών θα περιγραφεί στο κεφάλαιο 7. Καμπύλες του ρυθμού εμφάνισης συναρτήσεως της δόσης έκθεσης μπορούν να εξαχθούν από τις καμπύλες της εικόνας 2.10 (βλ. εικόνα 2.11). Αυτές οι καμπύλες όμως, από μόνες τους δεν είναι σε θέση να χαρακτηρίσουν πλήρως τις ιδιότητες εμφάνισης ενός φωτοευαίσθητου υλικού, σε όλο το πάχος του υμενίου, διότι ο ρυθμός εμφάνισης είναι συνάρτηση του πάχους του υμενίου. Η επιφανειακή αναστολή μειώνει σημαντικά το ρυθμό εμφάνισης στην κορυφή του υμενίου. Στην εικόνα 2.12 παρουσιάζεται μία καμπύλη του ρυθμού εμφάνισης συναρτήσεως του βάθους μέσα στο υμένιο, και από την οποία μπορεί να παρατηρηθεί ότι ο ρυθμός εμφάνισης αυξάνει από την κορυφή προς τη βάση του υμενίου.



Εικόνα 2.10: Καμπύλες του κανονικοποιημένου πάχους συναρτήσεως του χρόνου εμφάνισης για διάφορες δόσεις έκθεσης (40 – 180 mJ / cm<sup>2</sup>). Η επιλογή ενός συγκεκριμένου χρόνου εμφάνισης έχει ως αποτέλεσμα την καμπύλη της εικόνας 2.11.



Εικόνα 2.11: Ρυθμός εμφάνισης συναρτήσει της σχετικής δόσης έκθεσης από τα δεδομένα της εικόνας 2.10.



Εικόνα 2.12: Ρυθμός εμφάνισης συναρτήσει του κανονικοποιημένου βάθους στο φωτοευαίσθητο υμένιο.

## 2.8 Θέρμανση μετά την εμφάνιση

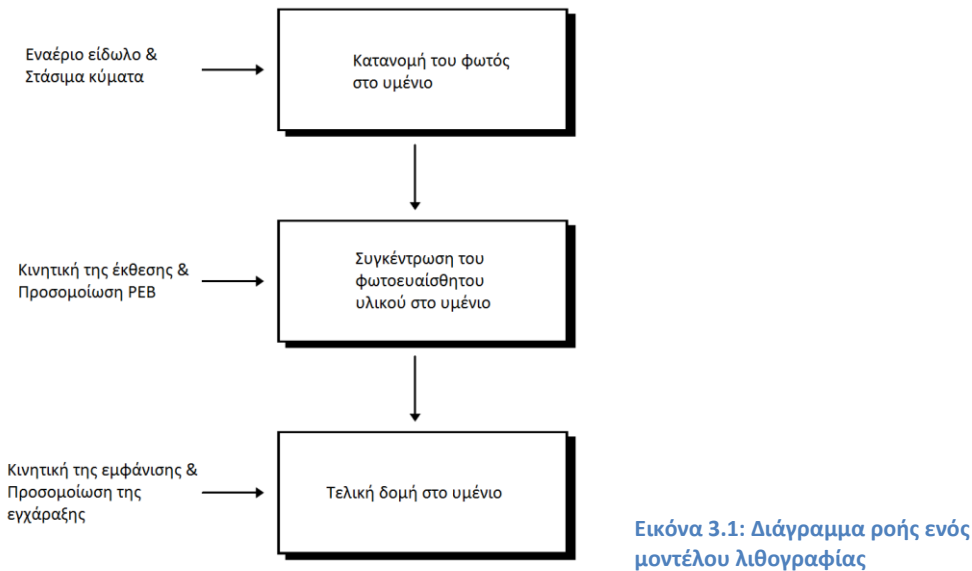
Ο σκοπός της θέρμανσης μετά την εμφάνιση (hardbake) (ή πριν την εγχάραξη) είναι όμοιος με αυτόν της θέρμανσης πριν την έκθεση. Αυξάνει την πρόσφυση με το υπόστρωμα και βελτιώνει τη μηχανική σταθερότητα του υμενίου. Για καλή πρόσφυση, είναι απαραίτητη μία υψηλή θερμοκρασία θέρμανσης. Παρόλα αυτά, η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να εφαρμοστεί είναι περιορισμένη. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, το φωτοευαίσθητο υλικό μαλακώνει, και αρχίζει να ρέει. Ο βαθμός ροής παίζει καθοριστικό ρόλο στις τελικές διαστάσεις των δομών. Η επιπρόσθετη διάχυση του εναπομείναντος διαλύτη, η αφυδάτωση και ο πολυμερισμός, αυξάνουν τη μηχανική σταθερότητα για τις επικείμενες διεργασίες εγχάραξης ή εμφύτευσης. Η θέρμανση μετά την εμφάνιση χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ως ένα βασικό βήμα της λιθογραφικής διαδικασίας, για πάνω από 20 χρόνια. Συνήθως χρησιμοποιείται ο ίδιος εξοπλισμός για όλες τις διεργασίες θέρμανσης. Οι χρόνοι θέρμανσης κυμαίνονται από 3 σε 30 λεπτά. Οι θερμοκρασίες είναι υψηλότερες από αυτές που χρησιμοποιούνται κατά το PAB και το PEB, και κυμαίνονται από 130°C έως 200°C (Van Zant 2004).

### 3 Μακροσκοπικά μοντέλα λιθογραφίας

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει μία περιγραφή της προσομοίωσης των διαφόρων σταδίων της οπτικής λιθογραφίας, όπως αυτή αντιμετωπίζεται με τη χρήση αναλυτικών μοντέλων.

#### 3.1 Η δομή ενός μοντέλου λιθογραφίας

Οποιοδήποτε μοντέλο λιθογραφίας πρέπει να είναι σε θέση να προσομοιώνει τα βασικά λιθογραφικά βήματα της δημιουργίας του ειδώλου, την έκθεση της ρητίνης, τη διάχυση κατά τη θέρμανση μετά την έκθεση και την εμφάνιση, για την εξαγωγή της τελικής δομής στο υμένιο της ρητίνης. Η εικόνα 3.1 δείχνει το βασικό διάγραμμα των υπολογισμών που απαιτούνται για τη μοντελοποίηση της λιθογραφίας. Ακολουθεί μία συνοπτική αναφορά των φυσικών μοντέλων σε έναν τυπικό προσομοιωτή λιθογραφίας:



Εικόνα 3.1: Διάγραμμα ροής ενός μοντέλου λιθογραφίας

- **Εναέριο είδωλο (aerial image):** Για την πρόβλεψη του εναέριου ειδώλου ενός συστήματος προβολής, περιορισμένου λόγω περίθλασης, το οποίο χρησιμοποιεί μερικώς σύμφωνο φωτισμό (partially coherent diffraction-limited projection system), μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε η μέθοδος της εκτεταμένης πηγής ή η μέθοδος του Hopkins βάσει της βαθμωτής θεωρίας της περίθλασης (scalar diffraction theory). Είναι δυνατή η χρήση ενός μόνο μήκους κύματος ή ο φωτισμός με ένα εύρος μηκών κύματος. Τα σχέδια της μάσκας μπορούν να είναι είτε μονοδιάστατες γραμμές και κενά είτε δισδιάστατες τρύπες ή «νησιά» (contacts and islands), καθώς και πολύπλοκα δισδιάστατα σχήματα. Η πηγή φωτισμού μπορεί να έχει είτε σχήμα δίσκου είτε κάποιο πιο πολύπλοκο σχήμα, όπως στις περιπτώσεις φωτισμού εκτός άξονα. Στις περιπτώσεις μεγάλων τιμών αριθμητικού ανοίγματος πρέπει να χρησιμοποιούνται υπολογισμοί με διανυσματικές ποσότητες.

- **Στάσιμα κύματα:** Για τον υπολογισμό των στάσιμων κυμάτων της έντασης ως συνάρτηση του βάθους στη ρητίνη χρησιμοποιείται μία αναλυτική έκφραση, συμπεριλαμβανομένων των επιδράσεων του bleaching σε επίπεδα υποστρώματα.



- **Θέρμανση πριν την έκθεση:** Η θερμική διάσπαση του φωτοευαίσθητου υλικού κατά τη διάρκεια της θέρμανσης πριν την έκθεση μοντελοποιείται χρησιμοποιώντας κινητική πρώτης τάξης, λαμβάνοντας ως αποτέλεσμα την αλλαγή των οπτικών ιδιοτήτων της ρητίνης (παράμετροι A και B του Dill). Άλλα σημαντικές επιδράσεις της θέρμανσης αυτής δεν έχουν μοντελοποιηθεί ακόμα.

- **Έκθεση:** Χρησιμοποιείται κινητική πρώτης τάξης για τη μοντελοποίηση της χημείας της έκθεσης χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους ABC του Dill. Μπορούν να προσομοιωθούν τόσο ρητίνες θετικού τόνου όσο και ρητίνες αρνητικού τόνου.

- **Θέρμανση μετά την έκθεση:** Υπολογισμοί διάχυσης επιτρέπουν τη μείωση των στάσιμων κυμάτων κατά τη θέρμανση μετά την έκθεση. Για τις χημικά ενισχυόμενες ρητίνες, η διάχυση περιλαμβάνει και μία αντίδραση ενίσχυσης, η οποία λαμβάνει υπόψη της τη δημιουργία σταυροδεσμών, την προστασία (blocking) και την αποπροστασία (deblocking) με μία καταλυτική αντίδραση οξέος. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν μηχανισμοί απώλειας οξέος και μεταβλητός συντελεστής διάχυσης.

- **Εμφάνιση:** Γίνεται χρήση ενός μοντέλου που συνδέει το ρυθμό εμφάνισης με τη χημική σύσταση του υμενίου σε συνδυασμό με έναν αλγόριθμο εγχάραξης για την εξαγωγή του προφίλ της ρητίνης. Μπορούν να ληφθούν υπόψη τόσο η επιφανειακή αναστολή όσο και η ενίσχυση.

- **Μέτρηση της κρίσιμης διάστασης (CD):** Η μέτρηση του πλάτους γραμμής στο φωτοευαίσθητο υλικό πρέπει να είναι ακριβής και ευέλικτη έτσι ώστε τα αποτελέσματα να μπορούν να συγκριθούν με τις πειραματικά μετρούμενες τιμές.

Ο συνδυασμός των μοντέλων που περιγράφηκαν παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα μία ολοκληρωμένη μαθηματική περιγραφή της λιθογραφικής διαδικασίας. Η χρήση των μοντέλων που υπάρχουν σε ένα πακέτο προσομοίωσης της λιθογραφίας επιτρέπουν στο χρήστη τη μελέτη πολλών σημαντικών παραμέτρων της οπτικής λιθογραφίας. Στις επόμενες παραγράφους θα περιγραφτούν τα εκάστοτε μοντέλα, συμπεριλαμβανομένων των μεθόδων εξαγωγής των περισσότερων εξ αυτών, καθώς και της φυσικής στην οποία βασίζονται.

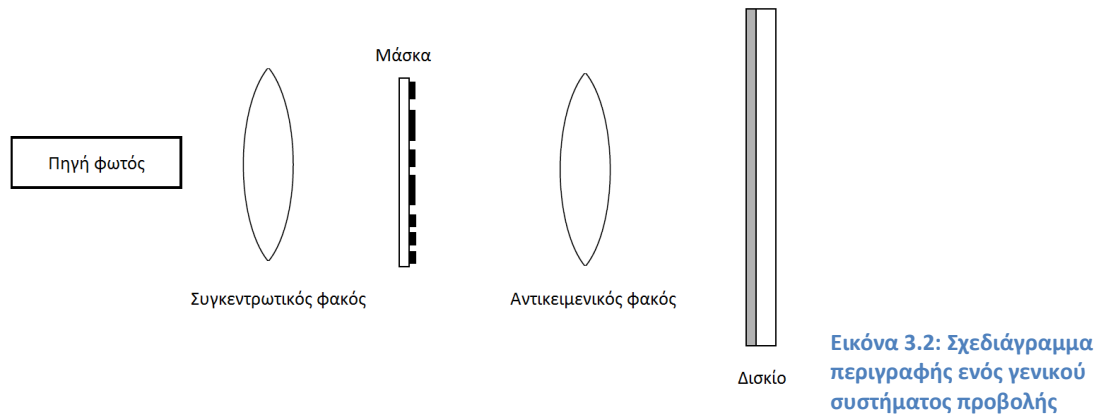
Το βασικό μειονέκτημα των προσομοιώσεων μέσω αναλυτικών μοντέλων είναι η έλλειψη μοντελοποίησης της δομής του φωτοευαίσθητου υλικού. Όπως θα περιγραφεί στο κεφάλαιο 5, κάτι τέτοιο κρίνεται αναγκαίο καθώς η κρίσιμη διάσταση των σχεδίων μειώνεται. Στο κεφάλαιο 4 θα γίνει περιγραφή του στοχαστικού μοντέλου προσομοίωσης της δομής της ρητίνης, που αναπτύχθηκε σε αυτή την εργασία.

## 3.2 Δημιουργία του εναερίου ειδώλου (aerial image)

### 3.2.1 Βασική θεωρία απεικόνισης

Στην εικόνα 3.2 φαίνεται ένα γενικό σύστημα προβολής, το οποίο απαρτίζεται από μία πηγή φωτός, ένα συγκεντρωτικό φακό (condenser lens), τη μάσκα, έναν αντικειμενικό φακό (objective lens) και τέλος από το δισκίο με το επιστρωμένο υμένιο. Ο συνδυασμός της πηγής φωτός και του συγκεντρωτικού φακού ονομάζεται σύστημα φωτισμού. Σε όρους οπτικής, ένας φακός στο σύστημα της εικόνας 3.2 μπορεί να αποτελείται από πολλά διαφορετικά στοιχεία (lens elements). Ο ρόλος του συστήματος φωτισμού είναι να

αποδώσει φως στη μάσκα (και τελικά στον αντικειμενικό φακό) με επαρκή ένταση, την κατάλληλη διεύθυνση και τα κατάλληλα χαρακτηριστικά φάσματος, και με επαρκή ομοιομορφία σε όλο το πεδίο. Το φως περνάει από τις καθαρές περιοχές της μάσκας και περιθλάται (diffraction) έως τον αντικειμενικό φακό. Ο ρόλος αυτού του φακού είναι να επιλέξει ένα μέρος του σχεδίου περίθλασης και να προβάλει ένα είδωλο πάνω στο δισκίο, το οποίο, στην ιδανική περίπτωση, θα είναι ίδιο με το σχέδιο της μάσκας.



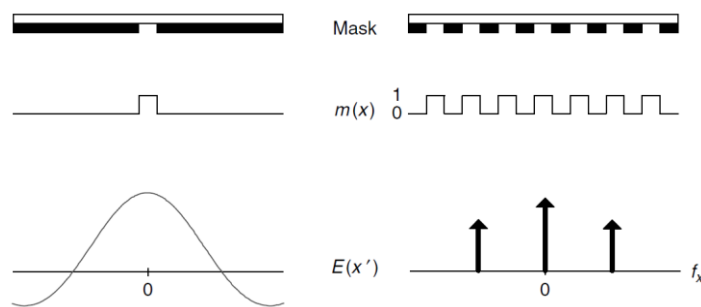
Το πρώτο, και το πιο βασικό, φαινόμενο που συμβαίνει είναι η περίθλαση του φωτός. Η περίθλαση ορίζεται ως η αλλαγή της πορείας του φωτός, όταν αυτό περνάει μέσα από ένα άνοιγμα, λαμβάνοντας υπόψη τις επιδράσεις από το περιβάλλον. Οι εξισώσεις του Maxwell περιγράφουν τον τρόπο μετάδοσης ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος, με τη χρήση μερικών διαφορικών εξισώσεων οι οποίες περιέχουν διανυσματικές ποσότητες, πράγμα το οποίο τις καθιστά εξαιρετικά χρονοβόρες στην επίλυσή τους, για αυθαίρετες συνοριακές συνθήκες. Μία πιο απλή προσέγγιση του προβλήματος, διαχωρίζει το ηλεκτρικό από το μαγνητικό διάνυσμα και περιγράφει το φως ως μία βαθμωτή ποσότητα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η βαθμωτή θεωρία της περίθλασης είναι εξαιρετικά ακριβής (βλ. θεωρία Kirchoff, θεωρία Fraunhofer και θεωρία Fresnel από Eugene and Alfred 1987 ή Jenkins and White 1981).

Ας ορίσουμε την εκπομπή του ηλεκτρικού πεδίου της μάσκας ως  $m(x, y)$ , θεωρώντας ότι η μάσκα βρίσκεται στο επίπεδο  $xy$ , και ότι το  $m(x, y)$  έχει πλάτος και φάση. Για μία απλή μάσκα χρωμίου / γυαλιού, το σχέδιο της μάσκας είναι δυαδικό: το  $m(x, y)$  είναι 1 κάτω από το γυαλί και 0 κάτω από το χρώμιο. Ορίζουμε ως  $x'y'$  το επίπεδο εισόδου στον αντικειμενικό φακό και ως  $z$  την απόσταση από τη μάσκα στον αντικειμενικό φακό. Τέλος, ας υποθέσουμε ότι το φως είναι μονοχρωματικό και ότι το σύστημα βρίσκεται στον αέρα (το οποίο μας επιτρέπει να αγνοήσουμε το δείκτη διάθλασής του). Βάσει των παραπάνω παραδοχών, το ηλεκτρικό πεδίο του σχεδίου περίθλασης,  $E(x', y')$ , δίνεται από το ολοκλήρωμα περίθλασης του Fraunhofer (Fraunhofer diffraction integral):

$$E_{diffraction}(x', y') = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} m(x, y) e^{-2\pi i(f_x x' + f_y y')} dx dy = M(f_x, f_y) \quad 3.1$$

όπου,  $f_x = x'/(z\lambda)$  και  $f_y = y'/(z\lambda)$ , και ονομάζονται χωρικές συχνότητες (spatial frequencies) του σχεδίου περίθλασης.

Η εξίσωση 3.1 είναι ένας μετασχηματισμός Fourier. Αυτό σημαίνει ότι, η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου όταν αυτό εισέρχεται στον αντικειμενικό φακό (το σχέδιο περίθλασης), είναι ο μετασχηματισμός Fourier του σχεδίου της μάσκας (για περισσότερες πληροφορίες βλ. Goodman 2005). Η εικόνα 3.3 δείχνει δύο σχέδια μασκών, με το πρώτο να αποτελείται από ένα μόνο απομονωμένο κενό και το δεύτερο να αποτελείται από μία σειρά κενών και γραμμών ίσου πλάτους. Και τα δύο σχέδια υποθέτουμε ότι είναι απείρως μεγάλα στη διάσταση  $y$ . Η τελική συνάρτηση  $m(x)$ , του σχεδίου της μάσκας, είναι ένας τετραγωνικός παλμός στην πρώτη περίπτωση και ένα τετραγωνικό κύμα στη δεύτερη. Οι μετασχηματισμοί Fourier αυτών των δύο σχεδίων μπορούν να βρεθούν από πίνακες ή σε αντίστοιχα βιβλία, και φαίνονται στην ίδια εικόνα. Από το απομονωμένο κενό προκύπτει μία ημιτονοειδής συνάρτηση, ενώ από το σχέδιο των γραμμών/κενών προκύπτουν διακριτές τάξεις περίθλασης.

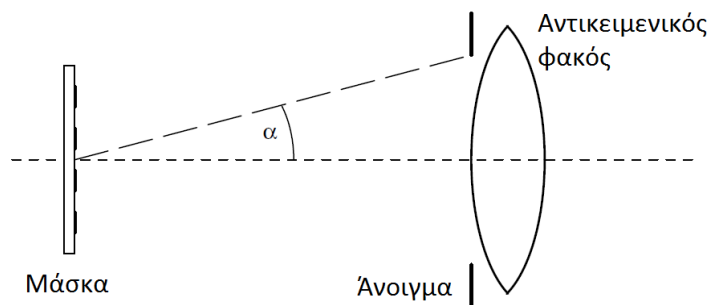


Εικόνα 3.3: Δύο τυπικά σχέδια μασκών, ένα απομονωμένο κενό και μία σειρά ίσων κενών και γραμμών, μαζί με τα αντίστοιχα σχέδια περίθλασης Fraunhofer.

Στο κέντρο της εισόδου του αντικειμενικού φακού ( $f_x = 0$ ), το σχέδιο περίθλασης έχει ένα φωτεινό σημείο που ονομάζεται *περίθλαση μηδενικής τάξης* (zero-order diffraction). Η περίθλαση μηδενικής τάξης είναι το φως που περνάει από τη μάσκα και δεν περιθλάται, και δίνει πληροφορίες για την ένταση αλλά όχι για το μέγεθος των σχεδίων. Σε κάθε πλευρά της μηδενικής τάξης υπάρχουν δύο κορυφές που ονομάζονται *περιθλάσεις πρώτης τάξης* (first diffraction orders). Αυτές οι κορυφές παρουσιάζονται σε χωρικές συχνότητες  $\pm 1/p$ , όπου  $p$  είναι το pitch του σχεδίου της μάσκας (πλάτος γραμμής συν πλάτος κενού). Λόγω της εξάρτησης της θέσης αυτών των όρων περίθλασης από το pitch της μάσκας, οι θέσεις τους περιέχουν πληροφορίες για αυτό. Αυτές είναι οι πληροφορίες που θα χρησιμοποιήσει ο αντικειμενικός φακός για να αναπαράγει το είδωλο της μάσκας. Άρα, για να είναι σε θέση ο αντικειμενικός φακός να αναπαράγει το σχέδιο της μάσκας, πρέπει να δεχτεί τόσο την περίθλαση μηδενικής τάξης καθώς και τουλάχιστον έναν όρο μεγαλύτερης τάξης. Επιπρόσθετα με τον όρο πρώτης τάξης, μπορούν να υπάρχουν και πολλοί όροι μεγαλύτερης τάξης, όπου ο  $n$ -οστός όρος βρίσκεται σε χωρική συχνότητα  $\pm n/p$ .

Ας δούμε τώρα τι συμβαίνει καθώς το περιθλώμενο φως εισέρχεται στον αντικειμενικό φακό. Στη γενική περίπτωση, το σχέδιο περίθλασης εκτίνεται σε όλο το επίπεδο  $x'y'$ . Παρόλα αυτά, το μέγεθος του αντικειμενικού φακού είναι πεπερασμένο και για αυτό το λόγο δεν μπορεί να συλλέξει όλο το φως του σχεδίου περίθλασης. Οι τυπικοί φακοί που χρησιμοποιούνται στη μικρολιθογραφία είναι κυκλικά συμμετρικοί και η είσοδος στον αντικειμενικό φακό μπορεί να θεωρηθεί ως ένα κυκλικό άνοιγμα. Μόνο τα μέρη του σχεδίου περίθλασης της μάσκας που βρίσκονται εντός του ανοίγματος του αντικειμενικού φακού, συνεισφέρουν στη δημιουργία του ειδώλου στο υμένιο. Το μέγεθος του ανοίγματος του φακού περιγράφεται από τη μέγιστη γωνία του φωτός που μπορεί να εισέλθει σε αυτόν. Με δεδομένο ένα φακό με συγκεκριμένο μέγεθος, που είναι τοποθετημένος σε

συγκεκριμένη απόσταση από τη μάσκα (βλ. εικόνα 3.4), υπάρχει μία μέγιστη γωνία περίθλασης,  $\alpha$ , για την οποία το φως φτάνει οριακά στο φακό. Το φως που φεύγει από τη μάσκα σε μεγαλύτερες γωνίες δεν φτάνει στο φακό, και ως εκ τούτου δεν συνεισφέρει στη δημιουργία του ειδώλου. Ο πιο βολικός τρόπος περιγραφής του μεγέθους του ανοίγματος του φακού είναι μέσω του αριθμητικού του ανοίγματος, το οποίο ορίζεται ως το ημίτονο της μισής μέγιστης γωνίας του περιθλώμενου φωτός που μπορεί να εισέλθει στο φακό, πολλαπλασιασμένο με το δείκτη διάθλασης του περιβάλλοντος μέσου (αέρας ή νερό στην περίπτωση της υγρής λιθογραφίας). Μία μεγάλη τιμή του αριθμητικού ανοίγματος σημαίνει ότι ένα μεγαλύτερο κομμάτι του σχεδίου περίθλασης περνάει από τον αντικειμενικό φακό. Όταν το αριθμητικό άνοιγμα είναι μικρό, το περισσότερο φως χάνεται.



Εικόνα 3.4: Το αριθμητικό άνοιγμα ορίζεται ως  $NA = \sin \alpha$ , όταν το μέσο περίθλασης είναι αέρας, όπου  $\alpha$  είναι η μισή μέγιστη γωνία του περιθλώμενου φωτός που μπορεί να εισέλθει στον αντικειμενικό φακό.

Στην ιδανική περίπτωση, θα περιμέναμε το είδωλο που προκύπτει από τον αντικειμενικό φακό, να είναι όμοιο με αυτό του σχεδίου της μάσκας. Επειδή η περίθλαση δίνει το μετασχηματισμό Fourier του σχεδίου της μάσκας, ένας ιδανικός φακός πρέπει να είναι σε θέση να παράγει τον αντίστροφο μετασχηματισμό Fourier, με αποτέλεσμα το είδωλο που θα προέκυπτε να ήταν όμοιο με το σχέδιο της μάσκας. Στην πραγματικότητα, οι σφαιρικοί φακοί συμπεριφέρονται με αυτόν τον τρόπο. Ο στόχος όλων των κατασκευαστών και σχεδιαστών φακών είναι η δημιουργία φακών όσο το δυνατόν πιο κοντά στην ιδανική περίπτωση. Όμως, ακόμα και ο ιδανικός φακός, λόγω του πεπερασμένου μεγέθους του αριθμητικού ανοίγματος, δεν παράγει ένα τέλει είδωλο. Για αυτό το λόγο, εκτός της περίπτωσης που ο φακός είναι απείρως μεγάλος, ακόμα και ο ιδανικός φακός δεν παράγει το τέλει είδωλο. Λόγω αυτού του περιορισμού, ένα τέτοιο ιδανικό σύστημα ορίζεται ως *περιορισμένο λόγω περίθλασης* (diffraction-limited).

Για την εξαγωγή της τελικής εξίσωσης δημιουργίας του ειδώλου, πρέπει να οριστεί η συνάρτηση ανοίγματος (pupil function) του αντικειμενικού φακού,  $P$ . Η συνάρτηση ανοίγματος ενός ιδανικού φακού περιγράφει το μέρος του φωτός που εισέρχεται σε αυτόν και είναι ίση με τη μονάδα μέσα στο άνοιγμα, και μηδέν εκτός αυτού. Έτσι, το γινόμενο της συνάρτησης ανοίγματος και του σχεδίου περίθλασης περιγράφουν το φως που εισέρχεται στον αντικειμενικό φακό. Συνδυάζοντας αυτό με την περιγραφή της συμπεριφοράς του φακού, λαμβάνουμε την τελική έκφραση για το ηλεκτρικό πεδίο στο επίπεδο του ειδώλου (π.χ. στο δισκίο):

$$E_{image}(x, y) = F^{-1} \{ M(f_x, f_y) P(f_x, f_y) \} \quad 3.2$$

Το εναέριο είδωλο ορίζεται ως η κατανομή της έντασης του φωτός στο δισκίο, και υπολογίζεται ως το τετράγωνο του μεγέθους ηλεκτρικού πεδίου.

### 3.2.2 Βαθμωτό μοντέλο μηδενικής τάξης

Η έκφραση «υπολογισμός του εναερίου ειδώλου» σημαίνει, κυριολεκτικά, τον υπολογισμό ενός ειδώλου στον αέρα. Φυσικά, στη λιθογραφία αυτό το είδωλο προβάλλεται πάνω στο υμένιο του φωτοευαίσθητου υλικού. Η διάδοση ενός ειδώλου σε ένα υμένιο είναι αρκετά πολύπλοκη και για αυτό το λόγο συχνά χρησιμοποιούνται προσεγγιστικές μέθοδοι. Σε αυτή την παράγραφο θα αναφερθούμε στην πιο απλοποιημένη από αυτές τις μεθόδους. Περισσότερες λεπτομέρειες για πιο πολύπλοκα μοντέλα μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία (Mack 1988, Bernard 1988).

Οι προσομοιωτές λιθογραφίας SAMPLE (Oldham, et al. 1979) και PROLITH (Mack 1985), στην έκδοση του 1985, χρησιμοποιούσαν μία απλή προσέγγιση για τον υπολογισμό της διάδοσης του εναερίου ειδώλου στο υμένιο που προτάθηκε από τον Dill (Dill, et al. 1975). Αρχικά, υπολογίζεται ένα εναέριο είδωλο  $I_i(x)$  στον αέρα (όπου το  $x$  ανήκει στην επιφάνεια του δισκίου και είναι κάθετο στη διεύθυνση διάδοσης του ειδώλου). Έπειτα, υπολογίζεται η ένταση του στάσιμου κύματος,  $I_s(z)$ , υποθέτοντας ένα επίπεδο κύμα το οποίο προσπίπτει κάθετα στο υπόστρωμα του υμενίου (όπου το  $z$  ορίζεται ως μηδέν στην επιφάνεια του υμενίου και η θετική φορά κατευθύνεται μέσα στο υμένιο). Από αυτές τις δύο ποσότητες υπολογίζεται προσεγγιστικά η ένταση μέσα στο υμένιο,  $I(x, z)$  ως:

$$I(x, z) \approx I_i(x)I_s(z)$$

3.3

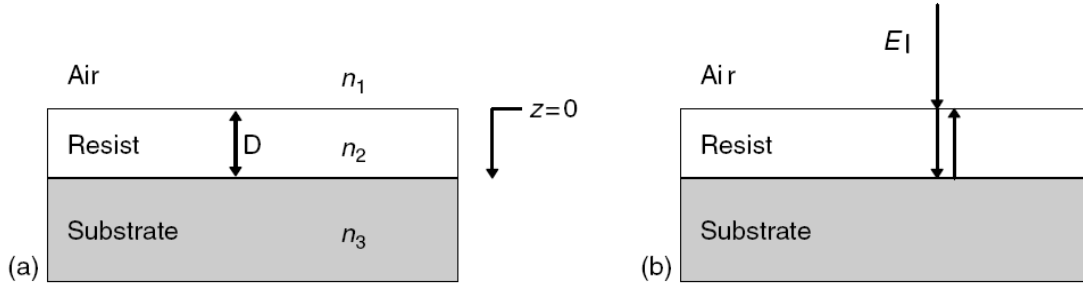
Η προσέγγιση αυτή ισχύει μόνο για μικρές τιμές του αριθμητικού ανοίγματος και σχετικά λεπτά υμένια. Η εξίσωση 3.3 αποτυγχάνει όταν το εναέριο είδωλο αλλάζει καθώς διαδίδεται μέσα στο φωτοευαίσθητο υλικό ή όταν το φως εισέρχεται στο υμένιο με μεγάλη απόκλιση από την κατακόρυφη διεύθυνση. Να σημειωθεί ότι εάν το φωτοευαίσθητο υλικό αλλάζει τις οπτικές του ιδιότητες κατά την έκθεση (bleaching), αλλάζει μόνο το  $I_s(z)$ .

### 3.3 Στάσιμα κύματα

Όταν ένα λεπτό υμένιο διηλεκτρικού, τοποθετημένο μεταξύ δύο ημιάπειρων μέσων (π.χ. μία λεπτή επίστρωση πάνω σε ένα ανακλαστικό υπόστρωμα), εκτίθεται σε μονοχρωματικό φως, δημιουργούνται στάσιμα κύματα μέσα σε αυτό. Αυτό το φαινόμενο έχει τεκμηριωθεί για τις περιπτώσεις αντι-ανακλαστικών στρωμάτων και της έκθεσης ρητινών (Dill 1975, Middlehoek 1970, Korka 1970, Widmann 1975). Στην πρώτη περίπτωση, το φαινόμενο των στάσιμων κυμάτων χρησιμοποιείται για τη μείωση των ανακλάσεων από το υπόστρωμα. Στη δεύτερη περίπτωση, τα στάσιμα κύματα είναι ανεπιθύμητο παραπροϊόν της διαδικασίας της έκθεσης. Σε αντίθεση με την εφαρμογή των ανακλαστικών στρωμάτων, οι εφαρμογές λιθογραφίας απαιτούν γνώση της έντασης του φωτός μέσα στο λεπτό υμένιο. Προηγούμενες εργασίες (Dill 1975, Widmann 1975) για τον υπολογισμό της έντασης μέσα στο λεπτό υμένιο της ρητίνης περιορίστηκαν σε αριθμητικές λύσεις βασισμένες στη μέθοδο των πινάκων του Berning (Skoog 2004). Σε αυτή την παράγραφο θα περιγράψουμε μια αναλυτική έκφραση για τα στάσιμα κύματα της έντασης μέσα στο υμένιο (Mack 1986). Το υμένιο αυτό μπορεί να είναι είτε ομογενές ή γνωστής ανομοιογένειας. Μπορεί να είναι

επιστρωμένο πάνω σε ένα υπόστρωμα ή μεταξύ άλλων λεπτών υμενίων. Το φως μπορεί να προσπίπτει είτε κάθετα στην επιφάνεια είτε υπό γωνία.

Ας θεωρήσουμε ένα λεπτό υμένιο πάχους  $D$ , με μιγαδικό δείκτη διάθλασης  $\mathbf{n}_2$  ( $\mathbf{n}_j = n_j - ik_j$ ), τοποθετημένο σε ένα παχύ υπόστρωμα με μιγαδικό δείκτη διάθλασης  $\mathbf{n}_3$ , σε ένα περιβάλλον με δείκτη διάθλασης  $\mathbf{n}_1$ . Ένα ηλεκτρομαγνητικό επίπεδο κύμα προσπίπτει κάθετα σε αυτό το υμένιο. Έστω  $E_1$ ,  $E_2$  και  $E_3$  τα ηλεκτρικά πεδία στο περιβάλλον, στο λεπτό υμένιο και στο υπόστρωμα, αντίστοιχα. (βλ. εικόνα 3.5). Αν υποθέσουμε μονοχρωματική ακτινοβολία, το ηλεκτρικό πεδίο κάθε περιοχής είναι ένα επίπεδο κύμα ή το άθροισμα δύο επίπεδων κυμάτων, που κατευθύνονται σε αντίθετες διευθύνσεις (στάσιμο κύμα).



Εικόνα 3.5: Η στοιβία υμενίων που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή των στάσιμων κυμάτων.

Οι εξισώσεις του Maxwell απαιτούν συγκεκριμένες οριακές συνθήκες για την κάθε διεπιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, το  $E_j$  και το μαγνητικό πεδίο,  $H_j$ , είναι συνεχή κατά μήκος του ορίου  $z = 0$  και  $z = D$ . Ταυτόχρονη επίλυση των εξισώσεων που προκύπτουν οδηγούν σε μία έκφραση για το ηλεκτρικό πεδίο της περιοχής 2 (Mack 1986):

$$E(x, y, z) = E_1(x, y) \frac{\tau_{12}(e^{-i2\pi n_2 z / \lambda} + \rho_{23} \tau_D^2 e^{i2\pi n_2 z / \lambda})}{1 + \rho_{12} \rho_{23} \tau_D^2} \quad 3.4$$

όπου  $E_1(x, y)$  είναι το προσπίπτων κύμα για  $z = 0$ , το οποίο είναι ένα επίπεδο κύμα,  $\rho_{ij} = (n_i - n_j) / (n_i + n_j)$  είναι ο συντελεστής ανάκλασης,  $\tau_{ij} = 2n_j / (n_i + n_j)$  είναι ο συντελεστής εκπομπής,  $\tau_D = \exp(-ik_2 D)$  είναι η εσωτερική εκπομπή του υμενίου,  $k_j = 2\pi n_j / \lambda$  είναι ο συντελεστής διάδοσης,  $\mathbf{n}_j$  είναι ο μιγαδικός δείκτης διάθλασης και  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Η εξίσωση 3.4 αποτελεί τη βασική έκφραση των στάσιμων κυμάτων όπου το υμένιο 2 αντιπροσωπεύει το φωτοευαίσθητο υλικό. Το τετράγωνο του μεγέθους του ηλεκτρικού πεδίου δίνει τη ένταση των στάσιμων κυμάτων. Να σημειώσουμε ότι η έκφραση αυτή λαμβάνει υπόψη την απορρόφηση μέσω του μιγαδικού δείκτη διάθλασης. Ο συνήθης συντελεστής απορρόφησης  $\alpha$  σχετίζεται με το φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης μέσω της σχέσης:

$$a = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad 3.5$$

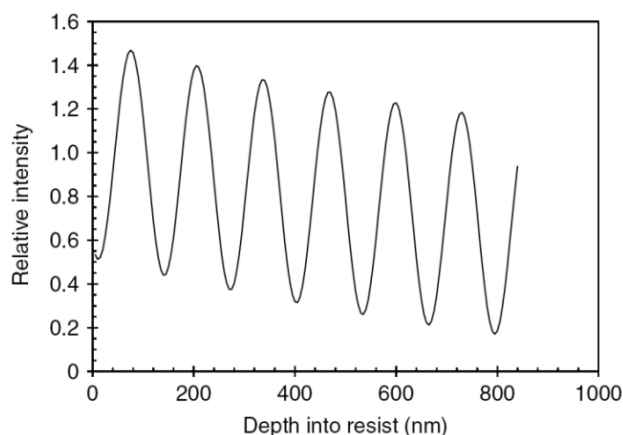
Περισσότερες λεπτομέρειες για τον υπολογισμό της έντασης του φωτός καθώς αυτό διαδίδεται σε μία στοιβία από λεπτά απορροφητικά υμένια, θα δοθούν στο κεφάλαιο 7.

Εάν το υπό μελέτη υμένιο δεν είναι ομογενές, η εξίσωση 3.4 γενικά δεν ισχύει. Στην μία ειδική περίπτωση όμως, όπου η ανομοιογένεια λαμβάνει τη μορφή μικρών αλλαγών στο

φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης στην κατεύθυνση  $z$ , με το πραγματικό μέρος σταθερό, η απορρόφηση,  $Abs$  γίνεται:

$$Abs(z) = \int_0^z a(z') dz' \quad 3.6$$

Η εξίσωση 3.4 ισχύει και στην περίπτωση της ανισοτροπικής απορρόφησης (εξ. 3.6). Έτσι, η ένταση  $I(z)$  μπορεί να υπολογιστεί εάν ο συντελεστής απορρόφησης είναι γνωστός. Η εικόνα 3.6 δείχνει ένα τυπικό παράδειγμα της έντασης των στάσιμων κυμάτων σε ένα φωτοευαίσθητο υλικό που έχει επιστρωθεί σε οξειδίο του πυριτίου.



Εικόνα 3.6: Ένταση των στάσιμων κυμάτων μέσα στο φωτοευαίσθητο υλικό στην αρχή της έκθεσης (850nm ρητίνη πάνω σε 100nm SiO<sub>2</sub> σε πυρίτιο,  $\lambda = 436\text{nm}$ ). Η ένταση που απεικονίζεται είναι σχετική ως προς την προσπίπτουσα ένταση.

### 3.4 Η κινητική της έκθεσης

Η κινητική της έκθεσης φωτοευαίσθητων υλικών είναι στενά συνδεδεμένη με το φαινόμενο της απορρόφησης. Η συζήτηση που ακολουθεί ξεκινάει με την περιγραφή της απορρόφησης, έπειτα παρουσιάζεται η χημική κινητική της έκθεσης και τέλος περιγράφεται η χημεία των φωτοευαίσθητων υλικών χημικής ενίσχυσης.

Η έκθεση έχει ως στόχο την αλλαγή της διαλυτότητας των εκτιθέμενων περιοχών του υμενίου. Στις περιπτώσεις των συμβατικών ρητινών αυτό συμβαίνει λόγω μετατροπής του αδιάλυτου φωτοευαίσθητου συστατικού σε ένα διαλυτό προϊόν. Στις περιπτώσεις των ρητινών χημικής ενίσχυσης η έκθεση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ισχυρού οξέος, το οποίο αντιδρά καταλυτικά με τις ομάδες προστασίας του μορίου, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης μετά την έκθεση. Αυτή η αντίδραση οδηγεί στην αποπροστασία των μορίων της ρητίνης ή τη δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ των μορίων της.

#### 3.4.1 Απορρόφηση

Το φαινόμενο της απορρόφησης μπορεί να περιγραφεί τόσο σε μακροσκοπική όσο και σε μικροσκοπική κλίμακα. Σε μακροσκοπική κλίμακα η απορρόφηση περιγράφεται από τη γνωστή σχέση των Lambert και Beer, η οποία είναι μια γραμμική σχέση της απορρόφησης συναρτήσει του μήκους της διαδρομής του φωτός μέσα στο υλικό και της συγκέντρωσης των ειδών (μορίων / ατόμων) που απορροφούν. Σε μικροκλίμακα, ένα φωτόνιο απορροφάται από ένα άτομο ή μόριο, με αποτέλεσμα την προαγωγή ενός ηλεκτρονίου σε

υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Και οι δυο μέθοδοι δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για την περιγραφή της επίδρασης του φωτός σε ένα φωτοευαίσθητο υλικό.

Ο βασικός νόμος της απορρόφησης είναι εμπειρικός, χωρίς καμία γνωστή εξαίρεση. Αρχικά προτάθηκε από τον Lambert σε διαφορική μορφή:

$$\frac{dI}{dz} = -aI \quad 3.7$$

όπου  $I$  είναι η ένταση του φωτός, καθώς αυτό κινείται μέσα στο υλικό, και  $a$  είναι ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού και έχει διαστάσεις αντιστρόφου μήκους. Σε ένα ομογενές υλικό (όπου το  $a$  δεν είναι συνάρτηση του  $z$ ), η εξίσωση 3.7 μετά από ολοκλήρωση γίνεται:

$$I(z) = I_0 e^{-az} \quad 3.8$$

όπου  $z$  είναι η απόσταση που διένυσε το φως μέσα στο υλικό και  $I_0$  είναι η ένταση του φωτός για  $z = 0$ . Εάν το υλικό είναι ανομοιογενές, η εξίσωση 3.8 γίνεται:

$$I(z) = I_0 e^{-Abs(z)} \quad 3.9$$

όπου  $Abs(z)$  δίνεται από τη σχέση 3.6

Το 1852 ο Beer έδειξε ότι για αραιά διαλύματα, ο συντελεστής απορρόφησης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των ειδών (ατόμων / μορίων) που απορροφούν:

$$a_{solution} = a \cdot c \quad 3.10$$

όπου  $a$  είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης, ο οποίος δίνεται από τη σχέση  $a = \alpha MW / \rho$ ,  $MW$  είναι το μοριακό βάρος,  $\rho$  η πυκνότητα και  $c$  η συγκέντρωση. Η συνθήκη του αραιού διαλύματος εκφράζει ένα θεμελιώδη περιορισμό του νόμου του Beer. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, όπου τα μόρια που απορροφούν είναι κοντά το ένα στο άλλο, η απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα μόριο μπορεί να επηρεαστεί από ένα γειτονικό του μόριο (Skoog 2004). Η αλληλεπίδραση αυτή είναι σχετισμένη με την συγκέντρωση, με αποτέλεσμα να υπάρχει απόκλιση από τη γραμμική σχέση (εξ. 3.10). Μια ακόμα προφανή απόκλιση από το νόμο του Beer συμβαίνει όταν το πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης αλλάζει σημαντικά με τη συγκέντρωση.

Για ένα στερεό το οποίο αποτελείται από  $N$  συστατικά, ο ολικός συντελεστής απορρόφησης δίνεται από τη σχέση:

$$a_T = \sum_{j=1}^N a_j c_j \quad 3.11$$

Το ποσοστό του φωτός που απορροφάται από το  $i$  συστατικό δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{I_{Ai}}{I_{AT}} = \left( \frac{a_i c_i}{a_T} \right) \quad 3.12$$

όπου  $I_{AT}$  είναι το ολικό φως που απορροφήθηκε από το υμένιο, και  $I_{Ai}$  είναι το φως που απορροφήθηκε από το  $i$  συστατικό.



Η αρχή της μακροσκοπικής απορρόφησης θα εφαρμοστεί τώρα σε ένα τυπικό φωτοευαίσθητο υλικό θετικού τόνου. Ένα φωτοευαίσθητο υλικό DNQ αποτελείται από τέσσερα κύρια συστατικά: τη βασική ρητίνη  $R$ , η οποία δίνει στο υλικό απαραίτητες δομικές ιδιότητες, ένα φωτοχημικά ενεργό συστατικό  $M$ , τα προϊόντα της έκθεσης  $P$ , τα οποία παράγονται από την αντίδραση του  $M$  με υπεριώδες φως, και τον διαλύτη  $S$ . Παρόλο που η θέρμανση πριν την έκθεση έχει ως στόχο την απομάκρυνση του διαλύτη από το υμένιο (βλ. παράγραφο 2.4), μελέτες έχουν δείξει ότι το υμένιο μπορεί να περιέχει έως και 10% διαλύτη μετά από 30min θέρμανσης στους 100°C (Shaw, et al. 1977). Ο συντελεστής απορρόφησης δίνεται από τη σχέση:

$$a = a_M M + a_P P + a_R R + a_S S \quad 3.13$$

Εάν η αρχική συγκέντρωση του PAC είναι  $M_0$  (π.χ. πριν την έκθεση σε υπεριώδες φως), η στοιχειομετρία της αντίδρασης έκθεσης δίνει:

$$P = M - M_0 \quad 3.14$$

Η εξίσωση 3.13 μπορεί να γραφτεί και ως (Dill, et al. 1975):

$$a = Am + B \quad 3.15$$

όπου  $A = (\alpha_M - \alpha_P)M_0$ ,  $B = \alpha_P M_0 + \alpha_R R + \alpha_S S$ ,  $m = M / M_0$ . Το  $A$  και το  $B$  ονομάζονται bleachable και nonbleachable συντελεστές απορρόφησης, αντίστοιχα, και αποτελούν τις δύο πρώτες παραμέτρους του Dill (Dill, et al. 1975).

Τα  $A$  και  $B$  μπορούν να μετρηθούν πειραματικά (Dill, et al. 1975) και μπορούν εύκολα να συσχετιστούν με τις καμπύλες απορρόφησης του φωτοευαίσθητου υλικού, οι οποίες εξάγονται πειραματικά με χρήση φασματοφωτομέτρου UV. Όταν η ρητίνη είναι πλήρως εκτεθειμένη,  $M = 0$  και:

$$a_{\text{exposed}} = B \quad 3.16$$

Όμοια, όταν η ρητίνη είναι ανέκθετη,  $m = 1$  ( $M = M_0$ ) και:

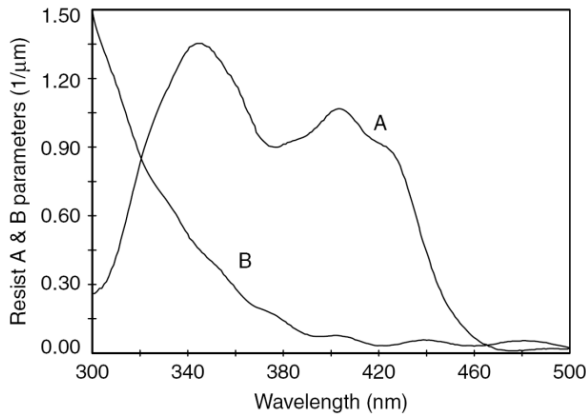
$$a_{\text{unexposed}} = A + B \quad 3.17$$

Από τις εξισώσεις 3.16 και 3.17, το  $A$  μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$A = a_{\text{unexposed}} - a_{\text{exposed}} \quad 3.18$$

Με αυτόν τον τρόπο, τα  $A(\lambda)$  και  $B(\lambda)$  (δηλαδή οι τιμές των  $A$  και  $B$  συναρτήσεων του μήκους κύματος), μπορούν να υπολογιστούν από τις καμπύλες απορρόφησης, στο UV, του ανέκθετου και του πλήρως εκτεθειμένου υλικού (Εικόνα 3.7).

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένα, ο νόμος του Beer είναι εμπειρικός, και για αυτό το λόγο πρέπει να επαληθεύεται πειραματικά. Στην περίπτωση των φωτοευαίσθητων υλικών θετικού τόνου, αυτό σημαίνει τη δημιουργία διαφορετικών διαλυμάτων του υλικού, με λόγο PAC : ρητίνη και τη μέτρηση των παραμέτρων  $A$  σε κάθε περίπτωση. Έχει δειχθεί ότι ο νόμος του Beer ισχύει για συμβατικά φωτοευαίσθητα υλικά σε όλο το εύρος των πρακτικών συγκεντρώσεων PAC (Mack 1988).



Εικόνα 3.7: Παράδειγμα καμπυλών των παραμέτρων  $A$  και  $B$  ενός φωτοευαίσθητου υλικού συναρτήσει του μήκους κύματος. (Mack 1988)

### 3.4.2 Η κινητική της έκθεσης

Σε μικροκλίμακα, η διαδικασία της απορρόφησης μπορεί να περιγραφεί ως η απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα άτομο ή μόριο, με αποτέλεσμα ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο να προαχθεί σε ανώτερη ενεργειακή κατάσταση. Αυτό το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για το φωτοευαίσθητο συστατικό διότι η απορρόφηση υπεριώδους φωτός είναι αυτή που οδηγεί στη χημική μετατροπή του  $M$  σε  $P$ .



Αυτή η αρχή δηλώνεται από τον πρώτο νόμο της φωτοχημείας: μόνο το φως που απορροφάται από ένα μόριο είναι ικανό να προκαλέσει φωτοχημική αλλαγή σε αυτό. Η χημική αντίδραση 3.19 μπορεί να γραφεί σε γενική μορφή ως:



όπου  $M$  είναι το φωτοευαίσθητο συστατικό,  $M^*$  είναι ένα μόριο σε διεγερμένη κατάσταση,  $P$  είναι το προϊόν και  $k_1$ ,  $k_2$  και  $k_3$  είναι οι σταθερές του ρυθμού της κάθε αντίδρασης. Ο μηχανισμός της αντίδρασης 3.20 υποθέτει ότι όλες οι αντιδράσεις είναι πρώτης τάξης, οπότε η εξίσωση του ρυθμού για κάθε είδος είναι:

$$\frac{dM}{dt} = k_2 M^* - k_1 M \quad \frac{dM^*}{dt} = k_1 M - (k_2 + k_3) M^* \quad \frac{dP}{dt} = k_3 M^* \quad 3.21$$

Σε κατάσταση ισορροπίας, η οποία επέρχεται μετά από ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα (της τάξης των  $10^{-8}$  sec (Albers and Novotny 1980)), το διεγερμένο μόριο  $M^*$  δημιουργείται όσο γρήγορα καταστρέφεται. Σε μαθηματική μορφή:

$$\frac{dM^*}{dt} = 0 \quad 3.22$$

Από τις εξισώσεις 3.21 και 3.22 προκύπτει:

$$\frac{dM}{dt} = -KM, \quad K = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} \quad 3.23$$

Υποθέτοντας ότι το  $K$  παραμένει σταθερό με το χρόνο:

$$M = M_0 e^{-Kt} \quad 3.24$$

Ο ολικός συντελεστής του ρυθμού,  $K$ , είναι μία συνάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας έκθεσης. Η ανάλυση της απορρόφησης ενός φωτονίου σε μικροκλίμακα προβλέπει ότι το  $K$  είναι απευθείας ανάλογο της έντασης της ακτινοβολίας έκθεσης (Mack 1988). Έτσι, μια πιο χρήσιμη μορφή της εξίσωσης 3.23 είναι:

$$\frac{dm}{dt} = -C \cdot I \cdot m \quad 3.25$$

όπου  $m$  είναι η κανονικοποιημένη συγκέντρωση του PAC ( $m = M/M_0$ ), και  $C$  είναι ο συντελεστής ρυθμού έκθεσης του υλικού και αποτελεί την τρίτη παράμετρο του Dill.

Η λύση της εξίσωσης 3.25 είναι απλή εάν υποθέσουμε ότι η ένταση της ακτινοβολίας μέσα στη ρητίνη είναι σταθερή κατά τη διάρκεια της έκθεσης. Κάτι τέτοιο όμως δεν ισχύει γενικότερα. Στην πραγματικότητα, πολλές συμβατικές ρητίνες γίνονται πιο διάφανες όσο το φωτοευαίσθητο συστατικό  $M$  μετατρέπεται στο προϊόν  $P$ . Αυτό αντιστοιχεί σε μία θετική τιμή του  $A$  όπως φαίνεται, για παράδειγμα, στην εικόνα 3.7. Λόγω της αλλαγής της έντασης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης, η σχέση αυτή πρέπει να είναι γνωστή για την επίλυση της εξίσωσης του ρυθμού έκθεσης. Στην απλούστερη περίπτωση μίας ρητίνης που είναι επιστρωμένη πάνω σε ένα υπόστρωμα του ίδιου δείκτη διάθλασης, μόνο η απορρόφηση επηρεάζει την ένταση μέσα στη ρητίνη. Έτσι, ο νόμος του Lambert για την απορρόφηση μαζί με το νόμο του Beer, μπορούν να εφαρμοστούν, δίνοντας:

$$\frac{dI}{dz} = -(Am + B)I \quad 3.26$$

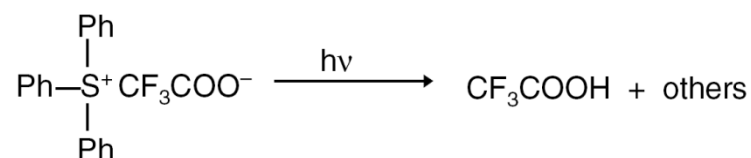
όπου η εξίσωση 3.15 χρησιμοποιήθηκε για να συσχετίσει το συντελεστή απορρόφησης με τη σχετική συγκέντρωση του PAC. Οι εξισώσεις 3.25 και 3.26 είναι συσχετισμένες, και έτσι γίνονται μη γραμμικές μερικές διαφορικές εξισώσεις, οι οποίες πρέπει να επιλυθούν ταυτόχρονα. Η επίλυση των εξισώσεων 3.25 και 3.26 αρχικά έγινε αριθμητικά στην περίπτωση της προσομοίωσης της λιθογραφίας (Dill, et al. 1975). Η ίδια λύση παρουσιάστηκε πιο πρόσφατα από τους Diamond και Sheats (Diamond and Sheats 1986) και από τους Babu και Barouch (Babu and Barouch 1986). Αυτές οι λύσεις παίρνουν τη μορφή μίας αριθμητικής ολοκλήρωσης, η οποία είναι πιο απλή από τη λύση δύο διαφορικών εξισώσεων.

Παρόλο την ύπαρξη αναλυτικής λύσης για το απλό πρόβλημα της έκθεσης με μόνο απορρόφηση, σε πιο ρεαλιστικά προβλήματα η μεταβολή της έντασης με το βάθος μέσα στο υμένιο είναι πιο πολύπλοκη από την εξίσωση 3.26. Στην πραγματικότητα, η έκθεση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία στάσιμων κυμάτων, όπως περιγράφηκε προηγούμενα. Σε αυτή την περίπτωση οι παραπάνω εξισώσεις δίνουν την ένταση μέσα στη ρητίνη ως συνάρτηση της κατανομής του PAC,  $m(x,y,z,t)$ . Αρχικά αυτή η κατανομή είναι  $m(x, y, z, 0) = I$ . Με δεδομένη την κατανομή αυτή, μπορεί να υπολογιστεί η ένταση του φωτός,  $I(x,y,z,0)$ . Η εξίσωση της έκθεσης (εξ. 3.25) μπορεί να ολοκληρωθεί για ένα μικρό χρονικό βήμα,  $\Delta t$ , για την εξαγωγή της νέας κατανομής του PAC,  $m(x, y, z, \Delta t)$ . Η υπόθεση που γίνεται είναι ότι για αυτό το μικρό χρονικό βήμα στο χρόνο έκθεσης, η ένταση του φωτός παραμένει σχεδόν

σταθερή, και αυτό οδηγεί σε μια εκθετική λύση. Η νέα αυτή κατανομή του PAC χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της κατανομής της έντασης σε χρόνο  $\Delta t$ ,  $I(x, y, z, \Delta t)$ , η οποία με τη σειρά της μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της κατανομής του PAC την επόμενη χρονική στιγμή,  $m(x, y, z, 2\Delta t)$ . Η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου ολοκληρωθεί η έκθεση.

### 3.4.3 Φωτοευαίσθητα υλικά χημικής ενίσχυσης

Τα φωτοευαίσθητα υλικά χημικής ενίσχυσης αποτελούνται από μια πολυμερική ρητίνη (πιθανώς «μπλοκαρισμένη» για την αναστολή της διάλυσης), έναν φωτοευαισθητοποιητή, και πιθανώς από ένα συστατικό για τη δημιουργία σταυροδεσμών ή κάποιο άλλο πρόσθετο. Ο φωτοευαισθητοποιητής παράγει ένα ισχυρό οξύ κατά την έκθεση του σε βαθύ υπεριώδες φως (Deep Ultra Violet, DUV). Η αντίδραση ενός συνήθη φωτοευαισθητοποιητή (triphenylsulfonium, TPS) είναι:



Ο PAG αναμιγνύεται με την πολυμερική ρητίνη σε συγκεντρώσεις 5% - 15% κατά βάρος, με μια τιμή 10% να είναι η πιο συνηθισμένη. Το οξύ που παράγεται σε αυτή την περίπτωση (trifluoroacetic acid) είναι παράγωγο του acetic acid. Η κινητική της αντίδρασης έκθεσης είναι πρώτης τάξης και περιγράφεται ως:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -C \cdot I \cdot G \quad 3.27$$

όπου  $G$  είναι η συγκέντρωση του PAG σε χρόνο  $t$  (η αρχική συγκέντρωση είναι  $G_0$ ),  $I$  είναι η ένταση της έκθεσης, και  $C$  ο συντελεστής του ρυθμού έκθεσης (exposure rate constant). Για σταθερή ένταση, η εξίσωση μπορεί να επιλυθεί ως προς  $G$ :

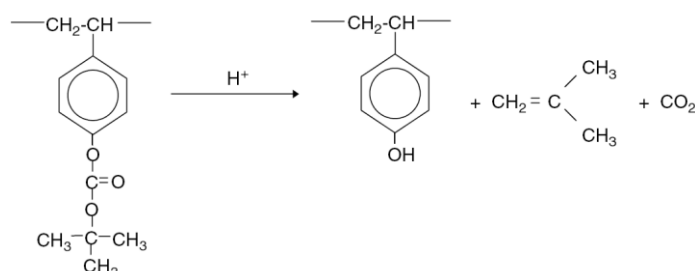
$$G = G_0 e^{-Ct} \quad 3.28$$

Η συγκέντρωση του οξέος  $H$  δίνεται από τη σχέση:

$$H = G_0 - G = G_0(1 - e^{-Ct}) \quad 3.29$$

Η έκθεση της ρητίνης με ένα εναέριο είδωλο,  $I(x)$ , έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός λανθάνοντος ειδώλου οξέος (acid latent image),  $H(x)$ . Μετά την έκθεση ακολουθεί θέρμανση, που ως στόχο έχει τη έναρξη μιας χημικής αντίδρασης. Αυτή μπορεί να είναι η ενεργοποίηση ενός συστατικού για τη δημιουργία σταυροδεσμών στην περίπτωση των ρητινών αρνητικού τόνου, ή την αποπροστασία του πολυμερούς στην περίπτωση ρητινών θετικού τόνου. Η αντίδραση καταλύεται από το οξύ, έτσι ώστε το οξύ να μην καταναλώνεται από την αντίδραση και το  $H$  να παραμένει σταθερό. Οι Ito και Willson πρώτοι πρότειναν την ιδέα της αποπροστασίας ενός πολυμερούς για την αλλαγή της διαλυτότητάς του (Ito and Willson 1983). Χρησιμοποιείται ένα βασικό πολυμερές, το πολύ-

υδροξυστυρένιο, το οποίο είναι ευδιάλυτο σε υδατικό διάλυμα εμφανιστή. Το υδροξύλιο είναι υπεύθυνο για την μεγάλη διαλυτότητα του PHS, και για αυτό το λόγο «μπλοκάρισμα» αυτών των ομάδων (πχ. αντίδραση του υδροξυλίου με ένα μεγαλύτερο μόριο) έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαλυτότητας. Οι Ito και Willson χρησιμοποίησαν μια ομάδα t-BOC (t-butoxycarbonyl), και αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη μετατροπή του PHS σε ένα πολυμερές που διαλύεται πολύ αργά. Υπό την παρουσία οξέος και θερμότητας, το «μπλοκαρισμένο» πολυμερές υφίσταται οξείδωση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία του ευδιάλυτου υδροξυλίου όπως φαίνεται από την αντίδραση:



Ένα μειονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι ότι το t-BOC που ελευθερώνεται είναι ασταθές και εξατμίζεται με τη θέρμανση, με αποτέλεσμα την συρρίκνωση του υμενίου στις εκτιθέμενες περιοχές. Για τη μείωση της συρρίκνωσης (κάτω από το 10%) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ομάδες προστασίας μεγάλου μοριακού βάρους. Η ομάδα προστασίας είναι πολύ αποτελεσματική στην αναστολή της διάλυσης, με αποτέλεσμα να πρέπει να αποπροστατευτούν σχεδόν όλα τα προστατευμένα μονομερή, για την επίτευξη μεγάλης διαφοράς στη διαλυτότητα. Για αυτό το λόγο, το πολυμερές μπορεί να γίνει πιο ευαίσθητο, «μπλοκάροντας» μερικώς το PHS. Τυπικές τιμές κυμαίνονται από 10% - 30% των ομάδων υδροξυλίου του πολυμερούς. Τα μοριακά βάρη του PHS κυμαίνονται από 3000 - 5000, τα οποία δίνουν περίπου 20 - 35 ομάδες υδροξυλίου ανά μόριο.

Αν υποθέσουμε ότι  $M$  είναι η συγκέντρωση κάποιων ενεργών θέσεων, αυτές οι θέσεις «καταναλώνονται» (δηλαδή αντιδρούν) σύμφωνα με μια κινητική  $n$  τάξης ως προς  $H$  και πρώτης τάξης ως προς  $M$ :

$$\frac{\partial M}{\partial t'} = -K_{amp} M H^n \quad 3.30$$

όπου  $K_{amp}$  είναι ο συντελεστής του ρυθμού της αντίδρασης ενίσχυσης (δημιουργία σταυροδεσμών, αποπροστασία, κτλ.) και  $t'$  είναι ο χρόνος θέρμανσης. Υποθέτοντας ότι το  $H$  είναι σταθερό, η εξίσωση 3.30 μπορεί να επιλυθεί για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των αντιδρώντων θέσεων  $X$ :

$$X = M_0 - M = M_0 (1 - e^{-K_{amp} H^n t'}) \quad 3.31$$

(Σημείωση: Παρόλο που το  $H^+$  δεν καταναλώνεται από την αντίδραση, η τιμή του  $H$  δεν είναι τοπικά σταθερή. Η διάχυση κατά τη διάρκεια του ΡΕΒ και οι διάφοροι μηχανισμοί απώλειας οξέος έχουν ως αποτέλεσμα την τοπική αλλαγή στη συγκέντρωση του οξέος, και για αυτό απαιτείται η χρήση ενός συστήματος εξισώσεων αντίδρασης - διάχυσης. Η προσέγγιση ότι το  $H$  είναι σταθερό είναι χρήσιμη γιατί δίνει χρήσιμες πληροφορίες για την αντίδραση και ακριβή αποτελέσματα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.)

Κρίνεται χρήσιμο σε αυτό το σημείο να κανονικοποιήσουμε τις συγκεντρώσεις σε κάποιες αρχικές τιμές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια κανονικοποιημένη συγκέντρωση  $h$  για το οξύ, και τις κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και μη αντιδρώντων θέσεων  $x$  και  $m$ :

$$h = \frac{H}{G_0} \quad x = \frac{X}{M_0} \quad m = \frac{M}{M_0} \quad 3.32$$

Οι εξισώσεις 3.29 και 3.31 γίνονται:

$$h = 1 - e^{-Ct} \quad m = 1 - x = e^{-ah^n} \quad 3.33$$

όπου  $a$  είναι ο ολικός συντελεστής ενίσχυσης (lumped amplification constant) και είναι ίσος με  $G_0^n K_{amp} t'$ . Το αποτέλεσμα του ΡΕΒ είναι ένα λανθάνων ενισχυμένο είδωλο (amplified latent image)  $m(x)$ , το οποίο αντιστοιχεί σε ένα λανθάνων είδωλο έκθεσης (exposed latent image)  $h(x)$ , το οποίο έχει προκύψει από το εναέριο είδωλο  $I(x)$ .

Στην ανάλυση της κινητικής της αντίδρασης ενίσχυσης που προηγήθηκε, υποθέσαμε μια σταθερή τοπική συγκέντρωση του οξέος,  $H$ . Παρόλο που σε μερικές περιπτώσεις αυτό μπορεί να είναι ακριβές, συχνά αποτελεί μια κακή προσέγγιση. Στην πραγματικότητα το οξύ διαχέεται κατά τη θέρμανση. Σε μία διάσταση, η καθιερωμένη εξίσωση διάχυσης παίρνει τη μορφή:

$$\frac{\partial H}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_H \frac{\partial H}{\partial z} \right) \quad 3.34$$

όπου  $D_H$  είναι ο συντελεστής διάχυσης του οξέος στη ρητίνη. Η επίλυση αυτής της εξίσωσης απαιτεί: δύο οριακές συνθήκες, μία αρχική συνθήκη και το συντελεστή διάχυσης ως συνάρτηση της θέσης και του χρόνου.

Η αρχική συνθήκη είναι η αρχική κατανομή του οξέος μέσα στο υμένιο,  $H(x,0)$ , η οποία προκύπτει από την έκθεση του ΡΑΓ. Οι δύο οριακές συνθήκες είναι στην κορυφή και κάτω μέρος του υμενίου. Η επιφάνεια του δισκίου θεωρείται αδιαπέραστη και η οριακή συνθήκη σε αυτό το σημείο επιβάλλει μηδενική διάχυση προς το δισκίο. Η οριακή συνθήκη στην κορυφή του υμενίου εξαρτάται από τη διάχυση του οξέος στην ατμόσφαιρα πάνω από το δισκίο. Παρόλο που αυτή η απώλεια οξέος είναι πιθανή στην πραγματικότητα, δεν θα ληφθεί εδώ υπόψη, και θα θεωρηθεί ότι και η διεπιφάνεια στο πάνω μέρος του υμενίου είναι αδιαπέραστη.

Η λύση της εξίσωσης 3.34 μπορεί τώρα να προκύψει εάν είναι γνωστός ο συντελεστής διάχυσης του οξέος μέσα στη ρητίνη. Δυστυχώς κάτι τέτοιο είναι πολύ πολύπλοκο, λόγω δύο κύριων παραμέτρων: ο συντελεστής διάχυσης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και πιθανώς από την έκταση της ενίσχυσης. Επειδή η θερμοκρασία αλλάζει με τον χρόνο, κατά τη θέρμανση, ο συντελεστής διάχυσης θα είναι μία συνάρτηση του χρόνου. Η επίδραση της συγκέντρωσης στον συντελεστή διάχυσης είναι αποτέλεσμα της αύξησης του ελεύθερου όγκου στις ρητίνες θετικού τόνου: όσο η αντίδραση ενίσχυσης προχωράει, η ομάδα προστασίας του πολυμερούς εξατμίζεται, με αποτέλεσμα τη μείωση του πάχους του υμενίου και την αύξηση του ελεύθερου όγκου. Επειδή η συγκέντρωση του οξέος είναι συνάρτηση της θέσης και του χρόνου, ο συντελεστής διάχυσης στην εξίσωση 3.34 πρέπει να

υπολογιστεί ως μέρος της λύσης της εξίσωσης 3.34, με μία επαναληπτική μέθοδο. Η ταυτόχρονη επίλυση των εξισώσεων 3.30 και 3.34 ονομάζεται σύστημα αντίδρασης-διάχυσης (reaction-diffusion system).

Η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από τη θερμοκρασία μπορεί να εκφραστεί με μία εξίσωση Arrhenius:

$$D_0(T) = A_R e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 3.35$$

όπου  $D_0$  είναι η γενικός συντελεστής διάχυσης (general diffusivity),  $A_R$  είναι ο συντελεστής Arrhenius και  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης. Μια πλήρης αντιμετώπιση της αντίδρασης ενίσχυσης θα περιελάμβανε ένα θερμικό μοντέλο για την πλάκα θέρμανσης, για τον υπολογισμό της μεταβολής της θερμοκρασίας του δισκίου με το χρόνο (Mack, et al. 1994). Για την απλούστευση του προβλήματος θα θεωρηθεί ότι η κατανομή της θερμοκρασίας είναι ιδανική: η θερμοκρασία της ρητίνης είναι μηδέν (δηλαδή αρκετά μικρή ώστε να μην συμβεί διάχυση ή αντίδραση) μέχρι την αρχή της θέρμανσης. Τη χρονική στιγμή που αρχίζει η θέρμανση, η θερμοκρασία αυξάνεται απότομα μέχρι την τελική της τιμή, όπου παραμένει σταθερή μέχρι το τέλος της θέρμανσης. Μετά το τέλος της θέρμανσης η θερμοκρασία πέφτει πάλι στο μηδέν.

Η εξάρτηση από τη συγκέντρωση είναι λιγότερη εμφανής. Αρκετά μοντέλα έχουν προταθεί και έχουν επαληθευτεί για αυτή την εξάρτηση. Η απλούστερη μορφή ενός τέτοιου μοντέλου (εκτός από την περίπτωση του σταθερού συντελεστή διάχυσης) θα ήταν γραμμική. Υποθέτοντας ότι  $D_0$  είναι ο συντελεστής διάχυσης του οξέος σε μια περιοχή μη αντιδρώντων θέσεων, και  $D_f$  ο συντελεστής διάχυσης του οξέος στη πλήρως αποπροστατευμένη ρητίνη:

$$D_H = D_0 + x(D_f - D_0) \quad 3.36$$

Εδώ ο συντελεστής διάχυσης έχει εκφραστεί ως συνάρτηση της έκτασης της αντίδρασης ενίσχυσης. Άλλες εκφράσεις για το ίδιο μοντέλο μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία, όπως στα Fujita, et al. 1960 και Bornside, et al. 1991.

Μέσω διαφόρων μηχανισμών, το οξύ που παράγεται κατά την έκθεση της ρητίνης μπορεί να χαθεί και για αυτό να μην συμβάλει στην καταλυτική αντίδραση αλλαγής της διαλυτότητας του υμενίου. Υπάρχουν δύο βασικοί μηχανισμοί απώλειας οξέος: απώλεια κατά τη διάρκεια μεταξύ έκθεσης και θέρμανσης μετά από αυτήν, και απώλεια κατά τη θέρμανση μετά την έκθεση.

Ο πρώτος τύπος οδηγεί σε φαινόμενα καθυστέρησης – το αποτέλεσμα της λιθογραφίας επηρεάζεται από την καθυστέρηση από την έκθεση μέχρι τη θέρμανση. Αυτά τα φαινόμενα μπορεί να είναι καταστροφικά (MacDonald, et al. 1991, Dean and Carpio 1994). Ο τυπικός μηχανισμός απώλειας οξέος λόγω καθυστέρησης είναι η διάχυση μολυσματικών βάσεων από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια του υμενίου. Το αποτέλεσμα είναι η εξουδετέρωση του οξέος στην επιφάνεια της ρητίνης και μείωση της ενίσχυσης σε αυτή την περιοχή. Για τις ρητίνες αρνητικού τόνου αυτό σημαίνει ότι η επιφάνεια παραμένει ευδιάλυτη και το αποτέλεσμα είναι απώλεια ρητίνης κατά την εμφάνιση. Για τις ρητίνες θετικού τόνου, τα αποτελέσματα είναι πιο καταστροφικά, διότι επαρκής μόλυνση από βάσεις οδηγεί σε μια αδιάλυτη επιφάνεια του υμενίου, η οποία εμποδίζει τη διάλυση να προχωρήσει μέχρι το

εσωτερικό του. Σε ακραίες περιπτώσεις, δεν παρατηρείται κανένα σχήμα μετά το πέρας της εμφάνισης. Τα φαινόμενα αυτά μπορούν να συνοψολογιστούν όπως (π.χ.) περιγράφεται στο Ohfujii, et al. 1993.

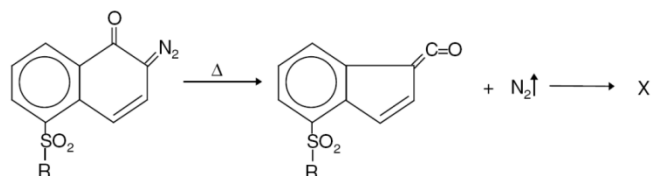
Η απώλεια οξέος κατά τη διάρκεια του PEB μπορεί να συμβεί μέσω άλλων μηχανισμών. Για παράδειγμα, καθώς το οξύ διαχέεται μέσα στο υμένιο, μπορεί να συναντήσει θέσεις που θα το «παγιδέψουν», με αποτέλεσμα να μην μπορεί να λάβει μέρος σε περαιτέρω αντιδράσεις ενίσχυσης. Τέλος το οξύ μπορεί να εξατμιστεί στην κορυφή του υμενίου, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Ο βαθμός εξατμίσεως είναι μια συνάρτηση του μεγέθους του οξέος και της αλληλεπίδρασης με το πολυμερές.

Ο συνδυασμός ενός αντιδρώντος συστήματος και ενός συστήματος διάχυσης, όπου ο συντελεστής διάχυσης επηρεάζεται από την έκταση της αντίδρασης, ονομάζεται σύστημα αντίδρασης - διάχυσης. Η λύση ενός τέτοιου συστήματος απαιτεί την ταυτόχρονη επίλυση των εξισώσεων 3.30 και 3.34, χρησιμοποιώντας την εξίσωση 3.29 ως αρχική συνθήκη και την εξίσωση 3.36 για την περιγραφή της εξάρτησης του συντελεστή διάχυσης από την αντίδραση. Φυσικά, μπορεί να περιληφθεί οποιοσδήποτε μηχανισμούς απώλειας οξέος κρίνεται αναγκαίος. Ένας βολικός τρόπος επίλυσης ενός τέτοιου συστήματος είναι η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών (πχ. Incropera 2007). Οι εξισώσεις επιλύονται με προσέγγιση των διαφορικών εξισώσεων με εξισώσεις διαφορών. Με την πορεία στο χρόνο και την επίλυση για όλο το πεδίο σε κάθε χρονική στιγμή, η τελική λύση είναι το αποτέλεσμα μετά το τελευταίο χρονικό βήμα. Το κλειδί για μια ακριβή λύση είναι η επιλογή ενός ικανοποιητικά μικρού χρονικού βήματος. Αν η χωρική διάσταση που μας ενδιαφέρει είναι η  $\Delta x$  (ή η  $\Delta y$  ή  $\Delta z$ ), το χρονικό βήμα πρέπει να επιλεγεί έτσι ώστε το μήκος διάχυσης να είναι μικρότερο από το  $\Delta x$  (συνήθως επιλέγεται να είναι το ένα τρίτο του  $\Delta x$ ).

## 3.5 Φαινόμενα κατά τη θέρμανση της ρητίνης

### 3.5.1 Θέρμανση πριν την έκθεση

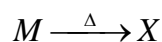
Ο στόχος της θέρμανσης της ρητίνης πριν την έκθεση είναι η απομάκρυνση του διαλύτη από το υμένιο. Όταν  $T_{PAB} > 70^{\circ}\text{C}$ , το φωτοευαίσθητο συστατικό μίας ρητίνης DNQ, θετικού τόνου, αρχίζει να αποσυντίθεται σε ένα μη φωτοευαίσθητο συστατικό. Ο μηχανισμός της αντίδρασης αποσύνθεσης πιστεύεται ότι είναι όμοιος με αυτόν της αντίδρασης του PAC κατά την έκθεση (Shaw, et al. 1977, Koyler 1979, Dill and Shaw 1977, Johnson 1986).



3.37

Η ταυτότητα του προϊόντος  $X$  θα συζητηθεί στην επόμενη παράγραφο.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του PAC ως συνάρτηση του χρόνου θέρμανσης και της θερμοκρασίας, χρησιμοποιούμε μια αντίδραση πρώτης τάξης:



3.38



όπου  $M$  είναι το φωτοευαίσθητο συστατικό. Εάν  $M_0'$  είναι η συγκέντρωση του PAC πριν το PAB και  $M_0$  η συγκέντρωση μετά τη θέρμανση, έχουμε:

$$m' = e^{-K_T t_b} \quad 3.39$$

όπου  $t_b$  είναι ο χρόνος θέρμανσης,  $K_T$  ο συντελεστής του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης σε θερμοκρασία  $T$  και  $m' = M_0' / M_0$ . Η εξάρτηση του  $K_T$  από τη θερμοκρασία μπορεί να εκφραστεί μέσω μια εξίσωσης Arrhenius:

$$K_T = A_R e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 3.40$$

όπου  $A_R$  είναι ο συντελεστής Arrhenius,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης και  $R$  η σταθερά των αερίων. Έτσι, οι δύο παράμετροι,  $E_a$  και  $A_R$ , μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του  $m'$  συναρτήσει των συνθηκών θέρμανσης, δεδομένου ότι ισχύει η εξίσωση Arrhenius. Σε συνηθισμένες συνθήκες θέρμανσης, για τα κοινά φωτοευαίσθητα υλικά, η εξίσωση Arrhenius φαίνεται να ισχύει.

Το αποτέλεσμα αυτής της αποσύνθεσης είναι μια αλλαγή στη σύσταση του φωτοευαίσθητου υλικού. Για αυτό το λόγο, οποιαδήποτε παράμετρος εξαρτάται από την ποσοτική σύσταση της ρητίνης, εξαρτάται και από το PAB. Οι κυριότερες παράμετροι χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: (1) οπτικές παράμετροι, όπως ο συντελεστής απορρόφησης της ρητίνης και (2) παράμετροι της εμφάνισης, όπως ο ρυθμός εμφάνισης του ανέκθετου και του πλήρως εκθετιμένου υλικού. Θα περιγραφεί μία μέθοδο για τον υπολογισμό των  $E_a$  και  $A_R$  για την δυνατότητα ποσοτικοποίησης αυτών των φαινομένων του PAB.

Όπως περιγράφηκε προηγούμενα, στο μοντέλο που προτάθηκε από τον Dill (Dill, et al. 1975), η έκθεση ενός φωτοευαίσθητου υλικού μπορεί να περιγραφεί από τρεις παραμέτρους,  $A$ ,  $B$  και  $C$ . Οι παράμετροι  $A$  και  $B$  σχετίζονται με τον συντελεστή απορρόφησης της ρητίνης,  $a$ , και η παράμετρος  $C$  είναι ο ολικός συντελεστής του ρυθμού της αντίδρασης έκθεσης. Πιο συγκεκριμένα:

$$\begin{aligned} a &= Am + B \\ A &= (a_M - a_P)M_0 \\ B &= a_P M_0 + a_R R + a_S S \end{aligned} \quad 3.41$$

όπου οι διάφορες ποσότητες έχουν την ίδια σημασία με αυτή που δόθηκε στην παράγραφο 3.4.1. Αυτές οι εκφράσεις δεν λαμβάνουν υπόψη τα φαινόμενα του PAB στη σύσταση της ρητίνης. Για αυτό το λόγο, η εξίσωση 3.41 πρέπει να αλλαχτεί για να συμπεριλάβει την απορρόφηση από το συστατικό  $X$ :

$$B = a_P M_0 + a_R R + a_X X \quad 3.42$$

όπου  $a_X$  είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης του προϊόντος της αποσύνθεσης,  $X$ . Ο όρος για την απορρόφηση του διαλύτη έχει παραληφθεί. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης αποσύνθεσης δίνει:

$$X = M_0' - M_0 \quad 3.43$$

οπότε η εξίσωση 3.42 γίνεται:

$$B = a_p M_0 + a_R R + a_X (M_0' - M_0) \quad 3.44$$

Ας υποθέσουμε τις δύο ακραίες περιπτώσεις, δηλαδή καθόλου θέρμανση (no-bake, NB) και πλήρης θέρμανση (full-bake, FB). Όταν δεν υπάρχει θέρμανση (δηλαδή δεν υπάρχει αποσύνθεση),  $M_0' = M_0$  και :

$$\begin{aligned} A_{NB} &= (a_M - a_p) M_0' \\ B_{NB} &= a_p M_0' + a_R R \end{aligned} \quad 3.45$$

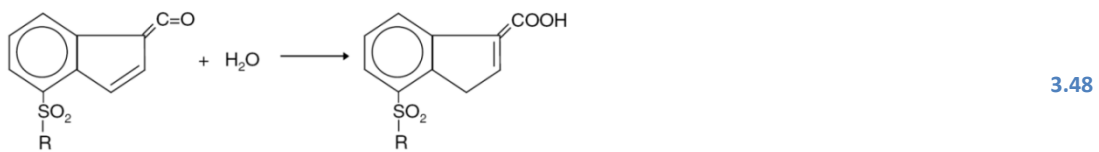
Πλήρης θέρμανση ορίζεται ως η θέρμανση που έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη αποσύνθεση του PAC. Έτσι  $M_0 = 0$  και:

$$\begin{aligned} A_{FB} &= 0 \\ B_{FB} &= a_X M_0' + a_R R \end{aligned} \quad 3.46$$

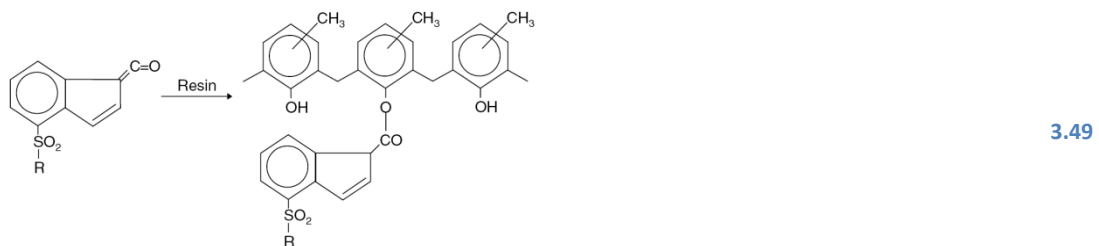
Χρησιμοποιώντας αυτές τις ειδικές περιπτώσεις στις γενικές εκφράσεις για τα  $A$  και  $B$ , έχουμε:

$$\begin{aligned} A &= A_{NB} m' \\ B &= B_{FB} - (B_{FB} - B_{NB}) m' \end{aligned} \quad 3.47$$

Ο ρυθμός εμφάνισης, όπως γνωρίζουμε, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του PAC στη ρητίνη. Παρόλα αυτά, το συστατικό  $X$  μπορεί να έχει μεγάλη επίδραση στο ρυθμό αυτό. Έχουν γίνει διάφορες μελέτες για την μελέτη της σύστασης του συστατικού  $X$  (Shaw, et al. 1977, Koyler 1979, Johnson 1986). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπάρχουν δύο πιθανά προϊόντα και το πιο πιθανό αποτέλεσμα της αποσύνθεσης κατά τη θέρμανση είναι ένα μείγμα και από τα δύο. Το πρώτο προϊόν σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης 3.48 και είναι όμοιο με το προϊόν της έκθεσης σε UV.



Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η αντίδραση 3.48 απαιτεί την παρουσία νερού. Μια δεύτερη αντίδραση που δεν απαιτεί την παρουσία νερού, είναι η εστεροποίηση του κετενίου με τη ρητίνη:



Και τα δύο πιθανά προϊόντα έχουν δραματική επίδραση στο ρυθμό εμφάνισης. Το καρβοξυλικό οξύ είναι πολύ ευδιάλυτο στον εμφανιστή και ενισχύει τη διάλυση. Ο ρυθμός εμφάνισης του ανέκθετου υλικού ( $r_{\min}$ ) θα αυξηθεί λόγω της παρουσίας του καρβοξυλικού οξέος. Ο ρυθμός εμφάνισης, όμως, του πλήρως εκτεθειμένου υλικού ( $r_{\max}$ ) δεν θα επηρεαστεί. Επειδή η χημεία της διάλυσης δεν αλλάζει, η μορφή της καμπύλης του ρυθμού εμφάνισης δεν θα αλλάξει.

Ο εστέρας, από την άλλη πλευρά, είναι πολύ δύσκολο να διαλυθεί σε υδατικό διάλυμα και για αυτό το λόγο εμποδίζει τη διαδικασία της εμφάνισης. Ύπαρξη του εστέρα, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του  $r_{\max}$ , αλλά περαιτέρω πληροφορίες για την επίδραση του στην ολική συμπεριφορά της εμφάνισης δεν είναι γνωστές.

Εάν οι δυο μηχανισμοί από τις εξισώσεις 3.48 και 3.49 ληφθούν υπόψη, ο ρυθμός από την εξίσωση 3.39 γίνεται:

$$\frac{dM_0}{dt} = -K_1 M_0 - K_2 [\text{H}_2\text{O}] M_0 \quad 3.50$$

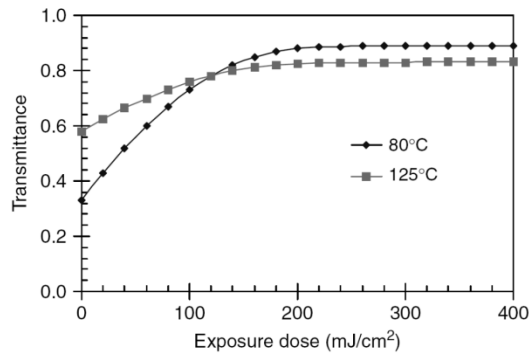
όπου  $K_1$  και  $K_2$  είναι οι συντελεστές του ρυθμού των αντιδράσεων 3.48 και 3.49 αντίστοιχα. Για δεδομένη συγκέντρωση νερού στο υμένιο, από τις εξισώσεις 3.50 και 3.39 έχουμε:

$$K_T = K_1 + K_2 [\text{H}_2\text{O}] \quad 3.51$$

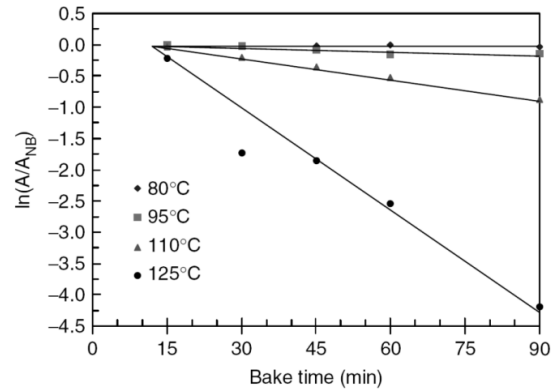
Για αυτό το λόγο, η σχετική σημασία των δύο αντιδράσεων εξαρτάται όχι μόνο από το λόγο των σταθερών του ρυθμού, αλλά και από τη συγκέντρωση του νερού στο υμένιο. Η συγκέντρωση του νερού είναι μία συνάρτηση των ατμοσφαιρικών συνθηκών και της διαδικασίας επίστρωσης του δισκίου. Περαιτέρω πειραματικές μετρήσεις του ρυθμού διάλυσης ως συνάρτηση των συνθηκών PAB είναι απαραίτητες για την ποσοτικοποίηση αυτών των φαινομένων.

Παρατηρώντας την εξίσωση 3.47, μπορούμε να δούμε ότι η παράμετρος  $A$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας τρόπος υπολογισμού του  $m'$ , δηλαδή του ποσοστού του PAC που παραμένει μετά το PAB. Μέτρηση του  $A$  ως συνάρτηση των συνθηκών θέρμανσης έχει ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης και του συντελεστή Arrhenius για την προτεινόμενη αντίδραση αποσύνθεσης. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο που περιγράφηκε από τον Dill (Dill, et al. 1975), μπορούμε να υπολογίσουμε τα  $A$ ,  $B$  και  $C$ , μετρώντας την οπτική εκπομπή (optical transmittance) ενός λεπτού υμενίου φωτοευαίσθητου υλικού σε υπόστρωμα γυαλιού, κατά τη διάρκεια της έκθεσης.

Παραδείγματα καμπυλών εκπομπής δίνονται στην εικόνα 3.8, όπου η εκπομπή έχει σχεδιαστεί ως συνάρτηση της δόσης έκθεσης. Οι διαφορετικές καμπύλες αναφέρονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες θέρμανσης. Από κάθε καμπύλη, μπορούν να υπολογιστούν οι παράμετροι  $A$ ,  $B$  και  $C$ . Η εικόνα 3.9 δείχνει τη μεταβολή του  $\ln(A / A_{NB})$  συναρτήσει των συνθηκών θέρμανσης. Η κλίση των καμπυλών αυτών είναι ίση με  $-KT$ , όπως μπορεί να υπολογιστεί από τις εξισώσεις 3.39 και 3.47. Γνωρίζοντας το  $K_T$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, μπορούμε να υπολογίσουμε τη ενέργεια ενεργοποίησης και τον συντελεστή Arrhenius από την εξίσωση 3.40. Να σημειώσουμε ότι οι παράμετροι  $A_{NB}$ ,  $B_{NB}$  και  $B_{FB}$  εξαρτώνται από το μήκος κύματος, ενώ οι  $E_a$  και  $A_R$  είναι ανεξάρτητες από αυτό.



Εικόνα 3.8: Δύο καμπύλες εκπομπής για τη ρητίνη Kodak 820 στα 365nm. Οι καμπύλες είναι για θέρμανση σε φούρνο για 30 λεπτά, στις θερμοκρασίες που αναγράφονται. (Mack and Carback 1985)



Εικόνα 3.9: Λογαριθμικό διάγραμμα της παραμέτρου  $A$  συναρτήσει των συνθηκών PAB για τη ρητίνη Kodak 820 στα 365nm. (Mack and Carback 1985)

Παρόλο που όλα τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν μέχρι τώρα αφορούν την θέρμανση σε φούρνο, η ίδια μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί για τη επίδραση του PAB όταν αυτό γίνεται σε θερμή πλάκα.

### 3.5.2 Θέρμανση μετά την έκθεση

Ο στόχος της θέρμανσης μετά την έκθεση διαφέρει αναλόγως της χημείας του φωτοευαίσθητου υλικού. Στην περίπτωση των συμβατικών ρητινών, το PEB έχει ως στόχο τη διάχυση του φωτοευαίσθητου συστατικού μέσα στο υμένιο, με αποτέλεσμα μείωση των στάσιμων κυμάτων (Walker 1975). Στην περίπτωση των ρητινών χημικής ενίσχυσης, το PEB χρησιμοποιείται για τη διάχυση των μορίων οξέος που έχουν παραχθεί κατά την έκθεση, για την καταλυτική αντίδρασή τους με τις ομάδες προστασίας του φωτοευαίσθητου υλικού. Και στην περίπτωση αυτή, η διάχυση των μορίων οξέος έχει ως αποτέλεσμα μείωση των στάσιμων κυμάτων, κάτι το οποίο είναι επιθυμητό για τον έλεγχο των διαστάσεων των παραγόμενων δομών. Σε αυτή την παράγραφο θα περιγραφεί ένα μαθηματικό μοντέλο που προβλέπει τα αποτελέσματα του PEB.

Γενικά, η μοριακή διάχυση ελέγχεται από τον δεύτερο νόμο του Fick για τη διάχυση, ο οποίος σε μία διάσταση είναι:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad 3.52$$

όπου  $C_A$  είναι η συγκέντρωση των ειδών  $A$  (π.χ. μόρια PAC ή μόρια οξέος),  $D$  είναι ο συντελεστής διάχυσης του  $A$  σε κάποια θερμοκρασία  $T$ , και  $t$  ο χρόνος στον οποίο το σύστημα είναι σε θερμοκρασία  $T$ .

Να σημειωθεί ότι ο συντελεστής διάχυσης υποτέθηκε ότι είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης. Αυτή η μερική διαφορική εξίσωση μπορεί να επιλυθεί, εάν είναι γνωστές κάποιες οριακές συνθήκες, δηλαδή η αρχική κατανομή του  $A$ . Ως μία πιθανή αρχική κατανομή του  $A$  στο υμένιο μπορεί να θεωρηθεί η συνάρτηση δέλτα του Dirac (Dirac delta function, ή αλλιώς impulse function) Σε κάποιο σημείο  $x_0$  υπάρχουν  $N$  μόρια της ουσίας  $A$  και σε όλα τα άλλα σημεία δεν υπάρχει καθόλου  $A$ . Έτσι, η συγκέντρωση στο  $x_0$  είναι

άπειρη. Με δεδομένη αυτή την αρχική κατανομή του  $A$ , η λύση της εξίσωσης 3.52 είναι η συνάρτηση κατανομής Gauss:

$$C_A(x) = \frac{N}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \quad 3.53$$

όπου  $\sigma = \sqrt{2Dt}$ , το μήκος διάχυσης, και  $r = x - x_0$ .

Στην πραγματικότητα, δεν υπάρχουν τέτοιες κατανομές. Θα μπορούσαμε να προσεγγίσουμε μια τέτοια κατανομή ως μία συγκέντρωση  $C_0$  κατανεμημένη σε μια μικρή περιοχή  $\Delta x$  γύρω από το  $x_0$ , με μηδενική συγκέντρωση εκτός της περιοχής αυτής. Μια προσεγγιστική μορφή της εξίσωσης 3.53 είναι:

$$C_A(x) = \frac{C_0\Delta x}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \quad 3.54$$

Αυτή η λύση είναι αρκετά ακριβής εάν ισχύει  $\Delta x < 3\sigma$ . Εάν υπάρχουν πολλές πηγές στις θέσεις  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , με αρχικές συγκεντρώσεις  $C_1, C_2, \dots, C_n$  αντίστοιχα, γύρω από μια περιοχή  $\Delta x$ , η συγκέντρωση του  $A$  στη θέση  $x$  μετά τη διάχυση θα είναι:

$$C_A(x) = \frac{\Delta x}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \sum C_n e^{-\frac{r_n^2}{2\sigma^2}} \quad 3.55$$

όπου  $r_n = x - x_n$ .

Επεκτείνοντας την ανάλυση για μια συνεχή αρχική συγκέντρωση  $C_0(x)$ , η εξίσωση 3.55 γίνεται:

$$C_A(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(x-x') e^{-\frac{x'^2}{2\sigma^2}} dx' \quad 3.56$$

όπου  $x'$  είναι η απόσταση από το σημείο  $x$ . Η εξίσωση 3.55 είναι απλά η συνέλιξη δύο συναρτήσεων:

$$C_A(x) = C_0(x) \otimes f(x) \quad 3.57$$

όπου

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί τώρα να επεκταθεί για διάχυση σε δύο διαστάσεις:

$$C_A(x, y) = C_0(x, y) \otimes f(x, y) \quad 3.58$$

όπου

$$f(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \quad r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

Η εξίσωση 3.58 μπορεί τώρα να εφαρμοστεί για τη διάχυση του φωτοευαίσθητου συστατικού μέσα στη ρητίνη, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης μετά την έκθεση. Μετά την έκθεση, η κατανομή του PAC μπορεί να εκφραστεί ως  $m(x, z)$ , όπου  $m$  είναι η κανονικοποιημένη συγκέντρωση. Σύμφωνα με την εξίσωση 3.58, η κανονικοποιημένη συγκέντρωση του PAC μετά το PEB,  $m^*(x, z)$ , δίνεται από τη σχέση:

$$m^*(x, z) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} m(x-x', z-z') e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} dx' dz' \quad 3.59$$

Για τον υπολογισμό της εξίσωσης 3.59 συνήθως τα ολοκληρώματα αντικαθιστώνται από αθροίσματα στα διαστήματα  $\Delta x$  και  $\Delta z$ . Σε αυτή την περίπτωση, πρέπει να ισχύουν οι περιορισμοί  $\Delta x < 3\sigma$  και  $\Delta z < 3\sigma$ . Εναλλακτικά είναι δυνατόν να επιλυθεί η εξίσωση της διάχυσης (εξίσωση 3.52) απ' ευθείας, χρησιμοποιώντας, για παράδειγμα, πεπερασμένες διαφορές.

Περιλαμβάνοντας αυτό το μοντέλο του PEB σε έναν προσομοιωτή λιθογραφίας μπορούμε να παρατηρήσουμε την επίδραση της θέρμανσης στα στάσιμα κύματα. Η μόνη παράμετρος που πρέπει να καθοριστεί είναι το μήκος διάχυσης,  $\sigma$ , ή ο συντελεστής διάχυσης  $D$  και ο χρόνος θέρμανσης  $t$ . Με τη σειρά του, το  $D$  είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας θέρμανσης,  $T$ , και φυσικά εξαρτάται από το σύστημα ρητίνης που χρησιμοποιείται. Έτσι, ένα είναι γνωστή η μεταβολή του  $D$  με τη θερμοκρασία για ένα δεδομένο σύστημα ρητίνης, είναι δυνατή η προσομοίωση του PEB για χρόνο  $t$  και θερμοκρασία  $T$ .

### 3.6 Εμφάνιση φωτοευαίσθητων υλικών

Ένα ολοκληρωμένο μοντέλο επεξεργασίας φωτοευαίσθητων υλικών θετικού τόνου απαιτεί μία μαθηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της εμφάνισης. Προηγούμενες προσπάθειες είχαν τη μορφή εμπειρικής προσαρμογής του ρυθμού εμφάνισης σε πειραματικά δεδομένα, ως συνάρτηση της έκθεσης (Dill, et al. 1975, Narasimham and Lounsbury 1977). Το μοντέλο που θα περιγραφεί παρακάτω ξεκινά από ένα πιο θεμελιώδες επίπεδο, υποθέτοντας ένα μηχανισμό αντίδρασης ο οποίος οδηγεί στην εξίσωση του ρυθμού εμφάνισης (Mack 1987). Οι συντελεστές του ρυθμού που περιλαμβάνονται στο μοντέλο μπορούν να υπολογιστούν από πειραματικά δεδομένα. Έχουν αναπτυχθεί και άλλα πιο εμπλουτισμένα μοντέλα για το ρυθμό εμφάνισης. Για παράδειγμα στο (Mack 1992) περιγράφεται ένα μοντέλο το οποίο περιλαμβάνει ένα μηχανισμό για την αναστολή της διάλυσης, που ως στόχο έχει την περιγραφή φαινομένων απόκλισης του ρυθμού διάλυσης από τον προβλεπόμενο, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, ιδιαίτερα στην επιφάνεια του υμενίου. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται επιφανειακή αναστολή (surface inhibition) και μπορεί να σχετιστεί εμπειρικά με τον προβλεπόμενο ρυθμό εμφάνισης, δηλαδή τον ρυθμό εμφάνισης της κυρίως μάζας της ρητίνης (Dill and Shaw 1977, Mack 1992, Deok Jung, et al. 1984, Pampalone 1984).

Δυστυχώς δεν υπάρχουν θεμελιωμένες πειραματικές αποδείξεις για τον ακριβή μηχανισμό της εμφάνισης φωτοευαίσθητων συστατικών. Το μοντέλο που θα παρουσιασθεί στις επόμενες παραγράφους έχει ως αποτέλεσμα μία εξίσωση για το ρυθμό εμφάνισης που μπορεί να περιγράψει πραγματικά δεδομένα, πολύ καλά. Παρόλα αυτά, οι ακριβείς λεπτομέρειες του μηχανισμού περιορίζονται από την έλλειψη αντίστοιχων μελετών.

### 3.6.1 Κινητικό μοντέλο εμφάνισης

Για την εξαγωγή μίας αναλυτικής έκφρασης για το ρυθμό εμφάνισης θα χρησιμοποιηθεί ένα κινητικό μοντέλο για την περιγραφή της διαδικασίας της εμφάνισης. Αυτή η προσέγγιση προϋποθέτει ένα μηχανισμό για την αντίδραση της εμφάνισης, του οποίου η κινητική θα οδηγήσει σε μία εξίσωση για το ρυθμό. Υποθέτουμε ότι η εμφάνιση μίας θετικού τόνου ρητίνης περιλαμβάνει τρία στάδια: διάχυση του εμφανιστή από το διάλυμα στην επιφάνεια του υμενίου, αντίδραση του εμφανιστή με τη ρητίνη, και διάχυση του προϊόντος πίσω στο διάλυμα. Στην ανάλυση που ακολουθεί, υποθέτουμε ότι το τελευταίο στάδιο συμβαίνει πολύ γρήγορα, και για αυτό το λόγο μπορεί να αγνοηθεί. Θα εξεταστούν μόνο τα δύο πρώτα στάδια. Η διάχυση του εμφανιστή από το διάλυμα στην επιφάνεια του υμενίου μπορεί να εκφραστεί με μία απλή εξίσωση του ρυθμού διάχυσης:

$$r_D = k_D(D - D_S) \quad 3.60$$

όπου  $r_D$  είναι ο ρυθμός διάχυσης του εμφανιστή στην επιφάνεια του υμενίου,  $D$  είναι η συγκέντρωση του εμφανιστή στο διάλυμα,  $D_S$  η συγκέντρωση του στην επιφάνεια του υμενίου και  $k_D$  είναι η σταθερά του ρυθμού.

Το φωτοευαίσθητο υλικό αποτελείται από μεγάλα μακρομόρια ρητίνης  $R$  μαζί με ένα φωτοευαίσθητο συστατικό  $M$ , το οποίο μετατρέπεται στο προϊόν  $P$  μετά από έκθεση σε UV φως. Η ρητίνη είναι αρκετά διαλυτή στο διάλυμα του εμφανιστή, αλλά η παρουσία του φωτοευαίσθητου συστατικού δρα ως αναστολέας της διάλυσης, με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού εμφάνισης. Το προϊόν  $P$ , όμως, είναι ευδιάλυτο στον εμφανιστή, με αποτέλεσμα να ενισχύει το ρυθμό εμφάνισης της ρητίνης. Υποθέτουμε ότι  $n$  μόρια του προϊόντος  $P$  αντιδρούν με τον εμφανιστή για την διάλυση ενός μορίου ρητίνης. Ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$r_R = k_R D_S P^n \quad 3.61$$

όπου  $r_R$  είναι ο ρυθμός της αντίδρασης του εμφανιστή με τη ρητίνη και  $k_R$  ο συντελεστής του ρυθμού. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης έκθεσης έχουμε:

$$P = M_0 - M \quad 3.62$$

όπου  $M_0$  είναι η αρχική συγκέντρωση του PAC (δηλαδή πριν την έκθεση).

Τα δύο στάδια που περιγράφηκαν παραπάνω είναι σε σειρά (δηλαδή η μία αντίδραση ακολουθεί την άλλη). Έτσι, τα δύο στάδια θα έρθουν σε κατάσταση ισορροπίας:

$$r_R = r_D = r \quad 3.63$$

Εξισώνοντας τις δύο σχέσεις, μπορούμε να λύσουμε ως προς  $D_S$  και να απαληφθεί από την τελική εξίσωση του ρυθμού:

$$r = \frac{k_D k_R D P^n}{k_D + k_R P^n} \quad 3.64$$

Χρησιμοποιώντας της εξίσωση 3.62 και αντικαθιστώντας  $m = M / M_0$ , δηλαδή τη κανονικοποιημένη συγκέντρωση του PAC, η εξίσωση 3.64 γίνεται:

$$r = \frac{k_D D (1-m)^n}{\frac{k_D}{k_R} M_0^n + (1-m)^n} \quad 3.65$$

Για  $m=1$  (δηλαδή ανέκθετη ρητίνη) ο ρυθμός είναι μηδέν. Όταν  $m=0$  (δηλαδή η ρητίνη είναι πλήρως εκτεθειμένη) ο ρυθμός είναι  $r_{max}$ , όπου:

$$r_{max} = \frac{k_D D}{\frac{k_D}{k_R} M_0^n + 1} \quad 3.66$$

Εάν οριστεί μία μεταβλητή  $\alpha$ , έτσι ώστε:

$$a = \frac{k_D}{k_R} M_0^n \quad 3.67$$

η εξίσωση του ρυθμού γίνεται:

$$r = r_{max} \frac{(a+1)(1-m)^n}{a + (1-m)^n} \quad 3.68$$

Να σημειώσουμε ότι η μεταβλητή  $\alpha$  περιγράφει τη σταθερά του ρυθμού διάχυσης σχετικά με τη σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης στην επιφάνεια. Μία μεγάλη τιμή του  $\alpha$  σημαίνει ότι η διάχυση είναι πολύ γρήγορη, και για αυτό λιγότερο σημαντική, σε σύγκριση με την αντίδραση στην επιφάνεια (για πλήρως εκτεθειμένη ρητίνη).

Στην εξίσωση 3.68, υπάρχουν τρεις σταθερές που πρέπει να εξαχθούν πειραματικά:  $a$ ,  $n$  και  $r_{max}$ . Η σταθερά  $a$  μπορεί να λάβει πιο φυσική σημασία, εάν περιγραφεί ως ακολούθως. Ένα χαρακτηριστικό αρκετών πειραματικών δεδομένων είναι η ύπαρξη ενός σημείου καμπής στην καμπύλη του ρυθμού, για  $m$  στην περιοχή 0.2 – 0.7. Αυτό το σημείο καμπής μπορεί να υπολογιστεί θέτοντας:

$$\frac{d^2 r}{dm^2} = 0$$

το οποίο δίνει:

$$a = \frac{(n+1)}{(n-1)} (1-m_{th})^n \quad 3.69$$



όπου  $m_{th}$  είναι η τιμή του  $m$  στο σημείο καμπής, και ονομάζεται κατώφλι της συγκέντρωσης του PAC (threshold PAC concentration).

Το παραπάνω μοντέλο δεν λαμβάνει υπόψη την πεπερασμένη τιμή του ρυθμού διάλυσης της ανέκθετης ρητίνης ( $r_{min}$ ). Μπορούμε απλά να προσθέσουμε αυτόν τον όρο στην εξίσωση 3.68:

$$r = r_{\max} \frac{(a+1)(1-m)^n}{a+(1-m)^n} + r_{\min} \quad 3.70$$

Αυτή η προσέγγιση υποθέτει ότι ο μηχανισμός εμφάνισης της ανέκθετης ρητίνης είναι ανεξάρτητος από τον μηχανισμό που περιγράφηκε παραπάνω. Με άλλα λόγια, υπάρχει μία πεπερασμένη τιμή του ρυθμού εμφάνισης της ρητίνης, που προκύπτει από ένα μηχανισμό ο οποίος είναι ανεξάρτητος από την παρουσία εκτεθειμένου PAC.

Ας λάβουμε υπόψη μας την περίπτωση όπου η σταθερά του ρυθμού διάχυσης είναι μεγάλη συγκριτικά με τη σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης. Εάν  $a \gg 1$ , ο ρυθμός εμφάνισης από την εξίσωση 3.70 γίνεται:

$$r = r_{\max} (1-m)^n + r_{\min} \quad 3.71$$

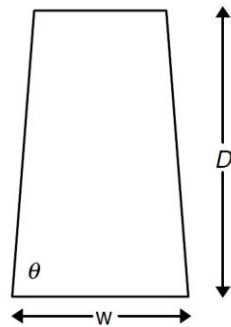
Η περιγραφή του  $a$  ως συνάρτηση του  $m_{th}$ , από την εξίσωση 3.69, σημαίνει ότι μία πολύ μεγάλη τιμή του  $a$  αντιστοιχεί σε μία μεγάλη αρνητική τιμή του  $m_{th}$ . Με άλλα λόγια, εάν η αντίδραση στην επιφάνεια είναι πολύ αργή συγκριτικά με τη μεταφορά μάζας του εμφανιστή στην επιφάνεια, δεν υπάρχει σημείο καμπής στην καμπύλη του ρυθμού εμφάνισης και ισχύει η εξίσωση 3.71. Είναι προφανές ότι η εξίσωση 3.71 θα μπορούσε να εξαχθεί απ' ευθείας από την εξίσωση 3.61, εάν είχε αγνοηθεί το στάδιο της διάχυσης.

### 3.7 Μέτρηση των διαστάσεων των δομών

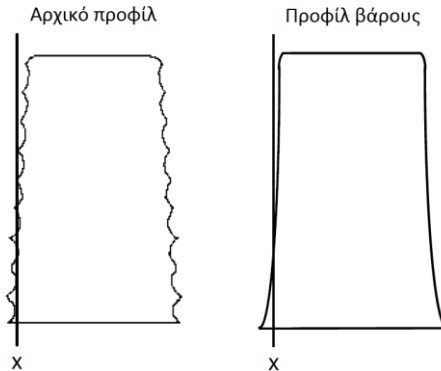
Μία τομή ενός προφίλ σε ένα υμένιο φωτοευαίσθητου υλικού, έχει γενικά ένα πολύπλοκο δισδιάστατο σχήμα (Εικόνα 3.10). Για τη σύγκριση δύο διαφορετικών προφίλ, απαιτείται μία βολική περιγραφή του σχήματος τους, η οποία θα περιλαμβάνει τις κύριες ιδιότητες του. Η πιο συνηθής περιγραφή είναι η μοντελοποίηση του προφίλ ως ένα τραπέζιο. Μία τέτοια περιγραφή απαιτεί τον προσδιορισμό τριών μόνο παραμέτρων: το πλάτος της βάσης του τραπεζίου (linewidth,  $w$ ), το ύψος του (πάχος του υμενίου,  $D$ ), και την πλευρική γωνία ( $\theta$ ). Η περιγραφή ενός τέτοιου πολύπλοκου σχήματος μέσω τριών μόνο παραμέτρων αποτελεί μία απλοποίηση, η οποία, παρόλα αυτά, κρίνεται αναγκαία. Η επιτυχία αυτού του μοντέλου βασίζεται στην επιλογή μίας μεθόδου προσαρμογής του προφίλ σε ένα τραπέζιο, η οποία θα διατηρεί τα σημαντικά χαρακτηριστικά του προφίλ, είναι πρακτική και δεν είναι πολύ ευαίσθητη σε μικρές αλλαγές του σχήματος του προφίλ.

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί αλγόριθμοι για τον υπολογισμό του προφίλ στο υμένιο. Ένας εξ αυτών ονομάζεται *μέθοδος βάρους* (linear weight method), και έχει σχεδιαστεί λαμβάνοντας υπόψη τον τρόπο λειτουργίας των συστημάτων μέτρησης από κάτοψη (top-down linewidth measurement system). Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει τη μετατροπή του προφίλ ως ακολούθως: σε κάθε θέση  $x$ , κατά μήκος του οριζόντιου άξονα, υπολογίζεται το "βάρος" του φωτοευαίσθητου υλικού πάνω από αυτή. Το βάρος ορίζεται ως το ολικό πάχος

του υμενίου κατά μήκος της κατακόρυφης γραμμής στο  $x$ . Στην εικόνα 3.11 παρουσιάζεται ένα τυπικό παράδειγμα. Το βάρος στη συγκεκριμένη θέση  $x$ , υπολογίζεται ως το άθροισμα των μηκών των ευθύγραμμων τμημάτων τα οποία βρίσκονται εντός του υμενίου. Όπως παρατηρείται, το αρχικό προφίλ είναι πολύπλοκο, ενώ το προφίλ που υπολογίζεται με αυτό τον τρόπο είναι ομαλό.



Εικόνα 3.10: Τυπικό προφίλ σε υμένιο φωτοευαίσθητου υλικού και το αντίστοιχο τραπέζιο.

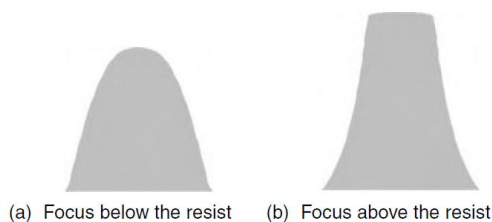


Εικόνα 3.11: Μέθοδος υπολογισμού ενός ομαλού προφίλ από το αρχικό προφίλ στο υμένιο.

Στο προφίλ που προκύπτει μπορεί να προσαρμοστεί εύκολα ένα τραπέζιο. Ο πιο απλός τρόπος προσαρμογής είναι ο ακόλουθος: αγνοώντας το 10% του σχήματος τόσο στην κορυφή όσο και στη βάση του προφίλ, προσαρμόζεται μία ευθεία γραμμή στο υπόλοιπο 80% του τοιχώματος. Η τομή της γραμμής αυτής με το υπόστρωμα δίνει το πλάτος της βάσης και η κλίση της καθορίζει την πλευρική γωνία  $\theta$ .

Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις στις οποίες ένα μέρος του προφίλ είναι σημαντικότερο από ένα άλλο. Σε αυτές τις περιπτώσεις εφαρμόζεται η μέθοδος του κατώφλιου (threshold method). Σε αυτή τη μέθοδο, η πλευρική γωνία υπολογίζεται όπως και προηγουμένα αλλά το πλάτος της βάσης του τραπεζίου υπολογίζεται βάσει του πλάτους του προφίλ σε κάποιο συγκεκριμένο πάχος του υμενίου (κατώφλι). Για παράδειγμα, με ένα κατώφλι 20%, το τραπέζιο τέμνει το προφίλ σε ένα πάχος 20% από τη βάση.

Οι δύο παραπάνω μέθοδοι υπολογισμού του πλάτους του προφίλ αποκλίνουν η μία από την άλλη όταν το σχήμα του προφίλ αρχίζει να αποκλίνει από το γενικό τραπεζοειδές σχήμα. Στην εικόνα 3.12 παρουσιάζονται δύο ακραίες περιπτώσεις. Για ένα κατώφλι 10%, τα πλάτη των δύο αυτών σχημάτων είναι τα ίδια. Για κατώφλι 50%, το προφίλ (α) φαίνεται ως 20% πλατύτερο από το προφίλ (β). Αντίθετα, η πρώτη μέθοδος υπολογισμού του πλάτους του προφίλ δείχνει ότι το προφίλ (α) είναι 10% πιο πλατύ από το προφίλ (β). Τέλος, για κατώφλι 1%, λαμβάνουμε το αντίθετο αποτέλεσμα, δηλαδή το προφίλ (α) είναι 10% μικρότερο από το προφίλ (β).



Εικόνα 3.12: Δύο ακραίες περιπτώσεις του σχήματος του προφίλ.

## 3.8 Χρήσεις της μοντελοποίησης της λιθογραφίας

Στα τριάντα χρόνια από όταν πρωτοεμφανίστηκε η μοντελοποίηση της οπτικής λιθογραφίας στη βιομηχανία, εξελίχτηκε από απλή επιστημονική περιέργεια σε ένα άκρως απαραίτητο εργαλείο για την έρευνα, την ανάπτυξη και την κατασκευή ΟΚ. Υπάρχουν αρκετά παραδείγματα που δείχνουν πώς η μοντελοποίηση είχε δραματική επίδραση στην εξέλιξη της λιθογραφικής τεχνολογίας, και ακόμα περισσότερα που δείχνουν πως επηρέασε την καθημερινότητα των επαγγελματιών της λιθογραφίας. Οι χρήσεις ενός προσομοιωτή λιθογραφίας μπορούν να χωριστούν σε 4 κατηγορίες: (1) ως εργαλείο έρευνας, το οποίο επιτρέπει την εκτέλεση πειραμάτων που διαφορετικά θα ήταν δύσκολο έως αδύνατο να πραγματοποιηθούν, (2) σαν εργαλείο ανάπτυξης, για την γρήγορη αποτίμηση των διαφόρων επιλογών, τη βελτιστοποίηση των διεργασιών ή την μείωση των απαραίτητων πειραμάτων που θα έπρεπε να διενεργηθούν, (3) σαν εργαλείο κατασκευής, για τον εντοπισμό και την επίλυση προβλημάτων που προκύπτουν στις διεργασίες, και τέλος (4) ως εργαλείο εκμάθησης, για την κατανόηση των θεμελιωδών αρχών της λιθογραφικής διαδικασίας.

### 3.8.1 Εργαλείο έρευνας

Από την εισαγωγή της προσομοίωσης της λιθογραφίας το 1974, η μοντελοποίηση είχε σημαντική επίδραση στις ερευνητικές προσπάθειες πάνω στη λιθογραφία. Παρακάτω θα παρουσιαστούν κάποια παραδείγματα χρήσης της προσομοίωσης στην έρευνα.

Η προσομοίωση ήταν αυτή που έδειξε πρώτη ότι η χρήση ειδικών πρόσθετων στις ρητίνες (dyed photoresists) βοηθάει στη μείωση των στάσιμων κυμάτων (Neureuther and Dill 1974). Πειραματικά, τα πρόσθετα αυτά μελετήθηκαν 10 χρόνια αργότερα (Stover, et al. 1984, Bol 1985).

Μετά την εισαγωγή των μασκών μετατόπισης φάσης (phase-shifting masks) (Levenson, et al. 1982), η προσομοίωση αποδείχθηκε απαραίτητη για τη μελέτη τους. Ο Levenson χρησιμοποίησε την προσομοίωση εκτενώς για να κατανοήσει τα φαινόμενα των μασκών φάσης (phase masks) (Levenson, et al. 1984). Μία από τις πρώτες μελέτες των μασκών μετατοπισμένης φάσης χρησιμοποίησε τη μοντελοποίηση για τον υπολογισμό ειδώλων για τις μάσκες εναλλασσόμενης φάσης του Levenson, και έδειξε πώς οι μάσκες φάσης αύξαναν τη δυνατότητα αποτύπωσης των ατελειών (defect printability) (Prouty and NEUREUTHER 2004).

Η έκθεση εκτός άξονα αρχικά προτάθηκε σαν μία τεχνική για τη βελτίωση της ανάλυσης και του βάθους εστίασης βασισμένη σε μελέτες προσομοίωσης (Mack 1990). Από τότε, αυτή η τεχνική έτυχε μεγάλης προσοχής και αποτέλεσε το επίκεντρο πολλών προσομοιώσεων και πειραματικών μελετών.

Με τη χρήση της προσομοίωσης, μελετήθηκαν τα πλεονεκτήματα της χρήσης μεταβλητού αριθμητικού ανοίγματος (Mack 1990). Από τότε, όλοι οι μεγάλοι κατασκευαστές stepper διαθέτουν συστήματα με μεταβλητό αριθμητικό άνοιγμα και μεταβλητή συμφωνία φωτισμού.

Ένας από τους βασικούς λόγους για τους οποίους η μοντελοποίηση της λιθογραφίας έχει γίνει ένα βασικό εργαλείο για την έρευνα είναι η δυνατότητα προσομοίωσης μεγάλου εύρους λιθογραφικών συνθηκών. Ενώ τα εργαστηριακά πειράματα περιορίζονται στον

υπάρχοντα εξοπλισμό και στα υπάρχοντα υλικά (π.χ. ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος και ένα συγκεκριμένο αριθμητικό άνοιγμα του stepper, ή ένα συγκεκριμένο φωτοευαίσθητο υλικό), η προσομοίωση δίνει τη δυνατότητα για μία σχεδόν άπειρη σειρά πειραματικών συνθηκών. Από υψηλά αριθμητικά ανοίγματα σε χαμηλού μήκους κύματος υποθετικά φωτοευαίσθητα υλικά, σε αυθαίρετα σχέδια μασκών, η προσομοίωση προσφέρει τη δυνατότητα να εκτελεστούν πειράματα σε steppers που δεν υπάρχουν διαθέσιμοι με ρητίνες που ακόμα δεν έχουν φτιαχτεί.

### 3.8.2 Εργαλείο ανάπτυξης

Η μοντελοποίηση της λιθογραφίας έχει επίσης αποδειχθεί ως ένα άκρως απαραίτητο εργαλείο για την ανάπτυξη νέων λιθογραφικών διεργασιών και εξοπλισμού. Κάποιες από τις πιο συχνές χρήσεις περιλαμβάνουν τη προσομοίωση της ανακλαστικότητας του υποστρώματος (Thane, et al. 1993) και τη δυνατότητα εφαρμογής και βελτιστοποίησης αντιανακλαστικών στρωμάτων (Yoshino, et al. 1994). Επιπρόσθετα, η προσομοίωση έχει χρησιμοποιηθεί για την κατανόηση της χρήσης ρητινών μεγάλου πάχους για την κατασκευή κεφαλών εγγραφής / ανάγνωσης σε σκληρούς δίσκους καθώς και σε άλλες εφαρμογές εκτός μικροηλεκτρονικής.

Η μοντελοποίηση χρησιμοποιείται εκτενώς από τους κατασκευαστές φωτοευαίσθητων υλικών για την αποτίμηση νέων δομών και τον καθορισμό επαρκών μέτρων για την επίδοση των ρητινών για λόγους ελέγχου της ποιότητας. Οι χρήστες των ρητινών χρησιμοποιούν συχνά τη μοντελοποίηση σαν βοήθεια για τη αποτίμηση νέων υλικών. Από την πλευρά της έκθεσης, η μοντελοποίηση έχει γίνει ένα άκρως απαραίτητο κομμάτι της βελτιστοποίησης των χαρακτηριστικών ενός stepper (Katz, et al. 1994) και στην κατανόηση της απόκλισης που παρατηρείται κατά την αποτύπωση πυκνών και απομονωμένων γραμμών (Deshrande, et al. 1993). Η χρήση λογισμικού για OPC απαιτεί κανόνες για το πώς πρέπει να γίνουν αυτές οι διορθώσεις, οι οποίοι συνήθως εξάγονται με τη βοήθεια λιθογραφικών προσομοιώσεων (Henderson and Otto 1994).

Ως εργαλείο ανάπτυξης, η προσομοίωση της λιθογραφίας υπερέχει λόγω της ταχύτητάς της και του μειωμένου κόστους. Η ανάπτυξη διεργασιών συνήθως περιλαμβάνει την εκτέλεση μεγάλου αριθμού πειραμάτων για τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών, την επίλυση πιθανών προβλημάτων, τον καθορισμό της ευαισθησίας των διαφόρων μεταβλητών, και την καταγραφή προδιαγραφών για τα όρια των εισόδων και των εξόδων της διεργασίας. Αυτές οι ενέργειες τείνουν να είναι χρονοβόρες και ακριβές. Η προσομοίωση βοηθάει στη μείωση του απαραίτητου χρόνου και του κόστους. Αν λάβουμε υπόψη ότι ένα πείραμα σε μία μονάδα κατασκευής δισκίων μπορεί να διαρκέσει από ώρες έως μέρες, το πλεονέκτημα της ταχύτητας της προσομοίωσης είναι φανερό. Έτσι δίνεται η δυνατότητα εκτέλεσης περισσότερων πραγματικών πειραμάτων με πρακτικό σκοπό.

### 3.8.3 Εργαλείο κατασκευής

Υπάρχουν πολύ λιγότερα δημοσιευμένα άρθρα σχετικά με τη χρήση της προσομοίωσης της λιθογραφίας σε περιβάλλοντα κατασκευής (Engstrom and Beacham 1994, Kasahara, et al. 1991, Puttlitz, et al. 1995) κυρίως λόγω των περιορισμένων δημοσιεύσεων από

ανθρώπους της βιομηχανίας, παρά της περιορισμένης χρήσης της μοντελοποίησης της λιθογραφίας. Η χρήση της προσομοίωσης σε ένα περιβάλλον κατασκευής έχει τρεις πρωταρχικούς στόχους: τη μείωση του αριθμού των δοκιμαστικών δισκίων που περνούν από τη γραμμή παραγωγής, την επίλυση προβλημάτων στο εργοστάσιο και για τη βοήθεια στη λήψη αποφάσεων από τους μηχανικούς.

Η εκτέλεση πειραμάτων με δοκιμαστικά δισκία σε μία γραμμή παραγωγής είναι ακριβή, όχι τόσο λόγω του κόστους της δοκιμής, αλλά λόγω του χρόνου ο οποίος χάνεται όταν δεν παράγονται προϊόντα (Mahoney and Mack 1993). Εάν η προσομοίωση είναι σε θέση να μειώσει το χρόνο κατά τον οποίο η γραμμή παραγωγής δεν παράγει προϊόντα, η επιστροφή στην επένδυση μπορεί να είναι σημαντική. Η προσομοίωση μπορεί επίσης να βοηθήσει στο χρόνο που απαιτείται να χρησιμοποιηθεί μία νέα διεργασία στη γραμμή παραγωγής.

#### **3.8.4 Εργαλείο εκμάθησης**

Παρόλο που οι εφαρμογές της προσομοίωσης της λιθογραφίας στην έρευνα, την ανάπτυξη και την κατασκευή, που παρουσιάστηκαν παραπάνω, δείχνουν το πλεονέκτημα της μοντελοποίησης βάσει του χρόνου, του κόστους και των δυνατοτήτων, η κύρια δύναμη της προσομοίωσης είναι η δυνατότητα να λειτουργήσει ως ένα εργαλείο εκμάθησης. Ορθή εφαρμογή της μοντελοποίησης επιτρέπει στο χρήστη να μάθει εύκολα και γρήγορα. Υπάρχουν αρκετοί λόγοι γιατί κάτι τέτοιο είναι ορθό. Πρώτον, η ταχύτητα της προσομοίωσης σε σχέση με αυτή του πειράματος κάνει τη διαδικασία της εκμάθησης πιο σύντομη. Επειδή η εκμάθηση είναι ένας κύκλος (μία ιδέα, ένα πείραμα, μία μέτρηση και τέλος σύγκριση με την αρχική ιδέα), η προσομοίωση επιτρέπει την εκτέλεση περισσότερων τέτοιων κύκλων. Επειδή η προσομοίωση είναι πολύ πιο φθηνή, υπάρχουν λιγότερες αναστολές και περισσότερες ευκαιρίες για την εξερεύνηση ιδεών. Όπως έχουν δείξει η εφαρμογές στην έρευνα, υπάρχουν λιγότεροι φυσικοί περιορισμοί σε σχέση με το ποιά πειράματα μπορούν να εκτελεστούν.

## 4 Στοχαστικά μοντέλα φωτοευαίσθητων υλικών

### 4.1 Εισαγωγή

Ως στοχαστικό μοντέλο ονομάζουμε το μοντέλο το οποίο προβλέπει το αποτέλεσμα μιας διαδικασίας με τη χρήση τυχαίων αριθμών. Σε αντίθεση με τα αναλυτικά μοντέλα (βλ. κεφάλαιο 3), ένα στοχαστικό μοντέλο εξελίσσεται, στο χρόνο ή/και στο χώρο, βάσει πιθανοτήτων και δεν ακολουθεί συγκεκριμένη πορεία. Έτσι είναι δυνατόν να μελετηθούν καταστάσεις οι οποίες δεν προβλέπονται από τα αναλυτικά μοντέλα. Προφανώς, η πιθανότητα μετάβασης από μια κατάσταση σε μία άλλη πρέπει να είναι μεγαλύτερη αν η τελική κατάσταση είναι φυσικά ορθότερη.

Στον πίνακα 4.1 επιχειρείται μία ποιοτική σύγκριση μεταξύ της στοχαστικής προσομοίωσης και της προσομοίωσης μέσω αναλυτικών μοντέλων. Από τον πίνακα αυτό παρατηρούμε ότι κάθε μία από τις δύο προσεγγίσεις πλεονεκτεί έναντι της άλλης σε διαφορετικές κατηγορίες. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ένα υβριδικό μοντέλο προσομοίωσης της λιθογραφίας, το οποίο θα χρησιμοποιούσε τα πλεονεκτήματα και των δύο μεθόδων, θα ήταν σε θέση να μοντελοποιήσει τη διεργασία με μεγαλύτερη ακρίβεια. Ο κύριος στόχος του στοχαστικού μοντέλου που αναπτύχθηκε σε αυτή την εργασία είναι η μοντελοποίηση της δομής του φωτοευαίσθητου υλικού με τρόπο κατάλληλο για την ενοποίηση με αναλυτικά μοντέλα στις διάφορες διεργασίες.

Δυνατότητα	Στοχαστική προσομοίωση	Αναλυτικά μοντέλα
Μοντελοποίηση της δομής φωτοευαίσθητου υλικού	Δυνατότητα μοντελοποίησης μεγάλου εύρους αρχιτεκτονικών	Δεν λαμβάνεται υπόψη
Προσομοίωση PAB	Δεν λαμβάνεται υπόψη	Κινητική 1 <sup>ης</sup> τάξης για τη διάσπαση του φωτοευαίσθητου υλικού
Προσομοίωση έκθεσης	Χρήση δεδομένων ενεργειακής εναπόθεσης που έχουν προέλθει από αναλυτικά μοντέλα	Χρήση μοντέλων που λαμβάνουν υπόψη τις χημικές ιδιότητες του υλικού (A, B, C του Dill)
Προσομοίωση PEB	CAR: Προσομοίωση της διάχυσης του οξέος μέσω τυχαίων περιπάτων. Επίδραση αναστολέα του οξέος. CR: Δεν λαμβάνεται υπόψη	CAR: Προσομοίωση της διάχυσης του οξέος CR: Επίδραση της θέρμανσης στη μείωση των στάσιμων κυμάτων.
Προσομοίωση εμφάνισης	Χρήση μοντέλων που λαμβάνουν υπόψη τη δομή των μορίων στο υμένιο (π.χ. Critical Ionization Model) Δυνατότητα εφαρμογής αναλυτικών μοντέλων	Αναλυτικά μοντέλα του ρυθμού εμφάνισης βάσει πειραματικών δεδομένων (π.χ. μοντέλο του Mack).
Μέτρηση CD	Ναι	Ναι
Μέτρηση LER	Ναι	Όχι

Πίνακας 4.1: Ποιοτική σύγκριση μεταξύ στοχαστικής προσομοίωσης και προσομοιώσεων βάσει αναλυτικών μοντέλων.

Στην προσομοίωση της λιθογραφίας, η έννοια του στοχαστικού μοντέλου μπορεί να εφαρμοστεί στα περισσότερα από τα στάδια της, και πιο συγκεκριμένα στα εξής:

1. Δημιουργία του υμενίου με κατάλληλο ελεύθερο όγκο. Τα αντίστοιχα στάδια της πειραματικής διαδικασίας είναι η επίστρωση της ρητίνης στο δισκίο και η θέρμανση πριν την έκθεση για την απομάκρυνση του διαλύτη.
2. Προσομοίωση της έκθεσης (π.χ.) με χρήση δεδομένων ενεργειακής εναπόθεσης. Στο στάδιο αυτό η έννοια του στοχαστικού μοντέλου εφαρμόζεται (π.χ.) χρησιμοποιώντας τυχαίους αριθμούς για την πιθανότητα ενεργοποίησης ενός μορίου φωτοευαίσθητοποιητή. Λεπτομέρειες για τους διαφορετικούς τρόπους προσομοίωσης της έκθεσης αναλόγως των δεδομένων εισαγωγής, θα παρουσιαστούν στην αντίστοιχη παράγραφο.
3. Διάχυση του οξέος, στην περίπτωση φωτοευαίσθητων υλικών χημικής ενίσχυσης. Το βήμα αυτό αντιστοιχεί στη θέρμανση μετά την έκθεση.
4. Εμφάνιση των εκτεθειμένων περιοχών.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένα, όσο η κρίσιμη διάσταση των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων μειώνεται, τόσο η πλευρική τραχύτητα των σχημάτων που αποτυπώνονται στο υμένιο πρέπει να μειώνεται, για να επιτευχθεί ορθή λειτουργία. Η επιτρεπόμενη τραχύτητα σε ένα σχήμα που αποτυπώνεται σε πυρίτιο πρέπει να είναι της τάξης του 8% - 10% της κρίσιμης διάστασης (ITRS 2008). Αυτό σημαίνει ότι για τους τεχνολογικούς κόμβους μικρότερους των 45nm, η επιτρεπόμενη τραχύτητα είναι συγκρίσιμη με τη διάσταση των μορίων του φωτοευαίσθητου υλικού. Για αυτό το λόγο, το στοχαστικό μοντέλο της προσομοίωσης που αναπτύξαμε, βασίζεται σε ένα πλέγμα μέσα στο οποίο έχουν τοποθετηθεί μόρια του φωτοευαίσθητου υλικού. Η πλεγματική σταθερά (δηλ. το μέγεθος μίας κυψελίδας του πλέγματος) είναι ανάλογη του μορίου του υλικού, με τυπικές τιμές να κυμαίνονται από 0.2 nm (στην περίπτωση μοριακών υλικών) έως 1 nm (στην περίπτωση πολυμερών).

Στις παραγράφους που ακολουθούν, αρχικά θα περιγράψει ο τρόπος δημιουργίας του πλέγματος με τη χρήση στοχαστικών μοντέλων και έπειτα το βήμα της έκθεσης, τόσο για συμβατικά φωτοευαίσθητα υλικά όσο και για υλικά χημικής ενίσχυσης. Στην περίπτωση των ρητινών χημικής ενίσχυσης θα περιγραφεί το στάδιο της θέρμανσης μετά την έκθεση, το οποίο είναι υπεύθυνο για τη διάχυση του οξέος και την αποπροστασία της ρητίνης. Τέλος, θα δούμε διάφορους αλγόριθμους για το τελικό βήμα της προσομοίωσης, δηλαδή το βήμα της εμφάνισης των εκτεθειμένων περιοχών.

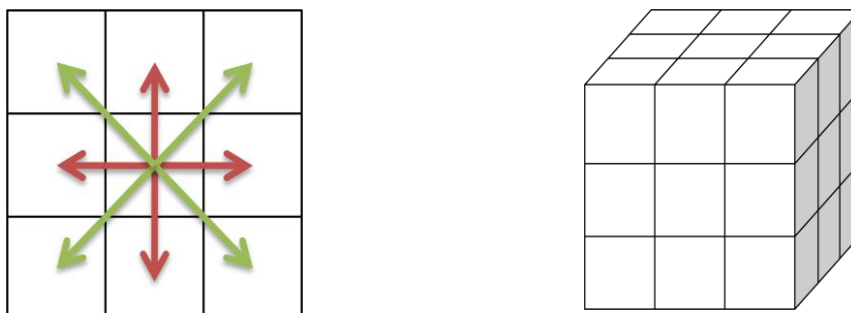
## 4.2 Δημιουργία του πλέγματος

### 4.2.1 Η δομή του πλέγματος

Το πλέγμα που χρησιμοποιείται στην προσομοίωση είναι ένα τετραγωνικό πλέγμα διαστάσεων  $W \times H$  (Εικόνα 4.1a), σε δύο διαστάσεις, ή ένα κυβικό πλέγμα διαστάσεων  $W \times H \times D$  σε τρεις διαστάσεις (Εικόνα 4.1b) με 4 και 6 βαθμούς ελευθερίας αντίστοιχα. Ως βαθμό ελευθερίας ορίζουμε τη διεύθυνση από μία κυψελίδα του πλέγματος σε μία άλλη, που απέχουν απόσταση ίση με μία πλεγματική σταθερά.

Ως αλυσίδα θεωρούμε οποιοδήποτε μονοπάτι συνδεδεμένων κυψελίδων σε ένα τέτοιο πλέγμα. Αν αναπαραστήσουμε μία αλυσίδα ως ένα δέντρο, τότε κάθε κόμβος (node) στο δέντρο αυτό μπορεί να έχει μόνο ένα γονέα (parent) και μεταβλητό πλήθος τέκνων

(children). Έτσι, είναι δυνατή η μοντελοποίηση τόσο γραμμικών όσο και διακλαδισμένων αλυσίδων μέσα σε ένα πλέγμα. Όπως θα δούμε στα επόμενα, μία αλυσίδα μπορεί να αποτελείται από άλλες υπό-αλυσίδες, κάθε μία από τις οποίες αναπαριστά ένα μόριο.



Εικόνα 4.1: (α) Τετραγωνικό πλέγμα σε 2 διαστάσεις. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζονται οι διευθύνσεις που απέχουν απόσταση ίση με μία πλεγματική σταθερά, και με πράσινο αυτές που απέχουν απόσταση ίση με  $\sqrt{2}$  της πλεγματικής σταθεράς. (β) Κυβικό πλέγμα σε 3 διαστάσεις.

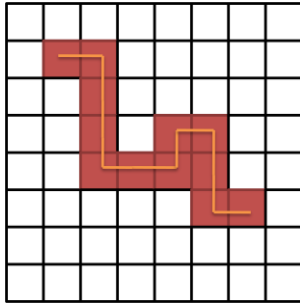
Η ανάπτυξη των αλυσίδων μέσα στο πλέγμα γίνεται με τη χρήση τυχαίων περιπάτων (Patsis and Gogolides 2005, Patsis and Gogolides 2006). Αυτό σημαίνει ότι για την τοποθέτηση του επόμενου στοιχείου στο δέντρο της αλυσίδας, επιλέγεται τυχαία μία γειτονική θέση βάσει μίας πιθανότητας, με τον περιορισμό ότι κάθε κυψελίδα του πλέγματος περιέχει το πολύ έναν κόμβο από μία μόνο αλυσίδα. Με άλλα λόγια, αν κατά την επιλογή της επόμενης γειτονικής θέσης, μία κυψελίδα είναι κατειλημμένη τότε η πιθανότητα να αναπτυχθεί η αλυσίδα προς αυτήν την κατεύθυνση είναι μηδενική. Στη βιβλιογραφία ([92]) έχει προταθεί μια παραπλήσια προσέγγιση που όμως παρουσιάζει μια σειρά από αδυναμίες και περιορισμούς που έχουν σαν βασική αιτία τη δυνατότητα τοποθέτησης περισσότερων του ενός κόμβων στην ίδια κυψελίδα. Αντίθετα ο αλγόριθμος που αναπτύχθηκε επιτρέπει την κατάληψη μιας θέσης από ένα μόνο κόμβο γεγονός που βοηθά σημαντικά στην πιο αντιπροσωπευτική αναπαράσταση του πολυμερικού υμενίου. Παρόλα αυτά όμως, ο περιορισμός αυτός κάνει πιο δύσκολη την επίτευξη μικρών ελεύθερων όγκων στο τελικό πλέγμα.

Ως ελεύθερος όγκος ενός πλέγματος ορίζεται το ποσοστό των κενών κυψελίδων του πλέγματος, μετά την τοποθέτηση όλων των αλυσίδων. Η χρήση τυχαίων περιπάτων για την ανάπτυξη των αλυσίδων, καθώς και ο περιορισμός του μέγιστου πλήθους κόμβων ανά κυψελίδα, όταν οι βαθμοί ελευθερίας είναι μόνο τέσσερις, κάνει αδύνατη την επίτευξη μικρών ελεύθερων όγκων στο τελικό πλέγμα. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, οι επιτρεπόμενοι βαθμοί ελευθερίας αυξάνονται, συμπεριλαμβάνοντας και τις διαγώνιες διευθύνσεις μέσα στο πλέγμα (πράσινα βέλη στην εικόνα 4.1a). Έτσι, οι βαθμοί ελευθερίας γίνονται 8 για την περίπτωση των 2 διαστάσεων, και 26 για την περίπτωση των τριών διαστάσεων, και το μέγιστο μήκος δεσμού μεταξύ γειτονικών κελιών αυξάνει σε  $\sqrt{2}$  και  $\sqrt{3}$  αντίστοιχα.

#### 4.2.2 Ανάπτυξη αλυσίδων στο πλέγμα

Για την περιγραφή του αλγορίθμου ανάπτυξης μίας αλυσίδας μέσα στο πλέγμα θα χρησιμοποιήσουμε την απλούστερη περίπτωση μίας γραμμικής ομοπολυμερικής αλυσίδας, όπου κάθε κόμβος του δέντρου αποτελεί ένα μονομερές. Στην εικόνα 4.2 παρουσιάζεται μία τέτοια αλυσίδα μέσα σε ένα δισδιάστατο πλέγμα.





Εικόνα 4.2: Μία γραμμική ομοπολυμερική αλυσίδα 12 μονομερών, μέσα σε ένα δισδιάστατο πλέγμα.

Στη λίστα 4.1 παρουσιάζεται ο απλουστευμένος αλγόριθμος δημιουργίας των αλυσίδων, σε μορφή ψευδοκώδικα. Οι απαραίτητες είσοδοι στον αλγόριθμο είναι α) Το μέγεθος του πλέγματος, β) Το μέσο μήκος πολυμερισμού των αλυσίδων, γ) Η κατανομή των μηκών των αλυσίδων και δ) ο επιθυμητός ελεύθερος όγκος του τελικού πλέγματος. Ο αλγόριθμος έχει τη δυνατότητα να δημιουργεί πλέγματα με αλυσίδες, των οποίων τα μήκη πολυμερισμού ακολουθούν είτε κατανομή Poisson είτε είναι σταθερά και ίσα με το μέσο μήκος πολυμερισμού. Έτσι, μας δίνεται η δυνατότητα να αναπτύξουμε μέσα στο πλέγμα και άλλα είδη μορίων εκτός από πολυμερικές αλυσίδες γεγονός που αυξάνει σημαντικά τις εφαρμογές αυτού του μοντέλου. Για την περίπτωση των πολυμερικών αλυσίδων θα υποθέσουμε ότι τα μήκη τους ακολουθούν κατανομή Poisson (Patsis and Gogolides 2005).

Το πρώτο βήμα για την ανάπτυξη μίας αλυσίδας είναι ο καθορισμός του μήκους πολυμερισμού της αλυσίδας. Έπειτα γίνεται τυχαία επιλογή μίας κενής θέσης μέσα στο πλέγμα για την τοποθέτηση του αρχικού μονομερούς. Αν μία τέτοια θέση δεν υπάρχει, τότε ο αλγόριθμος τερματίζει. Διαφορετικά ξεκινάει μία επαναληπτική διαδικασία για την τοποθέτηση των υπολοίπων μονομερών. Σε κάθε βήμα της ανάπτυξης, επιλέγεται τυχαία μία από τις 8 (26) γειτονικές θέσεις του τελευταίου μονομερούς που εισάχθηκε στο πλέγμα. Αν μία τέτοια θέση δεν υπάρχει τότε ο αλγόριθμος ανάπτυξης της τρέχουσας αλυσίδας τερματίζει και προχωράμε στην επόμενη αλυσίδα. Όταν ο ελεύθερος όγκος στο πλέγμα γίνει μικρότερος από τον επιθυμητό ελεύθερο όγκο, τότε ο αλγόριθμος δημιουργίας του πλέγματος τερματίζει.

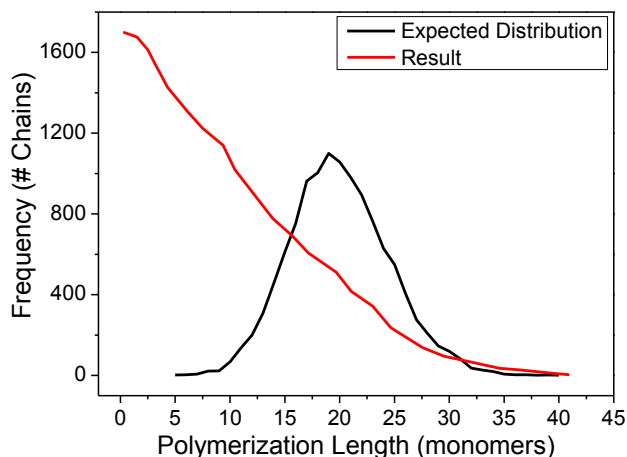
```

CreateLattice(dimensions[3], meanL, distributionType, desiredFreeVolume)
{
  lattice = NewLattice(dimensions)
  while( CalcFreeVolume(lattice) > desiredFreeVolume)
  {
    chainLen = CalcNextChainLength(meanL, distributionType)
    (headPos[3], cellFound) = FindEmptyCell()
    if(cellFound = false)
      break
    InsertMonomer(headPos)
    for each remaining monomer
    {
      (monomerPos[3], cellFound) = FindEmptyNeighborCell(headPos)
      if(cellFound = false)
        break;
      InsertMonomer(monomerPos)
      headPos = monomerPos
    }
  }
  return lattice
}

```

Λίστα 4.1: Απλουστευμένος αλγόριθμος δημιουργίας του πλέγματος

Ένα βασικό πρόβλημα του αλγορίθμου της λίστας 4.1, είναι η τάση δημιουργίας μικρότερων σε μήκος αλυσίδων από το προβλεπόμενο μήκος, όσο μειώνεται ο ελεύθερος όγκος του πλέγματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απόκλιση από την επιθυμητή κατανομή του μήκους πολυμερισμού. Στην εικόνα 4.3 φαίνεται η κατανομή που προκύπτει για γραμμικές αλυσίδες μέσου μήκους πολυμερισμού 30 μονομερών.



Εικόνα 4.3: Η επιθυμητή κατανομή του μήκους πολυμερισμού γραμμικών αλυσίδων, μέσου μήκους 30 μονομερών (μαύρη γραμμή) και η κατανομή που προκύπτει από τον αλγόριθμο της λίστας 4.1 (κόκκινη γραμμή)

Για τη μερική επίλυση αυτού του προβλήματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του backtracking (Cormen 2001). Κατά την ανάπτυξη μίας αλυσίδας μέσα στο πλέγμα, ο αλγόριθμος λαμβάνει υπόψη του την διαδρομή που ακολουθήθηκε, και έτσι είναι σε θέση να ανατρέξει κάποια από τα βήματα της ανάπτυξης, με στόχο την δημιουργία αλυσίδων με μήκη αντίστοιχα των προβλεπομένων. Μία ακόμα μετατροπή του προηγούμενου αλγορίθμου, είναι ο υπολογισμός των μηκών των αλυσίδων που θα εισαχθούν στο πλέγμα, πριν αρχίσει η ανάπτυξη της πρώτης αλυσίδας. Έτσι, είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε εάν μία ημιτελής αλυσίδα είναι επιθυμητή ή όχι. Για παράδειγμα, αν η κατανομή των μηκών προβλέπει ότι η  $100^{\text{n}}$  αλυσίδα πρέπει να έχει μήκος 30 μονομερή, και ο αλγόριθμος είναι σε θέση να εισάγει μόνο 20 από αυτά, τότε πριν την απορρίψει ελέγχει εάν υπάρχει μία αλυσίδα με 20 ή λιγότερα μονομερή που πρόκειται να εισαχθεί στο πλέγμα. Εάν υπάρχει, κρατάει την υπάρχουσα αλυσίδα και ξαναπροσπαθεί να εισάγει μία καινούργια αλυσίδα με 30 μονομερή, ξεκινώντας από μία νέα θέση μέσα στο πλέγμα. Στη λίστα 4.2 παρουσιάζεται ο νέος αλγόριθμος.

```
CreateLattice(dimensions[3], meanL, distributionType, desiredFreeVolume)
{
    chainLengths = CalcChainLengthDistribution(meanL, distributionType)
    SortChainLengths(chainLengths, LongToShort)

    lattice = NewLattice(dimensions)
    while(chainLengths.GetCount() > 0)
    {
        chainLen = chainLengths.GetNext()

        (headPos[3], cellFound) = FindEmptyCellUnchecked(lattice)
        if(cellFound = false)
            break

        history = NewMovementHistory(chainLen)
        InsertMonomer(lattice, headPos)
    }
}
```

```

for each remaining monomer M
{
    (monomerPos[3], cellFound) = FindEmptyNeighborCellWithHistory(lattice,
headPos, history)
    if(cellFound = false)
    {
        monomersRemaining = RemoveLastMonomer(lattice)
        if(monomersRemaining = 0)
        {
            (headPos[3], cellFound) = FindEmptyCellUnchecked (lattice)
            if(cellFound = false)
            {
                int chainID = chainLengths.FindLength(history.BestLength())
                if(chainID != -1)
                {
                    chainLengths.Insert(chainLen)
                    chainLengths.Remove(chainID)
                    break
                }
            }
        }
    }
    else
    {
        history.Set(M, headPos, CalcDirection(monomerPos, headPos)

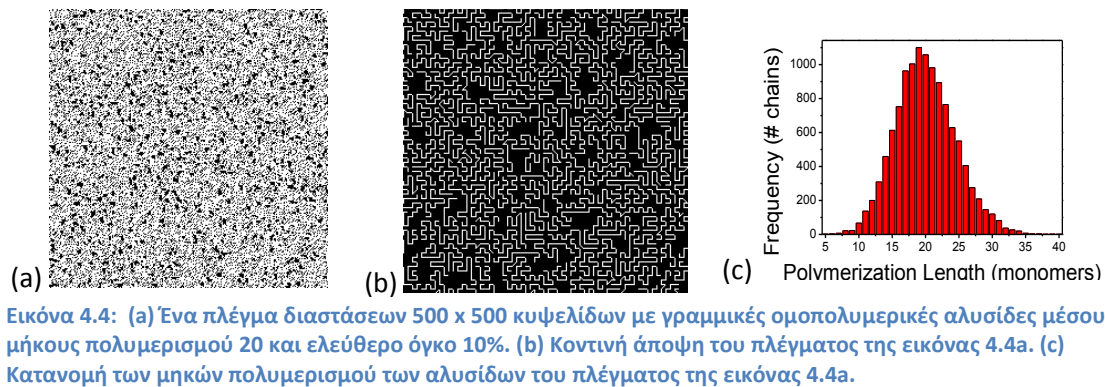
        InsertMonomer(monomerPos)
        headPos = monomerPos
    }
}
return lattice
}

```

**Λίστα 4.2:** Ο νέος αλγόριθμος ανάπτυξης αλυσίδων με τη μέθοδο του backtracking.

Οι τροποποιήσεις που έγιναν στον αρχικό αλγόριθμο έχουν ως αποτέλεσμα μία κατανομή των μηκών πολυμερισμού πιο κοντά στην επιθυμητή. Παρόλα αυτά, το βασικό μειονέκτημα του είναι ο απαιτούμενος χρόνος ολοκλήρωσης, ιδιαίτερα για μεγάλα μήκη αλυσίδων ή για μεγάλα πλέγματα. Για την επιτάχυνση της διαδικασίας, έγινε μία ακόμα μετατροπή στον τρόπο επιλογής του επόμενου γειτονικού κελιού (υπορουτίνα `FindEmptyNeighborCellWithHistory()`). Αντί οι κενές γειτονικές θέσεις να έχουν την ίδια πιθανότητα να καταλειφθούν, η πιθανότητα μία θέση να καταλειφθεί γίνεται ανάλογη του αριθμού των γειτονικών τις θέσεων που είναι κατειλημμένες. Όσο περισσότερες θέσεις είναι κενές τόσο μικρότερη η πιθανότητα, η αλυσίδα να αναπτυχθεί προς αυτήν την κατεύθυνση. Με αυτό τον τρόπο οι αλυσίδες διευθετούνται καλύτερα και υπάρχει περισσότερος ελεύθερος χώρος για την ανάπτυξη των υπολοίπων.

Στην εικόνα 4.4a παρουσιάζεται ένα πλέγμα με γραμμικές ομοπολυμερικές αλυσίδες μέσου μήκους πολυμερισμού 20 που ακολουθούν κατανομή Poisson, διαστάσεων 500x500 κυψελίδων, και με ελεύθερο όγκο 10%. Στην εικόνα 4.4b φαίνεται μία κοντινή άποψη του ίδιου πλέγματος. Τέλος, η εικόνα 4.4c δείχνει την κατανομή των μηκών πολυμερισμού των αλυσίδων σε αυτό το πλέγμα όπου παρατηρούμε ότι όντως η κατανομή των αλυσίδων ακολουθεί κατανομή Poisson.



Η δημιουργία τυχαία διακλαδισμένων ομοπολυμερικών αλυσίδων ακολουθεί την ίδια διαδικασία που αναλύθηκε για τις γραμμικές αλυσίδες. Η μόνη μετατροπή που χρειάζεται ο αλγόριθμος της λίστας 4.2 είναι η τυχαία επιλογή ενός μονομερούς της αλυσίδας που έχει τοποθετηθεί ήδη στο πλέγμα, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί ως γονέας του τρέχοντος μονομερούς. Με άλλα λόγια, στην περίπτωση των διακλαδισμένων αλυσίδων η ανάπτυξη συνεχίζει κάθε φορά από διαφορετική θέση πάνω στην υπάρχουσα αλυσίδα και όχι από το τελευταίο μονομερές που τοποθετήθηκε στο πλέγμα.

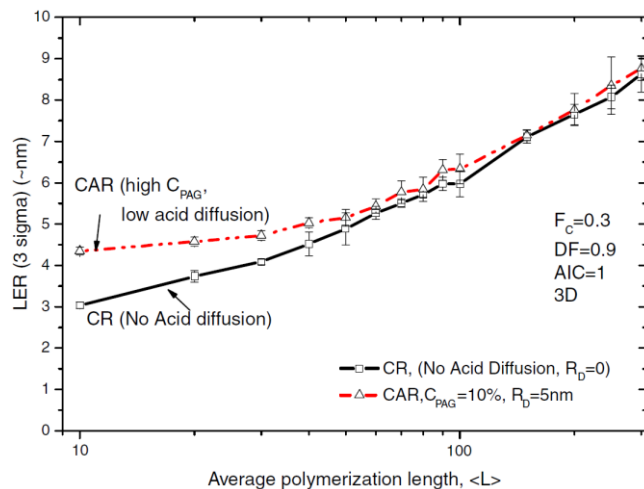
Έχοντας περιγράψει τη διαδικασία ανάπτυξης πολυμερικών αλυσίδων, όπου η κάθε κυψελίδα αναπαριστά ένα μονομερές, μπορούμε να προχωρήσουμε στη διαδικασία δημιουργίας πλεγμάτων που περιέχουν μοριακά υλικά (παράγραφος 4.2.3) και συμπολυμερή με πιο λεπτομερές δομή για κάθε μονομερές (παράγραφος 4.2.4). Τέλος θα δούμε πως μοντελοποιούνται τα μόρια του φωτοευαίσθητοποιητή και του αναστολέα του οξέος μέσα στο ίδιο πλέγμα (παράγραφος 4.2.5). Πρέπει να σημειωθεί ότι αντίστοιχη μελέτη δεν υπάρχει στη διεθνή βιβλιογραφία.

### 4.2.3 Μοριακά υλικά

Ένας από τους πρωταρχικούς στόχους της στοχαστικής προσομοίωσης που αναπτύχθηκε σε αυτή την εργασία ήταν η δυνατότητα μελέτης μοριακών υλικών. Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.5 (Drygiannakis, et al. 2007), το μέγεθος του πολυμερούς (μεταξύ άλλων παραμέτρων) παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγόμενη τραχύτητα, ιδιαίτερα όσο η κρίσιμη διάσταση μειώνεται. Έτσι είναι λογικό η έρευνα για υλικά που χρησιμοποιούνται στη λιθογραφία να στραφεί σε μόρια τα οποία έχουν όλες τις απαραίτητες ιδιότητες και επιπλέον είναι μικρά σε μέγεθος.

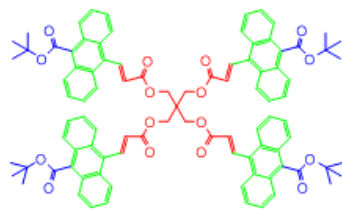
Ένα μόριο κατάλληλο για λιθογραφία πρέπει να πληροί τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

1. Καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα
2. Δυνατότητα δημιουργίας υμενίου κατάλληλου πάχους
3. Αντίσταση στην εγχάραξη
4. Δυνατότητα αλλαγής της διαλυτότητας με έκθεση σε υπεριώδες φως
5. Μεγάλη αντίθεση στο ρυθμό διάλυσης μεταξύ εκτεθειμένων και ανέκθετων περιοχών



Εικόνα 4.5: Πλευρική τραχύτητα συναρτήσει του μέσου μήκους πολυμερισμού, γραμμικών ομοπολυμερικών αλυσίδων, συμβατικών (CR) και χημικά ενισχυόμενων ρητινών (CAR)

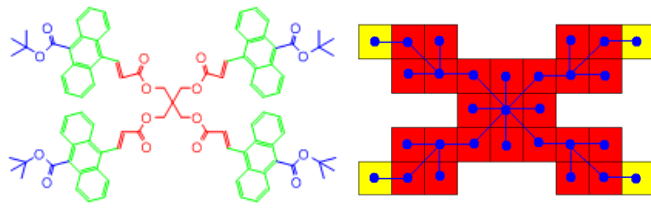
Στην εικόνα 4.6 φαίνεται ένα τέτοιο μόριο, με την κωδική ονομασία M21 που αναπτύχθηκε στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Οι διάφορες ομάδες του μορίου φαίνονται με διαφορετικό χρώμα και ο λόγος ύπαρξης στο μόριο αναλύεται στη λεζάντα.



Εικόνα 4.6: Το μόριο M21. Οι διάφορες ομάδες του μορίου έχουν σχεδιαστεί με διαφορετικό χρώμα. Με κόκκινο χρώμα αναπαρίστανται οι ομάδες υπεύθυνες για τη σύνδεση του μορίου, τη σταθερότητά του και τις φυσικοχημικές ιδιότητες. Με πράσινο χρώμα αναπαρίστανται οι ομάδες που είναι υπεύθυνες για την αντίσταση στην εγχάραξη (ανθρακένιο) και με μπλε χρώμα οι ομάδες προστασίας του μορίου.

Η τοποθέτηση τέτοιων μορίων σε ένα τετραγωνικό πλέγμα απαιτεί μία “εικονική” μετατροπή της χημικής δομής του μορίων σε μορφή κατάλληλη για τετραγωνικές κυψελίδες. Αυτή τη διαδικασία την ονομάζουμε ψηφιακή αναπαράσταση, διότι προσεγγίζουμε τη δομή του μορίου με ένα σύνολο κυψελίδων συγκεκριμένων διαστάσεων. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μία αλυσίδα μέσα στο πλέγμα μπορεί να οριστεί ως ένα δέντρο, όπου κάθε κόμβος της μπορεί να έχει μόνο ένα γονέα και μεταβλητό αριθμό τέκνων. Για την ψηφιακή αναπαράσταση ενός μορίου θα χρησιμοποιήσουμε αυτόν τον ορισμό της αλυσίδας (Drygiannakis, et al. 2007).

Το σημαντικότερο βήμα στη διαδικασία της ψηφιακής αναπαράστασης είναι η επιλογή κατάλληλου μεγέθους για την κυψελίδα του πλέγματος. Διαφορετικά μεγέθη κυψελίδων θα μας δώσουν διαφορετική δομή του μορίου όταν αυτό εισαχθεί σε πλέγμα. Ο πιο απλός τρόπος ψηφιακής αναπαράστασης ενός μορίου είναι η τοποθέτηση του χημικού τύπου του μορίου πάνω σε ένα μικρό πλέγμα, με κατάλληλο μέγεθος κυψελίδας, για τη σηματοδότηση των κελιών που αυτό καταλαμβάνει. Έπειτα δημιουργείται ένα δέντρο από τα κελιά που έχουν σηματοδοτηθεί. Η διαδικασία παρουσιάζεται στην εικόνα 4.7 για το μόριο M21. Να σημειώσουμε εδώ ότι, στις περισσότερες περιπτώσεις των μορίων που μελετάμε η μικρότερη χαρακτηριστική ομάδα του μορίου είναι η ομάδα αποπροστασίας, και για αυτό το λόγο το μέγεθος της κυψελίδας που χρησιμοποιείται είναι αντίστοιχο των διαστάσεων αυτής της ομάδας.

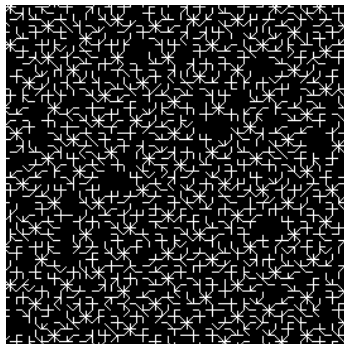


Εικόνα 4.7: Διαδικασία ψηφιακής αναπαράστασης του μορίου M21 από την εικόνα 4.6. Με κόκκινο χρώμα αναπαριστώνται τα κελιά που περιέχουν ομάδες υπεύθυνες για την χημική προστασία του μορίου και με κίτρινο όλες οι άλλες ομάδες.

Με δεδομένη τη δομή της δέντρου, το μόριο αυτό μπορεί τώρα να τοποθετηθεί σε ένα τετραγωνικό ή κυβικό πλέγμα. Παρόλο που η ψηφιακή αναπαράσταση του μορίου γίνεται σε δύο διαστάσεις, η ίδια δομή χρησιμοποιείται και για την εισαγωγή του σε κυβικό πλέγμα τριών διαστάσεων. Ο αλγόριθμος εισαγωγής των μορίων είναι όμοιος με τον αλγόριθμο ανάπτυξης των πολυμερικών αλυσίδων που περιγράφηκε παραπάνω με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση η δομή της αλυσίδας είναι προκαθορισμένη και δεν απαιτείται τυχαία επιλογή του γονέα, κάθε φορά που εισάγεται ένας κόμβος στο πλέγμα. Η ανάπτυξη του μορίου ξεκινάει από τον κεντρικό κόμβο (root node) του δέντρου και προχωρά επαναληπτικά τοποθετώντας πρώτα τα τέκνα σε συγκεκριμένο βάθος του δέντρου, και έπειτα προχωρώντας σε επόμενο βάθος.

Η δομή μορίου που προέρχεται από την ψηφιακή αναπαράσταση του, καθορίζει μόνο τις σχέσεις γονέα/τέκνων και όχι τις διευθύνσεις των δεσμών μεταξύ τους. Αυτές καθορίζονται κατά την εισαγωγή των κόμβων στο πλέγμα χρησιμοποιώντας τυχαίους περιπάτους.

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.7, δεν περιέχουν όλες οι κυψελίδες χαρακτηριστικές ομάδες κατάλληλες για την αποπροστασία του μορίου. Αυτή είναι και η σημαντικότερη διαφορά από τις πολυμερικές αλυσίδες που περιγράψαμε νωρίτερα, τις οποίες υποθέσαμε ως ομοπολυμερικές, δηλαδή ότι κάθε μονομερές είναι προστατευμένο και περιέχει μία ομάδα αποπροστασίας. Έτσι απαιτείται η δυνατότητα καθορισμού των ιδιοτήτων κάθε κόμβου της αλυσίδας. Κάθε μόριο εκτός από τον καθορισμό των σχέσεων μεταξύ των κυψελίδων που καταλαμβάνει, καθορίζει και τη «χημική ομάδα» του κάθε κόμβου. Η ιδιότητα που μας ενδιαφέρει στην περίπτωση των μοριακών υλικών είναι εάν ο κόμβος της αλυσίδας περιέχει ομάδα αποπροστασίας ή όχι, και αυτό καθορίζεται από μία λογική μεταβλητή (boolean variable) στη χημική ομάδα. Παρακάτω θα δούμε πως αυτές οι χημικές ομάδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις περιπτώσεις των μορίων του φωτοευαισθητοποιητή και του αναστολέα του οξέος.



Εικόνα 4.8: Το M21 μέσα σε πλέγμα δύο διαστάσεων με ελεύθερο όγκο 10%

Στο Παράρτημα Α παρουσιάζεται το αρχείο περιγραφής του μορίου M21, το οποίο χρησιμοποιείται από τον αλγόριθμο δημιουργίας του πλέγματος. Στην εικόνα 4.8 φαίνεται ένα πλέγμα σε δύο διαστάσεις με το μόριο M21 και ελεύθερο όγκο 10%. Να σημειώσουμε εδώ, ότι η κατανομή του ελευθέρου όγκου στην περίπτωση των μοριακών υλικών, τείνει σε

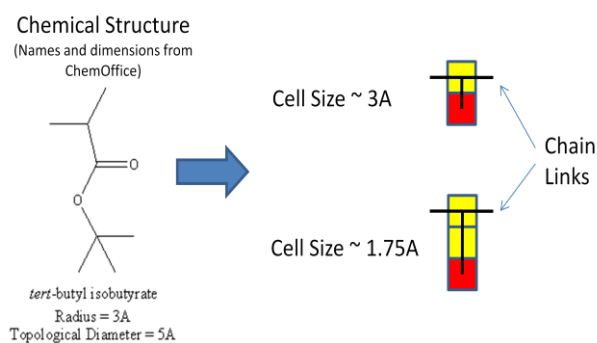
μικρότερες τιμές. Αυτό σημαίνει ότι σε αντίθεση με την περίπτωση των πολυμερικών αλυσίδων, τα κομμάτια του ελευθέρου όγκου στην περίπτωση των μοριακών υλικών δεν είναι σε θέση να δεχθούν ολόκληρα μόρια. Θα επανέλθουμε σε αυτή τη διαφοροποίηση στην παράγραφο των αποτελεσμάτων.

#### 4.2.4 Λεπτομερής αναπαράσταση πολυμερικών αλυσίδων και συμπολυμερή

Όπως θα δούμε στη συνέχεια, η σύγκριση της παραγόμενης τραχύτητας μεταξύ μοριακών υλικών και πολυμερικών αλυσίδων όμοιας γυροσκοπικής ακτίνας, όπως αυτά περιγράφηκαν στις δύο προηγούμενες παραγράφους, δείχνει ότι τα μοριακά υλικά έχουν ως αποτέλεσμα μικρότερη τραχύτητα. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί λόγω της πιο «συμπιεσμένης» δομής των μοριακών υλικών σε σύγκριση με τις πολυμερικές αλυσίδες, αλλά μπορεί να οφείλεται και στο γεγονός της χρήσης μικρότερης πλεγματικής σταθεράς για τα μοριακά υλικά (0.2nm αντί για 0.7nm – 1.0nm για τα πολυμερή).

Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, μπορούμε να συνδυάσουμε τους δύο αλγόριθμους δημιουργίας πολυμερικών αλυσίδων και μοριακών υλικών, με στόχο τη χρήση συγκρίσιμων πλεγματικών σταθερών και στις δύο περιπτώσεις. Η ιδέα βασίζεται στη ψηφιακή αναπαράσταση των μονομερών με τον ίδιο τρόπο που γίνεται για τα μοριακά υλικά, και χρήση αυτής της δομής όταν εισάγεται ένα μονομερές στο πλέγμα.

Σε αντίθεση με τα μοριακά υλικά, η δομή των μονομερών που προκύπτει από τη ψηφιακή αναπαράσταση, είναι πιο απλή διότι η αρχική διάσταση του μονομερούς είναι πιο κοντά στη επιθυμητή διάσταση της κυψελίδας του πλέγματος. Και σε αυτή την περίπτωση, η χαρακτηριστική ομάδα του μονομερούς που συνήθως καθορίζει το μέγεθος της πλεγματικής σταθεράς είναι η ομάδα αποπροστασίας. Στην εικόνα 4.9 φαίνεται το μονομερές του PHS καθώς και η δομή που χρησιμοποιείται για την εισαγωγή του στο πλέγμα.



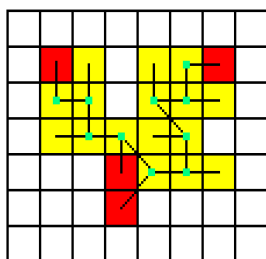
Εικόνα 4.9: Το μονομερές του PHS και η ψηφιακή του αναπαράσταση για διάφορα μεγέθη πλεγματικών σταθερών. Με κόκκινο χρώμα αναπαρίστανται οι κόμβοι που περιέχουν ομάδες προστασίας ενώ με κίτρινο χρώμα οι ουδέτεροι κόμβοι του μονομερούς.

Η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ των μονομερών και των μοριακών υλικών είναι ότι τα μονομερή πρέπει να είναι σε θέση να σχηματίσουν αλυσίδες μέσα στο πλέγμα. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει με κάποιο τρόπο να μπορεί ο αλγόριθμος να ενώνει δύο μονομερή μεταξύ τους. Αυτό γίνεται δημιουργώντας δεσμούς μεταξύ των κεντρικών των μονομερών της αλυσίδας.

Όπως και στην περίπτωση των μοριακών υλικών, δεν έχουν όλες οι κυψελίδες που καταλαμβάνονται από ένα μονομερές τις ίδιες ιδιότητες. Για την διαφοροποίηση μεταξύ των κυψελίδων που συνεισφέρουν στην χημική προστασία της πολυμερικής αλυσίδας από

τις υπόλοιπες, γίνεται και εδώ χρήση των χημικών ομάδων, όπως αυτές περιγράφηκαν για τα μοριακά υλικά.

Βασιζόμενοι στη ιδέα της ψηφιακής αναπαράστασης των μονομερών ενός πολυμερούς και τη δυνατότητα καθορισμού διαφορετικών ιδιοτήτων για κάθε κόμβο του μορίου/μονομερούς, μπορούμε να επεκτείνουμε τον αλγόριθμο δημιουργίας του πλέγματος για τη δημιουργία τυχαίων συμπολυμερών. Η αλλαγή που απαιτείται είναι η τυχαία επιλογή του τύπου του μονομερούς, από ένα προκαθορισμένο σύνολο μονομερών, σε κάθε βήμα ανάπτυξης της αλυσίδας. Η επιλογή γίνεται βάσει της επιθυμητής συγκέντρωσης του μονομερούς στην αλυσίδα (% ποσοστό). Με αυτό τον τρόπο, ο αλγόριθμος είναι σε θέση να δημιουργήσει πολυμερικές αλυσίδες με μονομερή που περιέχουν καμία, μία ή και παραπάνω ομάδες προστασίας. Ένα παράδειγμα συμπολυμερούς, που αποτελείται από 10 μονομερή 2 διαφορετικών τύπων, σε συγκεντρώσεις 40% σε προστατευμένα μονομερή και 60% σε ουδέτερα μονομερή, φαίνεται στην εικόνα 4.10.



Εικόνα 4.10: Παράδειγμα συμπολυμερούς, που αποτελείται από 10 μονομερή 2 διαφορετικών τύπων, σε συγκεντρώσεις 40% (μονομερή με ομάδες προστασίας) και 60% (ουδέτερα μονομερή).

#### 4.2.5 Φωτοευαισθητοποιητής (PAG) και αναστολέας οξέος (Base quencher)

Το τελευταίο βήμα για τη δημιουργία ενός ολοκληρωμένου πλέγματος αναπαράστασης του υμενίου της ρητίνης είναι η εισαγωγή άλλων μορίων, εκτός των πολυμερικών αλυσίδων ή των μορίων που έχουν τις ομάδες αποπροστασίας, στο ίδιο πλέγμα. Αυτά τα μόρια μπορεί να είναι (π.χ.) στην περίπτωση των φωτοευαισθητών υλικών χημικής ενίσχυσης, ο φωτοευαισθητοποιητής και ο αναστολέας του οξέος. Η εισαγωγή αυτών των μορίων στο πλέγμα ακολουθεί ακριβώς την ίδια μεθοδολογία με τη περίπτωση των μοριακών υλικών.

Η δυνατότητα εισαγωγής μορίων όπως ο PAG και ο quencher απαιτούν τη δυνατότητα καθορισμού επιπλέον ιδιοτήτων σε κάθε κόμβο του πλέγματος. Ο καθορισμός των ιδιοτήτων αυτών γίνεται μέσω των χημικών ομάδων. Έτσι για την περίπτωση του φωτοευαισθητοποιητή, η ιδιότητα που ενδιαφέρει την προσομοίωση είναι εάν μία κυψελίδα του πλέγματος είναι σε θέση να παράγει οξύ κατά την έκθεση. Αντίστοιχα, στην περίπτωση των μορίων του αναστολέα του οξέος, η ιδιότητα που μας ενδιαφέρει είναι εάν το κελί δρα ως αναστολέας του οξέος.

Σε αντίθεση με τα (Patsis and Gogolides 2005, Patsis and Gogolides 2006), όπου τα μόρια του φωτοευαισθητοποιητή συνυπήρχαν σε ένα παράλληλο πλέγμα κατά την προσομοίωση της εμφάνισης, η τοποθέτηση όλων των μορίων, που περιέχονται σε ένα διάλυμα ρητίνης, στο ίδιο πλέγμα, μας δίνει τη δυνατότητα να μελετήσουμε πιο ολοκληρωμένα την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην παραγόμενη τραχύτητα, όπως της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή, αφού αυτή θα έχει επιπτώσεις όχι μόνο στην αποπροστασία του πλέγματος, αλλά και στον ελεύθερο όγκο του και στη διάταξη των μορίων της ρητίνης (είτε αυτά είναι πολυμερικές αλυσίδες είτε μόρια).



Όπως θα περιγραφεί στην παράγραφο των αποτελεσμάτων, ο προσομοιωτής έχει τη δυνατότητα να λειτουργεί και με τους δύο τρόπους. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση όπου υπάρχουν μόρια φωτοευαισθητοποιητή και αναστολέα στο πλέγμα, η έκθεση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μορίων οξέος στις θέσεις που καθορίζονται από τις χημικές ομάδες των κελιών του πλέγματος. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπου η τοποθέτηση των μορίων του PAG στο πλέγμα έχει ως αποτέλεσμα την ανάγκη δημιουργίας πολλών διαφορετικών πλεγμάτων (π.χ. για την εξαγωγή στατιστικών μέσων όρων). Η διαδικασία δημιουργίας ενός πλέγματος είναι το πιο χρονοβόρο από τα στάδια της προσομοίωσης και για αυτό το λόγο η χρήση παράλληλων πλεγμάτων, όπως στα (Patsis and Gogolides 2005, Patsis and Gogolides 2006), για τον PAG και τον quencher κρίνεται αναγκαία.

#### 4.2.6 Δομές δεδομένων

Σε αυτή την παράγραφο θα περιγραφούν οι δομές δεδομένων (data structures) που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή ενός πλέγματος. Ένας από τους στόχους της προσομοίωσης είναι η δυνατότητα μοντελοποίησης μεγάλων πλεγμάτων, τόσο σε δύο όσο και σε τρεις διαστάσεις. Εάν λάβουμε υπόψη και το μέγεθος της πλεγματικής σταθεράς που χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις μοριακών υλικών, το βασικό πρόβλημα προσομοίωσης μεγάλων πλεγμάτων είναι η απαραίτητη μνήμη του συστήματος. Έτσι, οι επιλογές που έγιναν όσον αφορά τις δομές δεδομένων επικεντρώθηκαν στη μείωση της απαραίτητης μνήμης για την περιγραφή του πλέγματος. Στις λίστες που ακολουθούν η γλώσσα προγραμματισμού που χρησιμοποιείται είναι C/C++, η οποία είναι και η γλώσσα που χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίηση του κώδικα. Για τη διευκόλυνση του αναγνώστη, στον πίνακα 4.2 παρουσιάζεται το μέγεθος σε bytes των απλών τύπων της γλώσσας C για 32-bit συστήματα, καθώς και το εύρος των τιμών που αυτοί μπορούν να κρατήσουν.

Τύπος	Μέγεθος σε bytes (bits)	Εύρος τιμών
char / unsigned char	1 (8)	[-128, 127] / [0, 255]
short / unsigned short	2 (16)	[-32768, 32767] / [0, 65535]
int / unsigned int	4 (32)	[-2147483648, 2147483647] / [0, 4294967295]
float	4 (32)	Εξαρτάται από τη θέση της υποδιαστολής
double	8 (64)	Εξαρτάται από τη θέση της υποδιαστολής
T* (pointer)	4 (32)	[0x00000000, 0xFFFFFFFF]

Πίνακας 4.2: Μέγεθος σε bytes και εύρος τιμών των απλών τύπων της γλώσσας C για 32-bit συστήματα

Στη λίστα 4.3 παρουσιάζεται η δομή περιγραφής ενός πλέγματος. Συνήθως κατά την προσομοίωση έχουμε μόνο ένα πλέγμα, οπότε οποιαδήποτε προσπάθεια μείωσης της απαραίτητης μνήμης για τη διατήρηση ενός τέτοιου αντικειμένου δεν κρίνεται αναγκαία. Παρόλα αυτά, όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τη λίστα αυτή, οι διαστάσεις του πλέγματος έχουν ορισθεί ως `unsigned short`. Η επιλογή αυτή έγινε για τον περιορισμό των διαστάσεων των πλεγμάτων που μπορούν να προσομοιωθούν στα 65536 κελιά σε κάθε διάσταση.

```
struct Lattice
{
    unsigned short m_Width;
    unsigned short m_Height;
    unsigned short m_Depth;
    Cell* m_Cell;
```

```
vector<Chain> m_ChainList;
};
```

Λίστα 4.3: Δομή δεδομένων για την περιγραφή ενός πλέγματος.

Οι τρεις πρώτες παράμετροι της δομής του πλέγματος (Λίστα 4.3) αφορούν τις διαστάσεις του. Η παράμετρος `m_Width` αντιστοιχεί στη διάσταση  $x$ , η παράμετρος `m_Height` στη διάσταση  $y$  και η μεταβλητή `m_Depth` στη διάσταση  $z$ . Εκτός των διαστάσεων του, το πλέγμα κρατάει έναν δείκτη (pointer) σε έναν μονοδιάστατο πίνακα όλων των κελιών του. Ο πίνακας αυτός αρχικοποιείται στην αρχή της προσομοίωσης, όταν οριστούν οι διαστάσεις του πλέγματος. Η χρήση ενός μονοδιάστατου πίνακα κρίνεται αναγκαία για τη δυνατότητα χρήσης της ίδιας δομής τόσο σε προσομοιώσεις δύο διαστάσεων όσο και σε προσομοιώσεις τριών διαστάσεων. Τέλος η μεταβλητή `m_ChainList` είναι ένα STL `vector` (STL = Standard Template Library) το οποίο είναι απλά ένα μονοδιάστατος πίνακας μεταβλητού μήκους. Η χρήση ενός `vector` στην περίπτωση των αλυσίδων κρίνεται αναγκαία διότι δεν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε τον ακριβή αριθμό των αλυσίδων που θα τοποθετηθούν στο πλέγμα κατά τη δημιουργία του. Εάν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε μία προσέγγιση αυτής της τιμής είμαστε σε θέση να καταλάβουμε την απαραίτητη μνήμη καλώντας την `std::vector<T>::reserve()`. Το μέγεθος της δομής της λίστας 4.3, όπως μπορεί να υπολογιστεί από τις τιμές του πίνακα 4.2, είναι 22 bytes, υποθέτοντας ότι το `vector` απαιτεί 12 bytes για τα δεδομένα του.

```
struct Chain
{
    unsigned short m_RootPosX;
    unsigned short m_RootPosY;
    unsigned short m_RootPosZ;
    unsigned short m_NumCells;
    unsigned char m_Type;
};
```

Λίστα 4.4: Δομή δεδομένων για την περιγραφή μίας αλυσίδας.

Στη λίστα 4.4 παρουσιάζεται η δομή που χρησιμοποιείται για την περιγραφή μίας αλυσίδας. Οι μεταβλητές που διατηρεί αυτή η δομή περιγράφουν την θέση του κεντρικού κελιού της αλυσίδας (`m_RootPosX`, `m_RootPosY` και `m_RootPosZ`) καθώς και το πλήθος των κελιών που καταλαμβάνει η αλυσίδα (`m_NumCells`). Η μεταβλητή `m_Type` χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των διαφόρων τύπων αλυσίδων μεταξύ τους. Έτσι, κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης είμαστε σε θέση να διαχωρίσουμε τις αλυσίδες του φωτοευαίσθητου υλικού από αυτές των υπολοίπων μορίων, κάτι το οποίο είναι χρήσιμο σε ειδικές περιπτώσεις.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η συγκεκριμένη δομή δεν διατηρεί καμία πληροφορία για τη δομή του δέντρου της αλυσίδας. Ο λόγος για αυτή την επιλογή είναι, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η μείωση της απαιτούμενης μνήμης. Διατήρηση της δομής ενός δέντρου για κάθε αλυσίδα θα απαιτούσε πολύ περισσότερη μνήμη, κάτι το οποίο θα περιόριζε τη δυνατότητα προσομοίωσης μεγάλων πλεγμάτων. Η εξαγωγή της δομής του δέντρου μίας αλυσίδας γίνεται επαναληπτικά, ξεκινώντας από τη θέση του κεντρικού κελιού της. Η συγκεκριμένη δομή απαιτεί 9 bytes, σύμφωνα με τον πίνακα 4.2.

Στη λίστα 4.5 παρουσιάζεται η δομή δεδομένων για την περιγραφή ενός κελιού του πλέγματος. Οι πληροφορίες που κρατάει το κάθε κελί είναι η διεύθυνση στην οποία πρέπει

να κινηθούμε μέσα στο πλέγμα για να συναντήσουμε των γονέα του (`m_ParentDir`), η χημική ομάδα του κόμβου που αντιστοιχεί σε αυτό το κελί (`m_ChemicalGroupID`) και τέλος μία μεταβλητή (`m_Flags`) η οποία χρησιμοποιείται για τη διατήρηση πληροφοριών σχετικών με την κατάσταση του κελιού. Να σημειώσουμε εδώ ότι από τα 8 bits ενός `unsigned char`, η μεταβλητή `m_ChemicalGroupID` χρησιμοποιεί μόνο τα 3, ενώ η μεταβλητή `m_Flags` μόνο 5. Χρησιμοποιώντας αυτό το συμβολισμό, ο compiler είναι σε θέση να συμπιύξει τις δύο μεταβλητές σε ένα byte μνήμης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το συνολικό μέγεθος της δομής της λίστας 4.5 να είναι 2 bytes αντί 3 όπως θα αναμενόταν από τις τιμές του πίνακα 4.2. Η χρήση μόνο τριών bits για τη χημική ομάδα του μορίου έχει ως αποτέλεσμα ο μέγιστος αριθμός διαφορετικών χημικών ομάδων μέσα στο πλέγμα να είναι  $8 (= 2^3)$ . Βάσει της περιγραφής που έγινε προηγούμενα, κάτι τέτοιο είναι αρκετό για τη διατήρηση όλων των απαραίτητων χημικών ομάδων σε ένα πλήρες πλέγμα. Η χρήση των υπολοίπων 5 bits για τη μεταβλητή `m_Flags` μας δίνει τη δυνατότητα διατήρησης έως 5 διαφορετικών λογικών μεταβλητών (`boolean variables`) για την κατάσταση του κελιού. Τέλος, να σημειώσουμε ότι η μεταβλητή `m_ParentDir` χρησιμοποιείται ως δείκτης (`index`) σε έναν πίνακα ο οποίος κρατάει τις διευθύνσεις προς τα γειτονικά κελιά.

```
struct Cell
{
    unsigned char m_ParentDir;
    unsigned char m_ChemicalGroupID : 3;
    unsigned char m_Flags : 5;
};
```

**Λίστα 4.5: Δομή δεδομένων για την περιγραφή ενός κελιού του πλέγματος.**

Για τον υπολογισμό της απαιτούμενης μνήμης ενός πλέγματος ας πάρουμε το παράδειγμα ένα πλέγμα 1000x1000x200 κελιών. Επίσης, για λόγους διευκόλυνσης, ας υποθέσουμε ότι οι αλυσίδες που θα τοποθετηθούν στο πλέγμα έχουν σταθερό μήκος πολυμερισμού 20 μονομερών και ότι ο τελικός ελεύθερος όγκος είναι 10%. Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζεται η απαιτούμενη μνήμη από τα διάφορα αντικείμενα που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση.

Αντικείμενο	Πλήθος	Μνήμη
Πλέγμα	1 (x22 bytes)	22 bytes
Αλυσίδες	$10^6$ (x 9 bytes)	9000000 bytes
Κελιά	$2 \cdot 10^8$ (x 2 bytes)	400000000 bytes
Σύνολο		409000022 bytes $\approx$ 390 MBytes

**Πίνακας 4.3: Απαιτούμενη μνήμη από τα διάφορα αντικείμενα της προσομοίωσης.**

#### 4.2.7 Ολοκληρωμένος αλγόριθμος

Ο ολοκληρωμένος αλγόριθμος εισαγωγής αλυσίδων στο πλέγμα, σύμφωνα με όσα περιγράφηκαν στις παραγράφους 4.2.1 έως 4.2.6, παρουσιάζεται στο Παράρτημα Β. Η υπορουτίνα αυτή είναι σε θέση να αναπτύξει πολυμερικές αλυσίδες μέσα σε ένα προϋπάρχον πλέγμα, με δεδομένη κατανομή μηκών πολυμερισμού,  $f(L)$ , χρησιμοποιώντας  $N$  διαφορετικούς τύπους μοριακών δομών, μέχρι μιας δεδομένης συγκέντρωσης.

Για τη δημιουργία ενός πλήρους πλέγματος, η συγκεκριμένη υπορουτίνα καλείται πολλαπλές φορές, για την εισαγωγή κάθε φορά ενός τύπου μορίων στο πλέγμα (μόρια ρητίνης, μόρια PAG ή μόρια quencher).

Στην περίπτωση των πολυμερικών αλυσίδων, η κατανομή των μηκών πολυμερισμού είναι μία κατανομή Poisson γύρω από το μέσο μήκος πολυμερισμού των αλυσίδων. Ο αριθμός των διαφορετικών μοριακών δομών καθορίζει εάν το πολυμερές είναι ομοπολυμερές ή συμπολυμερές.

Στην περίπτωση των μοριακών υλικών, των μορίων του PAG και του quencher, η συνάρτηση της κατανομής των μηκών πολυμερισμού των αλυσίδων είναι σταθερή και ίση με 1 (δηλαδή κάθε αλυσίδα αποτελείται από ένα μόνο «μονομερές») και το πλήθος των διαφορετικών μοριακών δομών είναι ίσο με 1. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον ίδιο αλγόριθμο για όλες τις περιπτώσεις που μας ενδιαφέρουν. Να σημειώσουμε εδώ ότι με την συγκεκριμένη μεθοδολογία μπορούμε να μελετήσουμε περιπτώσεις όπως μείγματα φωτοευαίσθητοποιητών, εάν ορίσουμε μεγαλύτερο πλήθος μοριακών δομών κατά την εισαγωγή των μορίων αυτών στο πλέγμα.

Στη λίστα 4.6 φαίνεται σε μορφή ψευδοκώδικα, ο αλγόριθμος δημιουργίας ενός πλήρους πλέγματος χρησιμοποιώντας την υπορουτίνα από το Παράρτημα Β. Στη συγκεκριμένη περίπτωση επιλέξαμε να εισάγουμε πρώτα τα μικρότερα μόρια, δηλαδή τα μόρια του PAG και του quencher και έπειτα τις πολυμερικές αλυσίδες. Αυτό μας δίνει τη δυνατότητα να επιτύχουμε μεγαλύτερη τυχαιότητα στο πλέγμα ακόμα και αν η επιλογή της αρχικής θέσης των πολυμερικών αλυσίδων δεν γίνεται με τυχαίο τρόπο αλλά σειριακά. Ένα τέτοιο «χτίσιμο» των αλυσίδων είναι απαραίτητο εάν απαιτείται μικρός ελεύθερος όγκος στο τελικό πλέγμα, και τα μήκη πολυμερισμού των αλυσίδων είναι μεγάλα.

```
FillLattice(lattice, pagC, pagDesc, quencherC, quencherDesc, resistDesc, freeVolume)
{
    GrowChains(lattice, pagC, pagDesc);
    GrowChains(lattice, quencherC, quencherDesc);
    GrowChains(lattice, 1.0 - freeVolume, resistDesc);
}
```

**Λίστα 4.6: Αλγόριθμος δημιουργίας ενός πλήρους πλέγματος χρησιμοποιώντας τη υπορουτίνα από το Παράρτημα Β.**

### 4.3 Έκθεση

Η έκθεση του υμενίου του φωτοευαίσθητου υλικού έχει ως τελικό στόχο την αλλαγή της διαλυτότητας των εκτιθέμενων περιοχών (κεφ. 3.4). Στην περίπτωση της στοχαστικής προσομοίωσης αυτό σημαίνει το σηματοδότηση των κελιών που περιέχουν ομάδες προστασίας ως αποπροστατευμένα. Όπως θα δούμε στο υποκεφάλαιο της εμφάνισης (κεφ. 4.4) ο λόγος των αποπροστατευμένων κελιών προς το πλήθος των κελιών που περιέχουν ομάδες προστασίας αποτελεί κρίσιμη παράμετρο του αλγόριθμου που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των αλυσίδων από το πλέγμα.

Στην περίπτωση των συμβατικών φωτοευαίσθητων υλικών, η αλλαγή της διαλυτότητας συμβαίνει κατά το στάδιο της έκθεσης, μετατρέποντας το αδιάλυτο φωτοευαίσθητο συστατικό σε διαλυτό. Με άλλα λόγια, δεν υπάρχουν ομάδες προστασίας των μορίων της

ρητίνης. Ο λόγος που το αρχικό υμένιο είναι αδιάλυτο (ή έχει μικρό ρυθμό διάλυσης), σε βασικό διάλυμα, είναι η παρουσία του φωτοευαίσθητου συστατικού.

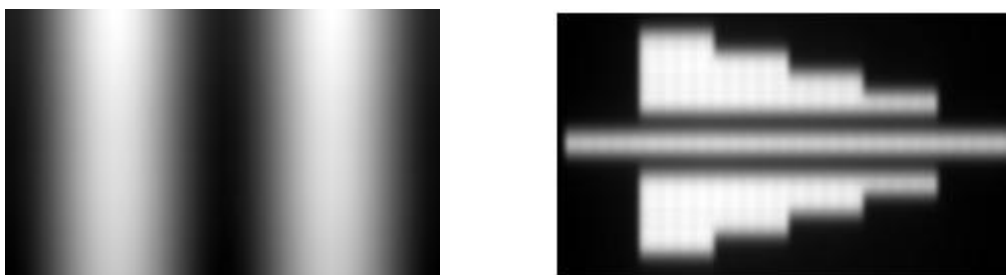
Αντίθετα, στις περιπτώσεις των ρητινών χημικής ενίσχυσης, το μόριο της ρητίνης είναι πλήρως ή μερικώς προστατευμένο, και η αλλαγή στη διαλυτότητα συμβαίνει λόγω καταλυτικής αντίδρασης των ομάδων προστασίας με ένα φωτοχημικά παραγόμενο οξύ.

Η στοχαστική προσομοίωση της εμφάνισης και των δύο τύπων υλικών με τη χρήση των ίδιων αλγορίθμων απαιτεί τη μεταχείρισή τους με τον ίδιο τρόπο. Στην επόμενη παράγραφο θα περιγράψουμε την έκθεση συμβατικών ρητινών και στην παράγραφο 4.3.2 την έκθεση ρητινών χημικής ενίσχυσης.

### 4.3.1 Συμβατικά υλικά

Τα συμβατικά φωτοευαίσθητα υλικά προσομοιώνονται πάντα ως ομοπολυμερή, όπου κάθε μονομερές είναι σε θέση να «αποπροστατευθεί». Αυτό συμβαίνει διότι στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχουν ομάδες προστασίας, και ο ρυθμός εμφάνισης του υμενίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του φωτοευαίσθητου συστατικού. Για την απλούστευση της διαδικασίας και τη δυνατότητα χρήσης των ίδιων αλγορίθμων εμφάνισης με τις ρητίνες χημικής ενίσχυσης, δεν προσομοιώνεται η κατανομή του φωτοευαίσθητου συστατικού μέσα στο πλέγμα.

Η «αποπροστασία» συμβαίνει με τη χρήση δεδομένων ενεργειακής εναπόθεσης. Τέτοια δεδομένα προέρχονται από κατάλληλους προσομοιωτές, είτε χρησιμοποιώντας αναλυτικές εκφράσεις για την κατανομή της ενέργειας μέσα στο υμένιο είτε στοχαστικές προσομοιώσεις.



Εικόνα 4.11: Πίνακες ενεργειακής εναπόθεσης. (α) Ένα σχέδιο γραμμών / κενών, διαστάσεων 32 nm, προερχόμενο από προσομοίωση της έκθεσης μέσω του προσομοιωτή Dr Litho (β) Ένα πιο πολύπλοκο δισδιάστατο σχέδιο το οποίο έχει προέλθει από προσομοίωση e-beam με χρήση Monte Carlo.

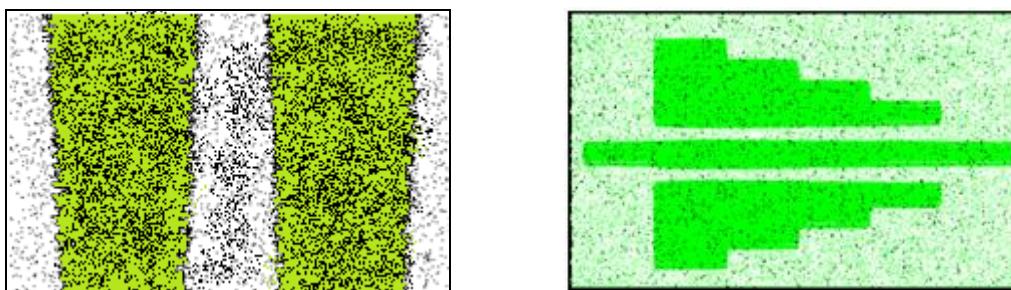
Στην εικόνα 4.11 φαίνονται δύο παραδείγματα πινάκων ενεργειακής εναπόθεσης που έχουν προέλθει από την ακτινοβολία με φωτόνια κατάλληλου μήκους κύματος και ηλεκτρόνια αντίστοιχα. Η εικόνα 4.11α δείχνει ένα σύνηθες σχέδιο γραμμών/κενών διαστάσεων 32 nm το οποίο έχει προέλθει από τον προσομοιωτή Dr Litho. Στην εικόνα 4.11β φαίνεται ο πίνακας ενεργειακής εναπόθεσης ενός πολύπλοκου σχεδίου, το οποίο έχει προέλθει μέσω προσομοίωσης e-beam με χρήση Monte Carlo. Και στις δύο περιπτώσεις, το αποτέλεσμα της προσομοίωσης της έκθεσης είναι ένας πίνακας (2D ή 3D) στον οποίο έχει καταχωρηθεί η σχετική ενέργεια που έχει εναποτεθεί στην αντίστοιχη κυψελίδα του πλέγματος. Εάν η ενέργεια αυτή είναι μεγαλύτερη από ένα όριο, τότε το μόριο του φωτοευαίσθητου συστατικού που υπήρχε σε αυτό το κελί θα διασπαστεί με αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας στην περιοχή αυτή.

Στην περίπτωση της στοχαστικής προσομοίωσης, τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται για την τυχαία «αποπροστασία» των μονομερών της ρητίνης. Η τιμή που λαμβάνεται από τον πίνακα ενεργειακής εναπόθεσης χρησιμοποιείται ως πάνω όριο της πιθανότητας αποπροστασίας του αντίστοιχου κελιού. Εάν ένας τυχαίος αριθμός είναι μικρότερος από αυτό το όριο, τότε το μονομερές που υπάρχει σε εκείνο το κελί θεωρείται αποπροστατευμένο. Ο αλγόριθμος αυτός μπορεί να πάρει τη μορφή:

$$De\text{protection}(x, y) = \begin{cases} 1, & \text{εάν } random < image(x, y) \\ 0, & \text{αλλιώς} \end{cases} \quad 4.1$$

όπου *random* είναι ένας τυχαίος αριθμός στην περιοχή [0, 1] και *image(x,y)* είναι η κανονικοποιημένη τιμή του πίνακα ενεργειακής εναπόθεσης στη θέση (x,y).

Στην εικόνα 4.12 φαίνεται το αποτέλεσμα της αποπροστασίας με χρήση των πινάκων ενεργειακής εναπόθεσης της εικόνας 4.11. Τα πλέγματα περιέχουν γραμμικές αλυσίδες με ένα κελί ανά μονομερές, μέσου μήκους πολυμερισμού 30 μονομερών.



Εικόνα 4.12: Το αποτέλεσμα της αποπροστασίας χρησιμοποιώντας τους πίνακες ενεργειακής εναπόθεσης της εικόνας 4.11. Με πράσινο χρώμα φαίνονται τα μονομερή που έχουν αποπροστατευθεί. Το μαύρο αντιστοιχεί σε ελεύθερα κελιά και το άσπρο είναι οι αλυσίδες.

### 4.3.2 Φωτοευαίσθητα υλικά χημικής ενίσχυσης

Η στοχαστική προσομοίωση των ρητινών χημικής ενίσχυσης γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά, τα μόρια του φωτοευαισθητοποιητή ενεργοποιούνται μέσω της έκθεσης παράγοντας ένα ισχυρό οξύ. Το οξύ αυτό έπειτα διαχέεται μέσα στο υμένιο, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης μετά την έκθεση, αποπροστατεύοντας όλα τα μονομερή με τα οποία έρχεται σε επαφή. Στην περίπτωση των ρητινών αυτών είναι δυνατή και η προσομοίωση της επίδρασης ενός αναστολέα διάχυσης του οξέος που βρίσκεται μέσα στο υμένιο.

Όπως περιγράφηκε προηγούμενα (παράγραφος 4.2.5), τα υμένια των ρητινών χημικής ενίσχυσης μπορούν να περιέχουν τα μόρια του φωτοευαισθητοποιητή και του αναστολέα στο ίδιο πλέγμα. Αυτό δεν είναι απαραίτητο, αλλά βοηθάει στην πιο αντιπροσωπευτική αναπαράσταση του υμενίου. Στις περιπτώσεις αυτές, ως θέσεις παραγωγής οξέος θεωρούνται όλα τα κελιά μέσα στο πλέγμα τα οποία περιέχουν έναν κόμβο αλυσίδας με χημική ομάδα κατάλληλη για την παραγωγή οξέος. Στις περιπτώσεις όπου ο φωτοευαισθητοποιητής δεν υπάρχει μέσα στο πλέγμα, η τοποθέτηση των μορίων του γίνεται τυχαία σε ένα παράλληλο πλέγμα.

Η ύπαρξη δύο διαφορετικών προσεγγίσεων για την επιλογή της θέσης των μορίων του φωτοευαισθητοποιητή στο πλέγμα, κρίνεται αναγκαία λόγω του απαιτούμενου χρόνου

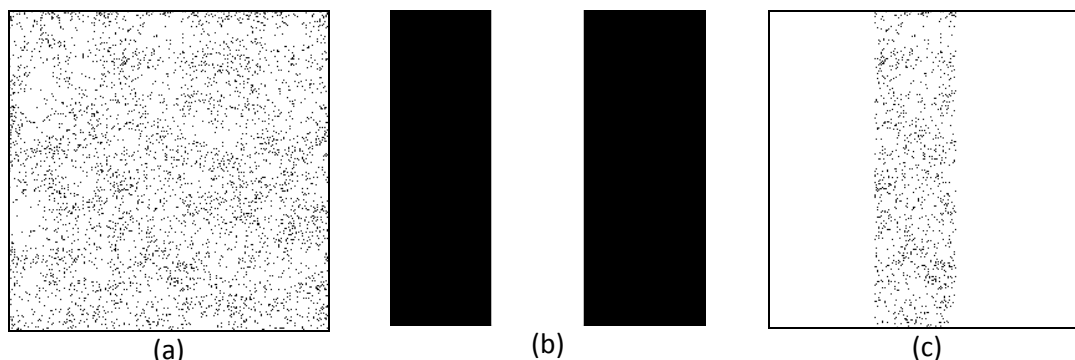
δημιουργίας των πλεγμάτων. Στις περιπτώσεις όπου μελετάμε την επίδραση της αρχιτεκτονικής των διαφόρων μορίων στην παραγόμενη τραχύτητα, είναι απαραίτητο να τοποθετηθούν όλα τα μόρια στο ίδιο πλέγμα. Αυτό διότι το μέγεθος, η θέση και η συγκέντρωση των μορίων του φωτοευαισθητοποιητή και του αναστολέα επηρεάζουν τη θέση και το σχήμα των μορίων της ρητίνης μέσα στο πλέγμα. Αντίθετα, στις περιπτώσεις όπου μελετάμε την επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή ή της διάχυσης του οξέος στην παραγόμενη τραχύτητα, ο απαιτούμενος χρόνος για τη δημιουργία πολλών διαφορετικών πλεγμάτων με διαφορετικές ιδιότητες, κάνει τη μελέτη δύσκολη. Σε αυτή την περίπτωση, θεωρούμε ότι το πλέγμα περιέχει μόνο τα μόρια του φωτοευαίσθητου υλικού, και οι θέσεις παραγωγής και εξουδετέρωσης του οξέος επιλέγονται τυχαία κατά τη προσομοίωση της έκθεσης.

Γνωρίζοντας τις θέσεις παραγωγής οξέος, το πρώτο βήμα περιλαμβάνει τη χρήση δεδομένων ενεργειακής εναπόθεσης για την μετατροπή των μορίων του φωτοευαισθητοποιητή σε οξύ. Να σημειώσουμε εδώ ότι για λόγους απλότητας της προσομοίωσης, σε όλες τις περιπτώσεις, το μέγεθος του παραγόμενου οξέος θεωρείται ότι είναι ίδιο με αυτό της στοιχειώδους κυψελίδας του πλέγματος, ασχέτως του μεγέθους αυτής. Οποιαδήποτε επίδραση του μεγέθους του οξέος στη δυνατότητα μετακίνησής του μέσα στο πλέγμα και ως αποτέλεσμα της περιοχής επίδρασής του, μοντελοποιείται μέσω του μήκους διάχυσης.

Οι πίνακες ενεργειακής εναπόθεσης που χρησιμοποιούνται και σε αυτή την περίπτωση είναι όμοιοι με αυτούς που περιγράφηκαν για την περίπτωση των συμβατικών ρητινών. Η διαφορά έγκειται στον τρόπο χρήσης των δεδομένων των πινάκων. Έτσι, στην περίπτωση των ρητινών χημικής ενίσχυσης η τιμές του πίνακα χρησιμοποιούνται ως ένα πάνω όριο για την πιθανότητα μετατροπής του PAG σε οξύ. Η σχέση που χρησιμοποιείται είναι όμοια με τη σχέση 4.1:

$$Acid(x, y) = \begin{cases} 1, & \text{εάν } random < image(x,y) \\ 0, & \text{αλλιώς} \end{cases} \quad 4.2$$

Στην εικόνα 4.13a παρουσιάζεται ένα δισδιάστατο πλέγμα με τα μόρια του φωτοευαισθητοποιητή κατανεμημένα τυχαία (συγκέντρωση 20%) και στην εικόνα 4.13b ένας πίνακας ενεργειακής εναπόθεσης. Η εικόνα 4.13c δείχνει τις θέσεις του οξέος που παράχθηκε μετά από την έκθεση του συγκεκριμένου πλέγματος.



Εικόνα 4.13: (α) Τυχαία κατανομή μορίων φωτοευαισθητοποιητή σε ένα δισδιάστατο πλέγμα διαστάσεων 256x256 κελιών (β) Πίνακας ενεργειακής εναπόθεσης (γ) Οι τελικές θέσεις του οξέος μέσα στο πλέγμα μετά την προσομοίωση της έκθεσης.

Το επόμενο βήμα μετά την παραγωγή του οξέος είναι η προσομοίωση του PEB, που ως στόχο έχει τη διάχυση του οξέος και την αποπροστασία όλων των ομάδων προστασίας που συναντάει στο πλέγμα. Η διάχυση αυτή μπορεί να γίνει με δύο διαφορετικούς τρόπους. Είτε με χρήση τυχαίων περιπάτων για κάθε μόριο οξέος ξεχωριστά, μέσα στο πλέγμα, είτε με τη χρήση μίας συνάρτησης της μορφής  $P(d)$ , που σχετίζει την απόσταση του οξέος από την ομάδα προστασίας,  $d$ , με την πιθανότητα αποπροστασίας της τελευταίας,  $P$ .

Ο πρώτος αλγόριθμος διάχυσης του οξέος χρησιμοποιεί τυχαίους περιπάτους απ' ευθείας στα μόρια του οξέος μέσα στο πλέγμα. Με άλλα λόγια, για ένα προκαθορισμένο αριθμό βημάτων, ο οποίος είναι ανάλογος του μήκους διάχυσης του οξέος, τα μόρια κινούνται με τυχαίο τρόπο, χωρίς περιορισμούς, μέσα στο πλέγμα (unconstrained random walk). Σε κάθε βήμα, ο αλγόριθμος ελέγχει εάν το κελί στο οποίο βρίσκεται το μόριο του οξέος είναι κατειλημμένο από έναν κόμβο αλυσίδας, με χημική ομάδα υπεύθυνη για την προστασία του φωτοευαίσθητου υλικού, και αν είναι, τότε τον αποπροστατεύει. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλα τα μόρια του οξέος που υπάρχουν στο πλέγμα. Τελικά λαμβάνεται μία κατανομή αποπροστατευμένων κελιών, η οποία χρησιμοποιείται από τον αλγόριθμο εμφάνισης, για την απομάκρυνση των αλυσίδων από το πλέγμα.

Η ύπαρξη μορίων αναστολέα διάχυσης του οξέος, προσθέτει έναν ακόμα έλεγχο στον προηγούμενο αλγόριθμο. Με δεδομένη μία κατανομή μορίων αναστολέα στο πλέγμα, ο αλγόριθμος που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο τροποποιείται ως εξής: σε κάθε βήμα διάχυσης, ελέγχεται εάν το κελί στο οποίο κατέληξε το μόριο του οξέος καταλαμβάνεται από έναν κόμβο ενός μορίου αναστολέα, με χημική ομάδα κατάλληλη να εξουδετερώσει το οξύ. Εάν κάτι τέτοιο ισχύει, το οξύ «εξουδετερώνεται» αφαιρώντας το από τη λίστα των ενεργών οξέων. Ο ολοκληρωμένος αλγόριθμος διάχυσης του οξέος, σε μορφή ψευδοκώδικα, παρουσιάζεται στη λίστα 4.7.

```
AcidDiffusion(lattice, acidList, quencherLocations, maxSteps)
{
    numSteps = 0;
    while(numSteps < maxSteps)
    {
        for each acid molecule A in acidList
        {
            If(lattice.IsCellProtected(A.pos))
                lattice.DeprotectCell(A.pos);

            A.pos = SelectRandomNeighbor(A.pos);
            If(IsQuencher(quencherPos, A.pos))
                acidList.remove(A);
        }

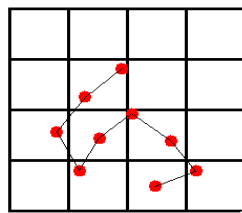
        numSteps = numSteps + 1;
    }
}
```

**Λίστα 4.7:** Αλγόριθμος διάχυσης του οξέος στο πλέγμα, με τη χρήση τυχαίων περιπάτων, λαμβάνοντας υπόψη την ύπαρξη μορίων αναστολέα.

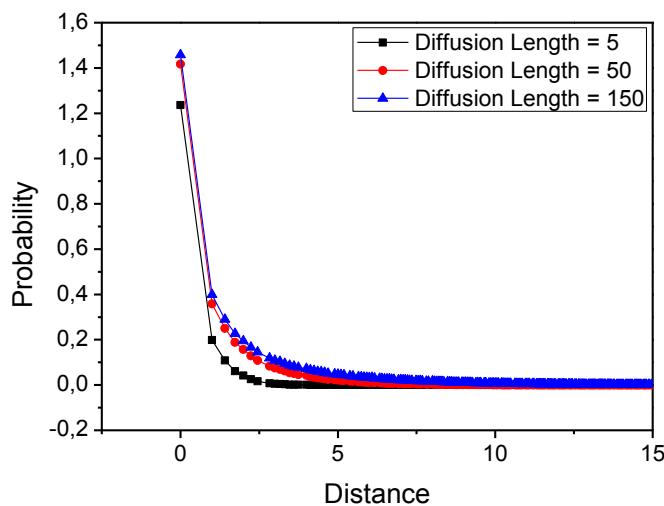
Ο αλγόριθμος που μόλις περιγράφηκε ενδέχεται να είναι αργός και απαιτεί πολύ μνήμη, στις περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση του οξέος, καθώς και το μήκος διάχυσης, είναι μεγάλα (π.χ. πολυμερικές αλυσίδες με τον PAG συνδεδεμένο πάνω στο μόριο (Lee, et al. 2007). Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος αναπτύχθηκε η μέθοδος που ακολουθεί. Για ένα δεδομένο μήκος διάχυσης πραγματοποιούνται τυχαίοι περίπατοι ενός



μορίου οξέος σε ένα μικρό πλέγμα. Το μόριο αυτό θεωρείται ότι ξεκινάει πάντα από το κέντρο του πλέγματος. Από αυτούς τους τυχαίους περιπάτους, υπολογίζεται η πιθανότητα του μορίου του οξέος να περάσει από ένα κελί που βρίσκεται σε απόσταση  $d$  από το κέντρο του πλέγματος (αρχική θέση του οξέος) τουλάχιστον μία φορά, ως ο στατιστικός μέσος όρος της συχνότητας διέλευσης του μορίου από κελιά ίσων αποστάσεων. Οι τυχαίοι περίπατοι πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο της λίστας 4.7, σε ένα πλέγμα αρκετά μεγάλο έτσι ώστε το μόριο του οξέος να μην περάσει τα όρια του (τυπικές διαστάσεις 20x20x20 κυψελίδες), χρησιμοποιώντας όμως αυτή τη φορά πραγματικές συντεταγμένες. Με άλλα λόγια, το μόριο του οξέος δεν είναι αναγκαίο να μετακινείται από το ένα κέντρο του κελιού στο άλλο, αλλά μπορεί να κινείται και ανάμεσα στα κελιά. Η διαδικασία φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 4.14.



Εικόνα 4.14: Διάχυση ενός μορίου οξέος σε ένα μικρό πλέγμα, για τον υπολογισμό της πιθανότητας διέλευσης από ένα κελί σε απόσταση  $d$  από την αρχή.



Εικόνα 4.15: Συνάρτηση της πιθανότητας διέλευσης ενός μορίου οξέος από ένα κελί που βρίσκεται σε απόσταση  $d$ , για δεδομένο μήκος διάχυσης,  $l$ , και δεδομένη συγκέντρωση μορίων αναστολέα,  $c$ .

Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι ο υπολογισμός μίας συνάρτησης της μορφής  $P(d, l)$ , όπου  $P$  είναι η πιθανότητα να περάσει το μόριο του οξέος από ένα κελί που βρίσκεται σε απόσταση  $d$  από την αρχική του θέση, για δεδομένο μήκος διάχυσης,  $l$ . Στην εικόνα 4.15 παρουσιάζονται οι μορφές της συνάρτησης αυτής για διάφορες τιμές του  $l$ . Να σημειώσουμε εδώ ότι η έννοια του όρου πιθανότητα χρησιμοποιείται αυθαίρετα. Όπως παρατηρείται από την εικόνα 4.15, η πιθανότητα, ένα μόριο του οξέος να περάσει από ένα κελί σε απόσταση 0 από την αρχική του θέση είναι μεγαλύτερη της μονάδας. Κάτι τέτοιο είναι λογικό εάν λάβουμε υπόψη τη φύση του τυχαίου περιπάτου.

Μία προσπάθεια μοντελοποίησης των δεδομένων που λαμβάνονται από τον παραπάνω αλγόριθμο, με μία αναλυτική σχέση, αποκαλύπτει ότι η μορφή της καμπύλης  $P$  είναι ένα άθροισμα εκθετικών όρων:

$$P(d,l) = P_0(l) + \sum_i A_i(l) \cdot e^{-\frac{d}{t_i(l)}}$$

4.3

Το πλήθος των εκθετικών όρων εξαρτάται από το μήκος διάχυσης του οξέος. Στον πίνακα 4.4 παρουσιάζεται το  $R^2$  για διάφορα μήκη διάχυσης, όταν χρησιμοποιείται μόνο ένας εκθετικός όρος. Παρατηρείται ότι όσο το μήκος διάχυσης αυξάνει, τόσο το σφάλμα μεταξύ της αναλυτικής σχέσης και τον αποτελεσμάτων της προσομοίωσης αυξάνει, γεγονός που σημαίνει ότι συγκεκριμένο μοντέλο δεν εκφράζει επαρκώς τα δεδομένα. Αύξηση των εκθετικών όρων δίνει το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Μήκος διάχυσης	$R^2$
5	0.99985
10	0.99927
20	0.99734
50	0.99053
75	0.98537
100	0.98083
150	0.9733
200	0.96721

Πίνακας 4.4:  $R^2$  συναρτήσει του μήκους διάχυσης του οξέος, βάσει της εξίσωσης 4.3 με έναν εκθετικό όρο

Η χρησιμότητα της εξίσωσης 4.3 έγκειται στο γεγονός ότι η υπολογιζόμενη πιθανότητα είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος του πλέγματος και από το πλήθος των μορίων οξέος. Στην περίπτωση που τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των συντελεστών  $P_0$ ,  $A_i$  και  $t_i$  της εξίσωσης 4.3, είναι επαρκή και προήλθαν ως στατιστικός μέσος όρος αρκετών προσομοιώσεων, είμαστε σε θέση να προϋπολογίσουμε αυτούς τους συντελεστές και να υποθέσουμε ότι η κατανομή πιθανοτήτων που προκύπτει ισχύει για το συγκεκριμένο μήκος διάχυσης. Κάτι τέτοιο μειώνει τις απαιτήσεις σε μνήμη, συγκριτικά με τον προηγούμενο αλγόριθμο διάχυσης, διότι δεν είναι απαραίτητη η διατήρηση μία λίστας ενεργών οξέων. Αντίθετα, ο νέος αλγόριθμος μπορεί να είναι πιο αργός από τον προηγούμενο, διότι απαιτεί τον έλεγχο όλων των κελιών που ενδεχομένως να επηρεάζονται από ένα μόριο οξέος. Το θετικό είναι ότι η διαδικασία αυτή μπορεί πολύ εύκολα να γίνει παράλληλα, για πολλά μόρια οξέος ταυτόχρονα. Κάτι τέτοιο είναι επιθυμητό στην περίπτωση των νέων επεξεργαστών πολλών πυρήνων. Επιπρόσθετα, γνωρίζοντας την πιθανότητα αποπροστασίας ενός κελιού από ένα μόριο οξέος, είμαστε σε θέση να χρησιμοποιήσουμε πραγματικούς αριθμούς για την έκφραση της αποπροστασίας του κελιού, αντί για τις δυαδικές τιμές που προκύπτουν από τον προηγούμενο αλγόριθμο. Κάτι τέτοιο βοηθάει στην εξαγωγή ορθότερων αποτελεσμάτων, χωρίς να είναι απαραίτητη η εκτέλεση πολλών προσομοιώσεων. Λαμβάνοντας υπόψη μας αυτό το γεγονός, ο συγκεκριμένος αλγόριθμος ενδέχεται να είναι πιο γρήγορος από τον προηγούμενο.

Η χρήση αναστολέα του οξέος στην περίπτωση του παραπάνω αλγορίθμου απαιτεί μία μικρή αλλαγή. Με δεδομένη τη συγκέντρωση της βάσης στο υμένιο, κελιά του πλέγματος, στα οποία συμβαίνει η διάχυση του οξέος, σημειώνονται ως κατάλληλα για την εξουδετέρωσή του. Έτσι, όπως και στην περίπτωση της λίστας 4.7, αρκεί ένας έλεγχος για την εξουδετέρωση του οξέος καθώς αυτό διαχέεται μέσα στο πλέγμα. Όταν ένα μόριο οξέος

διέλθει από ένα τέτοιο κελί, η διάχυση σταματάει. Έτσι, η τελική κατανομή πιθανότητας που προκύπτει περιλαμβάνει και την επίδραση του αναστολέα στη διάχυση. Η νέα μορφή της συνάρτησης 4.3 είναι  $P = P(d, l, c)$ , όπου  $c$  είναι η συγκέντρωση του αναστολέα στο υμένιο.

Να σημειώσουμε εδώ ότι, ακόμα και στις περιπτώσεις όπου η συνάρτηση  $P$  δεν είναι δυνατόν να εκφραστεί με κάποιο αναλυτικό τύπο, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε απ' ευθείας τα δεδομένα που προκύπτουν, κατά την προσομοίωση της αποπροστασίας του υμενίου. Κάτι τέτοιο είναι δυνατό, διότι σε τετραγωνικά (κυβικά) πλέγματα, οι αποστάσεις των κελιών είναι προκαθορισμένες και πεπερασμένες σε πλήθος, πράγμα το οποίο μας επιτρέπει να τις εισάγουμε σε πίνακα.

#### 4.4 Εμφάνιση

Το τελευταίο στάδιο της προσομοίωσης περιλαμβάνει την εμφάνιση των εκτεθειμένων περιοχών του υμενίου. Μετά την προσομοίωση της έκθεσης και της θέρμανσης μετά την έκθεση, το πλέγμα περιέχει τριών ειδών κελιά: κενά, προστατευμένα και αποπροστατευμένα. Ως προστατευμένα θεωρούνται τόσο τα κελιά τα οποία περιέχουν χημικές ομάδες υπεύθυνες για την προστασία των μορίων, αλλά δεν αποπροστατεύθηκαν από τα μόρια του οξέος, όσο και κελιά τα οποία περιέχουν ουδέτερες χημικές ομάδες, ή ομάδες από τα υπόλοιπα μόρια που υπάρχουν στο πλέγμα (μόρια φωτοευαίσθητοποιητή και αναστολέα).

Το μοντέλο εμφάνισης που χρησιμοποιείται βασίζεται στο μοντέλο του *κρίσιμου ποσοστού ιονισμού* (Critical Ionization Model, CIM) (Flanagin, et al. 1999, Burns, et al. 2002). Το μοντέλο αυτό, αναπτύχθηκε για να περιγράψει την εμφάνιση φαινολικών πολυμερών από υδατικό διάλυμα βάσης. Ως κριτήριο απομάκρυνσης των πολυμερικών αλυσίδων από το πλέγμα χρησιμοποιείται το ποσοστό των αποπροστατευμένων μονομερών προς τα ολικά μονομερή της αλυσίδας. Το κατώτατο όριο αυτού του ποσοστού ονομάζεται *κρίσιμο ποσοστό ιονισμού* (Critical Ionization Fraction, CIF), και αποτελεί μεταβλητή εισόδου στον αλγόριθμο.

Όπως αναφέρθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, στις περιπτώσεις συμπολυμερών ή μοριακών υλικών, δεν έχουν όλα τα κελιά του πλέγματος τις ίδιες χημικές ιδιότητες. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με τις προσομοιώσεις που παρουσιάστηκαν στα (Flanagin, et al. 1999) και (Burns, et al. 2002), όπου κάθε κελί του πλέγματος θεωρήθηκε ότι περιέχει ένα προστατευμένο μονομερές. Για να είμαστε σε θέση να χρησιμοποιήσουμε το μοντέλο αυτό στην προσομοίωσή μας, πρέπει να αλλάξουμε τον κριτήριο απομάκρυνσης των αλυσίδων από το πλέγμα. Έτσι, εάν ορίσουμε ως ποσοστό αποπροστασίας  $DF$ , το λόγο των αποπροστατευμένων κόμβων μίας αλυσίδας προς το πλήθος των κόμβων που είναι σε θέση να αποπροστατευθούν, τότε το κριτήριο αποπροστασίας είναι:

$$CIF \leq DF = \frac{\# \text{ deprotected sites}}{\# \text{ total protection groups}} \quad 4.4$$

Με δεδομένο το κριτήριο απομάκρυνσης των αλυσίδων από το πλέγμα, της εξίσωσης 4.4, αναπτύχθηκαν δύο διαφορετικοί αλγόριθμοι εμφάνισης.

#### 4.4.1 Στατικός αλγόριθμος

Ο πρώτος από τους δύο αλγόριθμους εμφάνισης που αναπτύχθηκε είναι στατικός, με την έννοια ότι η εμφάνιση πραγματοποιείται σε ένα βήμα. Ο αλγόριθμος υπολογίζει το ποσοστό αποπροστασίας όλων των αλυσίδων του πλέγματος και απομακρύνει όλες όσες επαληθεύουν το κριτήριο της εξίσωσης 4.4. Βασίζεται στην παρατήρηση ότι μετά από αρκετό χρόνο, θα απομακρυνθούν όλες οι αλυσίδες οι οποίες επαληθεύουν το κριτήριο διάλυσης. Ο αλγόριθμος σε μορφή ψευδοκώδικα φαίνεται στη λίστα 4.8.

```
StaticDissolution(lattice, criticalIonizationFraction)
{
  for each chain C in lattice
  {
    df = C.CalculateDeprotectionFraction();
    if(df >= criticalIonizationFraction)
      lattice.RemoveChain(C);
  }
}
```

Λίστα 4.8: Στατικός αλγόριθμος εμφάνισης

Το βασικό πλεονέκτημα αυτού του αλγόριθμου είναι η ταχύτητα ολοκλήρωσής του, λόγω της έλλειψης της έννοιας του χρόνου. Ως αποτέλεσμα λαμβάνεται η τελική δομή του υμενίου μετά την εμφάνιση, από την οποία μπορούν να υπολογιστούν η πλευρική τραχύτητα και η κρίσιμη διάσταση του σχεδίου που αποτυπώθηκε.

Το βασικό μειονέκτημα του αλγορίθμου αυτού είναι η έλλειψη πληροφοριών για την πορεία της εμφάνισης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μη γνωρίζουμε (π.χ.) την επιφανειακή τραχύτητα που αναπτύσσεται κατά την εμφάνιση, καθώς και εάν είναι δυνατή η πλήρης εμφάνιση του υμενίου. Όσον αφορά το δεύτερο, στις περιπτώσεις χαμηλής αποπροστασίας του υμενίου, ο αλγόριθμος αυτός θα δημιουργήσει τρύπες στο πλέγμα, πράγμα το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τη διαδικασία της διάλυσης (διάχυση μορίων διαλύτη και στρωματική απομάκρυνση των πολυμερικών αλυσίδων από το υμένιο). Για να αντιμετωπιστούν αυτά τα δύο μειονεκτήματα, αναπτύχθηκε ο δυναμικός αλγόριθμος.

#### 4.4.2 Δυναμικός αλγόριθμος

Ως δυναμικό αλγόριθμο εμφάνισης ορίζουμε τον αλγόριθμο ο οποίος περιλαμβάνει την έννοια του χρόνου. Η βασική διαφορά του από το στατικό αλγόριθμο της προηγούμενης παραγράφου, είναι η ύπαρξη μορίων διαλύτη μέσα στο υμένιο, η διάχυσή τους και η επιλεκτική απομάκρυνση των αλυσίδων από το πλέγμα. Η διαδικασία εμφάνισης επαναλαμβάνεται σε κύκλους (κύκλοι διάλυσης), όπου κάθε κύκλος διάλυσης περιλαμβάνει τη διάχυση των μορίων του διαλύτη (με χρήση τυχαίων περιπάτων) και την απομάκρυνση όλων των αλυσίδων που βρίσκονται σε επαφή με τα μόρια αυτά και για τις οποίες ισχύει το κριτήριο διάλυσης.

Πιο συγκεκριμένα, ο αλγόριθμος λειτουργεί ως εξής (Λίστα 4.9): Αρχικά, η κορυφή του πλέγματος γεμίζει με μόρια διαλύτη. Τα μόρια αυτά, όπως και στην περίπτωση των μορίων του οξέος, υποθέτουμε ότι έχουν το ίδιο μέγεθος με την πλεγματική σταθερά. Έπειτα ξεκινάει η διαδικασία της διάλυσης. Σε κάθε κύκλο διάλυσης, αρχικά ελέγχονται όλες οι αλυσίδες και συλλέγονται αυτές που βρίσκονται σε επαφή με τα μόρια του διαλύτη. Για

αυτές τις αλυσίδες υπολογίζεται το ποσοστό αποπροστασίας τους, και όσες επαληθεύουν το κριτήριο διάλυσης της εξίσωσης 4.4, απομακρύνονται από το πλέγμα. Με αυτό τον τρόπο τα κελιά του πλέγματος ελευθερώνονται, δίνοντας στα μόρια του διαλύτη τη δυνατότητα να τα καταλάβουν. Έπειτα, γίνεται διάχυση των μορίων του διαλύτη, με τη χρήση τυχαίων περιπάτων. Κατά την επιλογή της νέας τυχαίας θέσης ενός μορίου διαλύτη, εξαιρούνται όλα τα γειτονικά κελιά τα οποία είναι κατειλημμένα από κόμβους αλυσίδων. Με αυτό τον τρόπο, το υμένιο εμφανίζεται σταδιακά και ο διαλύτης εισχωρεί σε αυτό μόνο στις περιοχές όπου συμβαίνει απομάκρυνση αλυσίδων.

Να σημειώσουμε εδώ ότι για λόγους μνήμης, ο αλγόριθμος δεν διατηρεί μία λίστα με τα μόρια του διαλύτη. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται μία από τις μεταβλητές της δομής που αντιπροσωπεύει το κάθε κελί του πλέγματος (βλ. παράγραφο 4.2.6). Επίσης, να σημειώσουμε ότι ο αλγόριθμος υποθέτει ότι τα μόρια του διαλύτη είναι άπειρα. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάχυση τους μέσα στο πλέγμα, θεωρούμε ότι το κενό που αφήνει πίσω του ένα μόριο, θα καλυφτεί αμέσως από ένα άλλο.

```
DynamicDissolution(lattice, criticalIonizationFraction)
{
    FillTopOfLatticeWithDeveloper(lattice);
    while(true)
    {
        for each developer molecule D
        {
            if(lattice.IsCellOccupied(D.pos))
            {
                Chain C = lattice.GetChainAtPos(D.pos);
                df = C.CalculateDeProtectionFraction();
                if(df >= criticalIonizationFraction)
                    lattice.RemoveChain(C);
            }

            newPos = SelectRandomNeighbor(D.pos);
            if(!lattice.IsCellOccupied(newPos))
                D.pos = newPos;
        }

        FillTopOfLatticeWithDeveloper(lattice);
    }
}
```

Λίστα 4.9: Δυναμικός αλγόριθμος εμφάνισης

Το κύριο πλεονέκτημα αυτού του αλγόριθμου είναι η δυνατότητα εξαγωγής αποτελεσμάτων για την πορεία της εμφάνισης, π.χ. επιφανειακή τραχύτητα. Επιπρόσθετα, σε αντίθεση με το στατικό αλγόριθμο, η τελική μορφολογία του πλέγματος (π.χ. πλευρικά τοιχώματα της δομής) εξαρτάται από την πορεία της διάλυσης. Έτσι, σε περιπτώσεις όπου η αποπροστασία του υμενίου δεν είναι επαρκής, ο αλγόριθμος θα σταματήσει πριν το τέλος της εμφάνισης, με αποτέλεσμα τα πλευρικά τοιχώματα να είναι διαφορετικά από αυτά που προβλέπονται από το στατικό αλγόριθμο. Ως ένα ακόμα πλεονέκτημα του συγκεκριμένου αλγόριθμου θα μπορούσε να θεωρηθεί η δυνατότητα εξαγωγής συμπερασμάτων σχετικά το ρυθμό διάλυσης του φωτοευαίσθητου υλικού βάσει της δομής του.

Το βασικό μειονέκτημα του δυναμικού αλγόριθμου είναι η ταχύτητα ολοκλήρωσης του. Λόγω της ύπαρξης της έννοιας του χρόνου, η διαδικασία γίνεται επαναληπτική, πράγμα το οποίο αυξάνει δραματικά την απαιτούμενη επεξεργαστική ισχύ για την ολοκλήρωση της προσομοίωσης της διεργασίας.

### 4.4.3 Άλλοι αλγόριθμοι εμφάνισης

Μέχρι στιγμής περιγράψαμε τους δύο κύριους αλγόριθμους που αναπτύχθηκαν για την προσομοίωση της εμφάνισης. Οι δύο αυτοί αλγόριθμοι θα χρησιμοποιηθούν στις επόμενες παραγράφους για τη προσομοίωση συγκεκριμένων υλικών και διεργασιών. Όπως αναφέρθηκε στην αρχή της παραγράφου 4.4, και οι δύο αλγόριθμοι βασίζονται στο μοντέλο του κρίσιμου ποσοστού ιονισμού, όπως αυτό περιγράφεται από τη σχέση 4.4. Παρατηρώντας το κριτήριο απομάκρυνσης των αλυσίδων από το πλέγμα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα πιθανά αποτελέσματα που μπορούν να προκύψουν είναι, είτε ότι η αλυσίδα θα απομακρυνθεί από το πλέγμα, είτε ότι θα παραμείνει στη θέση της. Η δυνατότητα εξαγωγής αποτελεσμάτων σχετικών με το ρυθμό εμφάνισης ως συνάρτηση (π.χ.) της δομής του φωτοευαίσθητου υλικού, θα απαιτούσε την αλλαγή του κριτηρίου απομάκρυνσης μίας αλυσίδας. Το κυριότερο πλεονέκτημα αυτού του μοντέλου είναι ότι λαμβάνει υπόψη του τη δομή του φωτοευαίσθητου υλικού, πράγμα το οποίο μας δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της παραγόμενης τραχύτητας με μεγαλύτερη ακρίβεια.

Από την άλλη πλευρά, τα μοντέλα εμφάνισης που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 3, βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα για τον υπολογισμό του ρυθμού εμφάνισης ενός φωτοευαίσθητου υλικού. Το μειονέκτημα αυτών των μοντέλων, όπως αναφέρθηκε στην αντίστοιχη παράγραφο, είναι η έλλειψη λεπτομερών αποτελεσμάτων της τελικής δομής στο υμένιο, με αποτέλεσμα να είναι αδύνατος ο υπολογισμός κάποιου είδους τραχύτητας.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι για την ολοκληρωμένη μελέτη της εμφάνισης φωτοευαίσθητων υλικών απαιτείται ένα μοντέλο το οποίο να περιλαμβάνει τα θετικά και από τις δύο κατηγορίες αλγορίθμων. Σε αυτή την παράγραφο θα περιγραφεί ένα τέτοιο μοντέλο (Drygiannakis, et al. 2008).

Η ιδέα σύνδεσης των δύο διαφορετικών μοντέλων εμφάνισης βασίζεται στη χρήση μίας αναλυτικής έκφρασης του ρυθμού εμφάνισης (βλ. παράγραφο 3.6) για τη σταδιακή απομάκρυνση των αλυσίδων του φωτοευαίσθητου υλικού από το πλέγμα, με χρήση ενός δυναμικού αλγόριθμου (βλ. παράγραφο 4.4.2). Τα αναλυτικά μοντέλα εμφάνισης που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 3, συνδέουν το ρυθμό εμφάνισης  $R$  (nm / sec) με την κανονικοποιημένη τοπική συγκέντρωση  $m$  των μη αντιδρώντων μορίων του φωτοευαίσθητου συστατικού. Το πιο απλό από αυτά τα μοντέλα δίνεται από τη σχέση:

$$R = R_{\max} \frac{(a+1)(1-m)^n}{a + (1-m)^n} + R_{\min} \quad 4.5$$

όπου οι διάφορες παράμετροι έχουν την ίδια σημασία με αυτή που δόθηκε στην παράγραφο 3.6.1, και είναι αντιπροσωπευτικές του εκάστοτε φωτοευαίσθητου υλικού. Με δεδομένη μία κατανομή του  $m$  μέσα στο υμένιο ( $m(z)$ , όπου  $z$  είναι το βάθος μέσα στο υμένιο), είναι δυνατός ο υπολογισμός του ρυθμού εμφάνισης σε οποιαδήποτε θέση μέσα σε αυτό. Η σύνδεση των δύο αλγορίθμων γίνεται με βάση την παραδοχή ότι η απομάκρυνση μίας αλυσίδας φωτοευαίσθητου υλικού από το πλέγμα θα έχει ως αποτέλεσμα μείωση του τοπικού πάχους του υμενίου ανάλογη της γυροσκοπικής ακτίνας της. Βάσει αυτής της παραδοχής, ο νέος δυναμικός αλγόριθμος ακολουθεί την εξής διαδικασία. Για κάθε αλυσίδα φωτοευαίσθητου υλικού που έρχεται σε επαφή με τα μόρια διαλύτη, υπολογίζεται ο απαιτούμενος χρόνος απομάκρυνσής της από το πλέγμα, μέσω της

εξίσωσης 3.70, της τιμής του  $m$  στο κέντρο βάρους της αλυσίδας και την γυροσκοπικής ακτίνας της.

$$t = 2R_g / R(m(z))$$

4.6

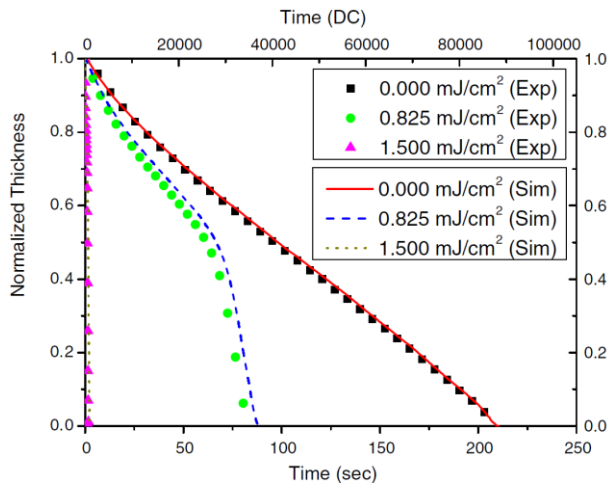
όπου  $R_g$  είναι η γυροσκοπική ακτίνα της αλυσίδας,  $z$  είναι η  $z$  συνιστώσα του κέντρου βάρους της αλυσίδας και  $m(z)$  η τιμή του  $m$  σε βάθος  $z$ . Ο χρόνος  $t$  δίνεται σε μονάδες αντίστοιχες του ρυθμού (π.χ. sec εάν ο ρυθμός εμφάνισης ήταν nm / sec). Ο νέος αλγόριθμος εμφάνισης, εκτελείται σε κύκλους, ακριβώς όπως και ο δυναμικός αλγόριθμος της παραγράφου 4.4.2, με τη διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή κάθε κύκλος διάλυσης αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Έτσι, σε κάθε κύκλο διάλυσης, μειώνεται ο απαιτούμενος χρόνος απομάκρυνσης όλων των αλυσίδων που βρίσκονται σε επαφή με τα μόρια του διαλύτη, κατά ένα σταθερό χρονικό βήμα. Όταν ο υπολειπόμενος χρόνος μίας αλυσίδας γίνει μικρότερος του μηδενός, τότε η αλυσίδα απομακρύνεται από το πλέγμα, ελευθερώνοντας τα κελιά για τη μετέπειτα διάχυση του διαλύτη. Να σημειώσουμε εδώ ότι γίνεται η παραδοχή ότι ο απαιτούμενος χρόνος διάχυσης των μορίων του διαλύτη θεωρείται ασήμαντος σε σχέση με το χρόνο που απαιτείται για την απομάκρυνση των αλυσίδων. Με άλλα λόγια, όταν μία αλυσίδα απομακρύνεται από το πλέγμα, ο διαλύτης καταλαμβάνει τα νέα κελιά αμέσως.

Για την επαλήθευση του νέου αλγορίθμου εμφάνισης, είναι απαραίτητη μία κατανομή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης των μη αντιδρώντων μορίων του φωτοευαίσθητου συστατικού στο πλέγμα. Κάτι τέτοιο απαιτεί γνώση των παραμέτρων  $A$ ,  $B$  και  $C$  του Dill (βλ. παράγραφο 3.5.1). Δυστυχώς, στην περίπτωση των φωτοευαίσθητων υλικών χημικής ενίσχυσης, μέτρηση αυτών των παραμέτρων με τη μέθοδο της οπτικής διαπερατότητας (Dill, et al. 1975) κρίνεται από δύσκολη έως αδύνατη (Atsushi Sekiguchi 1999, Sohn, et al. 2001), διότι τα υλικά αυτά δεν αλλάζουν επαρκώς την οπτική διαπερατότητά τους κατά την έκθεση.

Ωστόσο, είμαστε σε θέση να εξάγουμε απ' ευθείας την τιμή του ρυθμού εμφάνισης συναρτήσει του βάθους στο υμένιο, από πειραματικά δεδομένα. Με χρήση της αντίστροφης συνάρτησης  $R^{-1}(m)$ , μπορούμε τελικά να εξάγουμε την κατανομή του  $m$  με το βάθος, από καμπύλες εξέλιξης του πάχους του υμενίου με το χρόνο. Να σημειώσουμε εδώ ότι κάτι τέτοιο είναι εφικτό, μόνο στην περίπτωση όπου η καμπύλη του πάχους με το χρόνο είναι μονότονη (π.χ. δεν υπάρχει διόγκωση του υμενίου κατά την εμφάνιση), πράγμα το οποίο ισχύει για τα περισσότερα φωτοευαίσθητα υλικά χημικής ενίσχυσης. Για την εξάλειψη του θορύβου από τα πειραματικά δεδομένα, αρχικά η καμπύλη του πάχους με το χρόνο ομαλοποιείται. Τελικά, ο ρυθμός εμφάνισης συναρτήσει του βάθους στο υμένιο υπολογίζεται μέσω πεπερασμένων διαφορών και η κατανομή του  $m$  προκύπτει από την εφαρμογή της  $R^{-1}(m)$  στα δεδομένα που προκύπτουν.

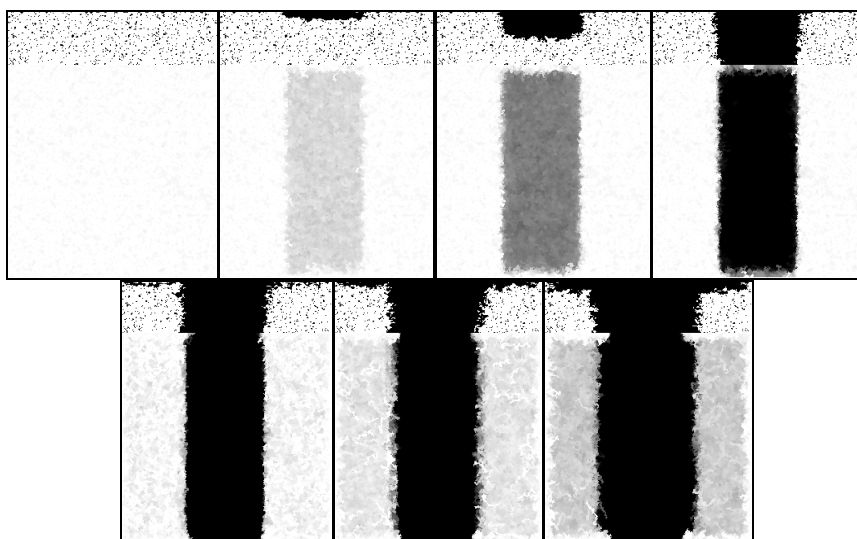
Στην εικόνα 4.16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εφαρμογής αυτής της μεθόδου στα πειραματικά δεδομένα εμφάνισης μία πολυμερικής ρητίνης χημικής ενίσχυσης. Η κωδική ονομασία της ρητίνης είναι AZ 6270 DX (διατίθεται από την AZ - EM), και οι συνθήκες θέρμανσης πριν και μετά την έκθεση ήταν  $120^\circ \text{C}$  για 90 sec και  $130^\circ \text{C}$  για 90 sec, αντίστοιχα. Για την προσομοίωση χρησιμοποιήθηκαν δισδιάστατα πλέγματα διαστάσεων  $500 \times 1000$  κελιών, με ομοπολυμερικές αλυσίδες μέσου μήκους πολυμερισμού 30. Το χρονικό βήμα που χρησιμοποιήθηκε κατά την προσομοίωση της εμφάνισης ήταν 0.002 sec.

Οι διαστάσεις του πλέγματος και το μέγεθος των αλυσίδων, επιλέχθηκαν αυθαίρετα, διότι δεν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε λεπτομέρειες για το συγκεκριμένο φωτοευαίσθητο υλικό. Το χρονικό βήμα επιλέχθηκε μέσω μίας διαδικασίας δοκιμής και σφάλματος, έτσι ώστε το σφάλμα μεταξύ των πειραματικών καμπυλών και των καμπυλών που προκύπτουν από την προσομοίωση, να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο. Η τελική τιμή του χρονικού βήματος που χρησιμοποιήθηκε επιλέχθηκε βάσει του απαιτούμενου χρόνου προσομοίωσης του ανέκθετου δείγματος. Οποιαδήποτε τιμή μικρότερη από την επιλεγμένη καθιστούσε την προσομοίωση απαγορευτική από πλευράς απαιτούμενης επεξεργαστικής ισχύς.



Εικόνα 4.16: Σύγκριση μεταξύ πειραματικών αποτελεσμάτων και αποτελεσμάτων της προσομοίωσης χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο εμφάνισης της παραγράφου 4.4.3.

Στην εικόνα 4.17 παρουσιάζονται στιγμιότυπα από την εμφάνιση ενός τρισδιάστατου πλέγματος ομοπολυμερούς, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της εικόνας 4.16 (δόση 0.825 mJ / cm<sup>2</sup>). Το πλέγμα έχει διαστάσεις 256x256x64, και το σχέδιο προς αποτύπωση είναι ένα κενό, πλάτους 96nm. Οι χρόνοι που αντιστοιχούν στα στιγμιότυπα αυτά αυξάνουν από δεξιά προς τα αριστερά και από πάνω προς τα κάτω. Κάθε στιγμιότυπο περιλαμβάνει μία πλάγια όψη (στο πάνω μέρος της εικόνας) και την κάτοψη του πλέγματος, όπου οι αποχρώσεις του γκρι αντιστοιχούν σε διαφορετικά πάχη υμενίου.



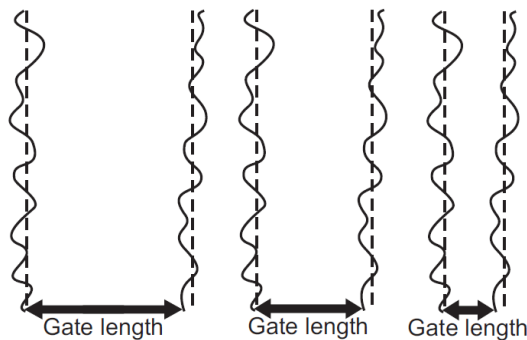
Εικόνα 4.17: Στιγμιότυπα από την εμφάνιση ενός πλέγματος διαστάσεων 256x256x64 κελιών, χρησιμοποιώντας τον υβριδικό αλγόριθμο εμφάνισης. Κάθε στιγμιότυπο περιλαμβάνει μία πλάγια όψη και την κάτοψη του πλέγματος. Οι χρόνοι που αντιστοιχούν στα στιγμιότυπα αυτά αυξάνουν από δεξιά προς τα αριστερά και από πάνω προς τα κάτω.



## 5 Πλευρική τραχύτητα φωτοευαίσθητων υλικών

Η τραχύτητα του φωτοευαίσθητου υλικού κατά μήκος των ακμών της δομής που αποτυπώνεται στο υμένιο, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην οπτική λιθογραφία. Η σχετική μεταβολή του πλάτους γραμμής αυξάνει, καθώς η κρίσιμη διάσταση των αποτυπωμένων σχεδίων μειώνεται, (βλ. εικόνα 5.1) γεγονός που επηρεάζει αρνητικά τη λειτουργία των τρανζίστορ.

Ο σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι η ανάδειξη της σπουδαιότητας των μοντέλων προσομοίωσης φωτοευαίσθητων υλικών που αναπτύχθηκαν σε αυτή την εργασία, για την πρόβλεψη της πλευρικής τραχύτητας του φωτοευαίσθητου υλικού. Αρχικά θα περιγραφούν οι διάφορες ποσότητες μέτρησης της τραχύτητας. Έπειτα θα γίνει μία ανασκόπηση των μεθόδων πειραματικής μέτρησης της τραχύτητας, και τέλος θα παρουσιαστούν οι τρόποι υπολογισμού της τραχύτητας μέσω προσομοίωσης. Στο επόμενο κεφάλαιο, όπου και θα παρουσιαστεί η στοχαστική προσομοίωση που αναπτύχθηκε σε αυτή την εργασία, θα μελετηθούν και οι διάφορες παράμετροι αυτής στην παραγόμενη πλευρική τραχύτητα και στην κρίσιμη διάσταση των σχεδίων που αποτυπώνονται στο υμένιο.



Εικόνα 5.1: Επίδραση του μήκους της πύλης στη σχετική μεταβολή του πλάτους γραμμής, για σταθερή τραχύτητα.

### 5.1 Ορισμός της πλευρικής τραχύτητας (LER)

Ο χαρακτηρισμός της πλευρικής τραχύτητας είναι αναγκαίος λόγω της επίδρασης της στη λειτουργία των τρανζίστορ. Για αυτό το λόγο, ο ορισμός κατάλληλων μετρήσεων βασίζεται στη γνώση της επίδρασης της τραχύτητας στη λειτουργία αυτών των συσκευών. Έχουν προταθεί διάφορα μεγέθη χαρακτηρισμού της τραχύτητας (π.χ. Bunday, et al. 2004 και Leunissen, et al. 2005). Η πλευρική τραχύτητα των ρητινών χημικής ενίσχυσης και οι πιθανοί λόγοι εμφάνισής της, συζητήθηκαν πρώτη φορά από τους Yoshimura et al. το 1992 (Yoshimura, et al. 1992). Παρόλα αυτά, το άρθρο αυτό δεν περιείχε κανένα ποσοτικό χαρακτηρισμό της μετρούμενης τραχύτητας. Το 2000, η πλευρική τραχύτητα οριζόταν συνήθως ως το μισό της διαφοράς μεταξύ του ελάχιστου και του μέγιστου CD, κατά μήκος μιας γραμμής (Masuda, et al. 2000):

$$LER = (CD_{\max} - CD_{\min}) / 2$$

5.1

Στην έκδοση του ITRS το 2001, το LER οριζόταν ως το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης,  $\sigma$ , της πραγματικής ακμής της γραμμής, από μία γραμμική προσαρμογή:

$$LER = 3\sigma = 3\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x_{avg})^2}{N-1}} \quad 5.2$$

όπου,  $N$  ο αριθμός των μετρούμενων σημείων,  $x_i$ , κατά μήκος της ακμής και  $x_{avg}$  η μέση θέση στο μετρούμενο διάστημα. Αυτός ο χαρακτηρισμός της τραχύτητας έγινε κοινά αποδεκτός και σήμερα αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέτρηση του LER (Patsis and Gogolides 2005). Επιτρέπει το χαρακτηρισμό της κατανομή Gauss των συντεταγμένων της ακμής από μία μόνο παράμετρο. Η κατανομή Gauss των θέσεων των ακμών, εντοπίστηκε για πρώτη φορά πειραματικά, για ένα μόνο παράδειγμα, από τους Oldiges et al. (Oldiges, et al. 2000) και επιβεβαιώθηκε αργότερα από διάφορες, πιο εκτεταμένες έρευνες, όπως των (Leunissen, et al. 2005) και (Patsis and Gogolides 2005).

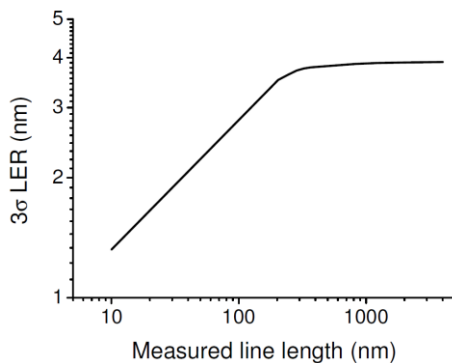
Μία άλλη μονάδα μέτρησης της παραγόμενης τραχύτητας είναι η τραχύτητα του πλάτους γραμμής (LWR). Χαρακτηρίζει τις αποκλίσεις του πλάτους της πύλης κατά μήκος της πύλης. Η γενική σχέση μεταξύ LER και LWR είναι (Constantoudis, et al. 2003):

$$\sigma_{LWR}^2 = \sigma_{LER_{left}}^2 + \sigma_{LER_{right}}^2 - \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N x_{i_{left}} x_{i_{right}} \quad 5.3$$

όπου,  $x_{i_{left}}$  και  $x_{i_{right}}$  είναι οι αποστάσεις από τις πραγματικές συντεταγμένες της ακμής από τις μέσες τιμές της αριστερής και της δεξιάς ακμής, αντίστοιχα. Ο όρος στα δεξιά της εξίσωσης 5.3 περιγράφει της συσχέτιση μεταξύ της δεξιάς και της αριστερής ακμής, μιας γραμμής. Πειραματικές μελέτες από τους Linton et al. (Linton, et al. 2002) έδειξαν ότι οι δύο ακμές είναι ασυσχέτιστες. Αυτό επιβεβαιώθηκε αργότερα από πιο εκτεταμένες μελέτες όπως (π.χ.) αυτές των Marschner et al. (Marschner, et al. 2004) και των Constantoudis et al. (Constantoudis, et al. 2005). Όπως φαίνεται από την αντίστοιχη, απλοποιημένη εκδοχή της εξίσωσης 5.3, οι τιμές των LER και του LWR είναι ανάλογες μεταξύ τους:

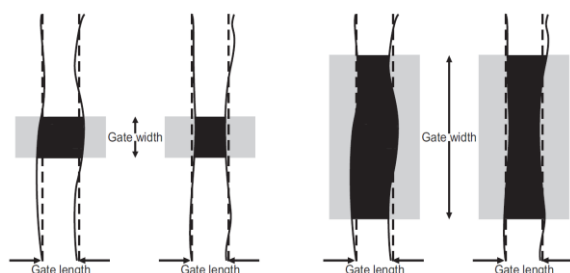
$$\sigma_{LWR} = \sqrt{2}\sigma_{LER_{left}} = \sqrt{2}\sigma_{LER_{right}} \quad 5.4$$

Η ανάλυση της τραχύτητας αρκετών φωτοευαίσθητων υλικών, μέσω φασμάτων συχνοτήτων (frequency spectra), έδειξε ότι δεν υπάρχει κάποια κυρίαρχη συχνότητα, πράγμα το οποίο εξηγείται από την φύση της τραχύτητας, η οποία προκαλείται από την αλληλεπίδραση πολλών παραγόντων (Constantoudis, et al. 2003).



Εικόνα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση της εξάρτησης του LER από το μήκος μέτρησης της ακμής (Constantoudis, et al. 2003).

Όλες οι καμπύλες  $\sigma(L)$  που μετρώνται πειραματικά, από γραμμές σε φωτοευαίσθητα υλικά, παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά. Αρχικά υπάρχει μία σχεδόν γραμμική αύξηση της τραχύτητας η οποία μετά από ένα μήκος μέτρησης αγγίζει ασυμπτωτικά μία τελική τιμή (Εικόνα 5.2) (Constantoudis, et al. 2003). Αυτή η εξάρτηση της τιμής του LER από το μήκος της ακμής στην οποία υπολογίζεται, είχε μεγάλη επίδραση στην εξέλιξη των προδιαγραφών του LER από το ITRS. Οι εκδόσεις πριν το 2003 δεν ανέφεραν το μήκος στο οποίο πρέπει να υπολογίζεται το LER. Στην έκδοση του 2003, αυτό το μήκος ορίστηκε σε σχέση με το pitch του εκάστοτε τεχνολογικού κόμβου. Η έκδοση του 2004 όριζε ένα ελάχιστο μήκος τουλάχιστον 2 $\mu\text{m}$ . Αυτό το μήκος είναι αρκετά μεγάλο και διασφαλίζει ότι η τιμή του LER είναι στον κόρο (βλ. εικόνα 5.2). Ο κορεσμός της τιμής του LER συμβαίνει σε μήκη 100nm έως 400nm (Constantoudis, et al. 2003).



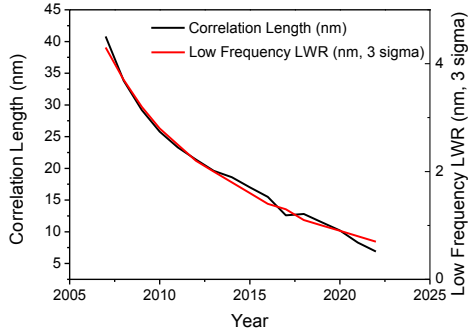
Εικόνα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης του μήκους της πύλης στη μετρούμενη πλευρική τραχύτητα. Μείωση του μήκους της πύλης στην οποία υπολογίζεται η πλευρική τραχύτητα έχει ως αποτέλεσμα μείωση της τραχύτητας, αντίθετα όμως αυξάνει την απόκλιση του μέσου πλάτους (κρίσιμη διάσταση).

Λόγω της εξάρτησης της τραχύτητας από το μήκος της γραμμής στην οποία υπολογίζεται, ένα μικρό μήκος πύλης μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μείωση της μετρούμενης τραχύτητας. Αυτή η μείωση όμως, επιτυγχάνεται με την αύξηση της απόκλισης του μέσου πλάτους της πύλης, μεταξύ διαφορετικών τρανζίστορ (βλ. εικόνα 5.3). Η ποσοτική εξισορρόπηση μεταξύ του LWR αυτονομων πυλών,  $\sigma_{LWR}^2$ , και της απόκλισης από τη μέση τιμή του πλάτους της πύλης,  $\sigma_{CD}^2$ , αποδείχθηκε πειραματικά από του Leunissen et al. (Leunissen, et al. 2004):

$$\sigma_{LWR}^2(L) + \sigma_{CD}^2(L) = \sigma_{LWR}^2(L \rightarrow \infty) \quad 5.5$$

Εκτός της καμπύλης  $\sigma(L)$ , έχουν προταθεί και άλλες μέθοδοι χαρακτηρισμού του LER. Βασισμένοι στην παρατήρηση ότι η τραχύτητα των φωτοευαίσθητων υλικών παρουσιάζει μία μορφολογία fractal (δηλ. παραμένει ανεξάρτητη σε ανισοτροπική μεγέθυνση), οι Constantoudis et al. (Constantoudis, et al. 2003, Constantoudis, et al. 2003) πρότειναν ένα χαρακτηρισμό του LER βάσει τριών παραμέτρων. Η μορφολογία fractal που παρουσιάζει η τραχύτητα, δεν εκτίνεται σε απείρωσ μικρές συχνότητες. Το άνω όριο του μήκους μεγέθυνσης (length scale limit) περιγράφεται από το μήκος συσχέτισης (correlation length),  $\xi$ , και αποτελεί την πρώτη παράμετρο. Η δεύτερη παράμετρος,  $\alpha$ , περιγράφει την κλίση της γραμμικής αύξησης της καμπύλης  $\sigma(L)$ , πριν τον κορεσμό. Η τρίτη παράμετρος,  $\sigma$ , περιγράφει την τιμή κορεσμού του LER.

Στο διάγραμμα της εικόνας 5.4 παρουσιάζονται οι προδιαγραφές για το μήκος συσχέτισης,  $\xi$ , και το άνω όριο του LWR χαμηλών συχνοτήτων (low frequency LWR) (< 8% του CD), για τους επερχόμενους τεχνολογικούς κόμβους (ITRS 2008).



Εικόνα 5.4: Μήκος συσχέτισης,  $\xi$ , και LWR  $3\sigma$  για τους επερχόμενους τεχνολογικούς κόμβους (ITRS 2008).

## 5.2 Συνάρτηση συσχέτισης υψών (Height – Height Correlation Function)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένα, η κατανομή των θέσεων μίας ακμής ή μίας επιφάνειας,  $p(h)$ , κατά τη διάρκεια της εμφάνισης, ακολουθεί προσεγγιστικά μία κατανομή Gauss, όπως περιγράφεται από τη σχέση:

$$p(h) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{h^2}{2\sigma^2}\right) \quad 5.6$$

όπου  $h$ , τα ύψη κατά μήκος του προφίλ της επιφάνειας και  $\sigma$  η μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας (Surface Roughness, SR) ή της πλευρικής τραχύτητας (LER). Αναλυτικά το  $\sigma$  για μία γραμμή μήκους  $L$  δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma^2 = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} (h(x) - \bar{h}_L)^2 dx \leftrightarrow \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h}_N)^2 \quad 5.7$$

Στα επόμενα θα χρησιμοποιηθεί η δεύτερη σχέση της εξίσωσης 5.7 διότι η ακμή, στην περίπτωση της προσομοίωσης, περιγράφεται από μία σειρά  $N$  διακριτών σημείων με  $h_N$  να είναι η μέση θέση της ακμής. Το  $\sigma^2$  είναι η απόκλιση 2<sup>ης</sup> τάξης της κατανομής των υψών. Η απόκλιση 3<sup>ης</sup> τάξης περιγράφει την ασυμμετρία (skewness) του προφίλ των υψών:

$$skew = \frac{1}{\sigma^3} \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} (h(x) - \bar{h}_L)^3 dx \leftrightarrow \frac{1}{\sigma^3} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h}_N)^3 \quad 5.8$$

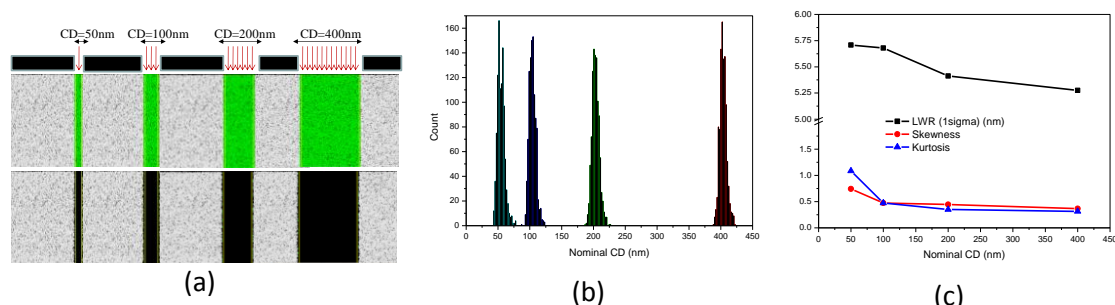
Η ποσότητα αυτή είναι αδιάστατη και περιγράφει τη συμμετρία της κατανομής γύρω από ένα μέσο επίπεδο της επιφάνειας. Το πρόσημο της, θετικό ή αρνητικό, περιγράφει τη θέση των απομακρυσμένων σημείων σε σχέση με τη μέση τιμή. Θετικό πρόσημο αντιστοιχεί σε θέσεις πάνω από το μέσο επίπεδο, ενώ αρνητικό πρόσημο σε θέσεις κάτω από το μέσο επίπεδο. Στην περίπτωση μίας συμμετρικής κατανομής, όπως π.χ. η κατανομή Gauss, η τιμή της ασυμμετρίας είναι μηδέν.

Η απόκλιση 4<sup>ης</sup> τάξης περιγράφει την κυρτότητα της επιφάνειας:

$$kurt = \frac{1}{\sigma^4} \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} (h(x) - \bar{h}_L)^4 dx \leftrightarrow \frac{1}{\sigma^4} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h}_N)^4 \quad 5.9$$

Όπως και η ασυμμετρία, έτσι και η κυρτότητα είναι αδιάστατη ποσότητα, και αποτελεί ένα μέτρο της οξύτητας της συνάρτησης κατανομής των υψών. Περιγράφει την τυχαιότητα του προφίλ της επιφάνειας σε σχέση με μία τελείως τυχαία επιφάνεια, όπως π.χ. μία επιφάνεια που ακολουθεί κατανομή Gauss και η οποία έχει τιμή κυρτότητας 3.0.

Στην εικόνα 5.5a παρουσιάζεται ένα σύνολο τεσσάρων γραμμών με ονομαστικά πλάτη 50, 100, 200 και 400nm. Στις περιπτώσεις αυτές έχει θεωρηθεί ότι η έκθεση είναι τέλεια (η αντίθεση του εναερίου ειδώλου είναι 1.0) και ότι όλα τα μονομερή τα οποία βρίσκονται εντός της περιοχής έκθεσης είναι αποπροστατευμένα. Το πλέγμα περιέχει αλυσίδες με μέσο μήκος πολυμερισμού 20 μονομερών. Το διάγραμμα της εικόνας 5.5b δείχνει την κατανομή του πλάτους των γραμμών και η εικόνα 5.5c τις τιμές των αποκλίσεων 1<sup>ης</sup> ( $\sigma$ ), 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> τάξης. Παρατηρούμε ότι ο λόγος LER / CD αυξάνει καθώς μειώνεται η κρίσιμη διάσταση, πράγμα το οποίο δείχνει το σημαντικό ρόλο του LER στη σμίκρυνση των διατάξεων. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι η ασυμμετρία και η κυρτότητα είναι αρκετά διαφορετικές από την περίπτωση της κατανομής Gauss.



Εικόνα 5.5: (a) Σχήματα γραμμών με διαφορετικά πλάτη, σε ένα δισδιάστατο υμένιο ρητίνης. (b) Η κατανομή της κρίσιμης διάστασης των γραμμών της εικόνας (a). (c) Οι τιμές των αποκλίσεων 1<sup>ης</sup>, 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> για τα σχήματα της εικόνας (a).

Ως συνάρτηση συσχέτισης υψών (height – height correlation function, HHCF),  $G(r)$ , ορίζεται μία συνάρτηση συσχέτισης των υψών μίας ιδιο-αφινικής επιφάνειας (self-affine surface), σε σχέση με τη θέση των σημείων της,  $r$ . Μερικές φορές αναφέρεται και ως συνάρτηση δομής (structure function) της επιφάνειας και χρησιμοποιείται εκτενώς στην περιγραφή τυχαίων επιφανειών. Ο γενικός ορισμός αυτής της συνάρτησης για μία δισδιάστατη επιφάνεια μήκους  $L$ , η οποία αποτελείται από  $N$  σημεία τα οποία απέχουν απόσταση  $l$  μεταξύ τους, δίνεται από τη σχέση:

$$G(r)_L = \left[ \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} [h(x+r) - h(x)]^2 dx \right]^{1/2} \quad 5.10$$

ή από τη σχέση:

$$G(ml)_N = \left[ \frac{1}{N-m} \sum_{i=1}^{N-m} [h_{i+m} - h_i]^2 \right]^{1/2} \quad 5.11$$

Η συνάρτηση συσχέτισης υψών μίας ιδιο-αφινικής επιφάνειας έχει τη μορφή:

$$G(r) = \sqrt{2} \sigma f\left(\frac{r}{\xi}\right) \quad 5.12$$

όπου,

$$f(x) = \begin{cases} x^a, & x \ll 1 \\ 1, & x \gg 1 \end{cases}$$

5.13

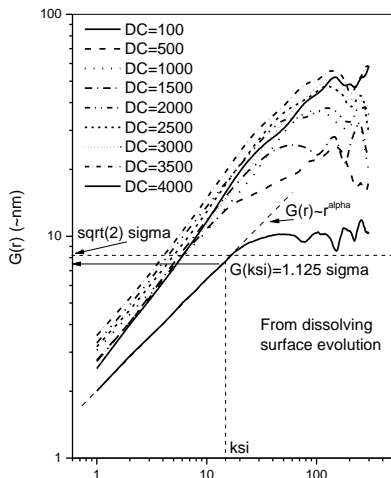
Ο συντελεστής  $a$  ονομάζεται εκθέτης τραχύτητας (roughness exponent). Η ποσότητα  $\zeta$  αποτελεί το μήκος συσχέτισης, μέσα στο οποίο δύο οποιαδήποτε ύψη της επιφάνειας θεωρούνται συσχετισμένα. Εάν η απόσταση μεταξύ δύο σημείων της επιφάνειας είναι μεγαλύτερη από  $\zeta$ , τότε τα δύο αυτά ύψη είναι ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Συνήθως το μήκος συσχέτισης,  $\zeta$ , υπολογίζεται από το γράφημα της συνάρτησης  $G(r)$  μέσω της σχέσης:

$$G(\xi) = \sqrt{2(1 - \frac{1}{e})} \sigma = 1.125 \sigma$$

5.14

Οι παράμετροι  $\sigma$ ,  $a$  και  $\zeta$  είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους και χαρακτηρίζουν πλήρως μία ιδιο-αφινική επιφάνεια. Η τιμή τους εξαρτάται από τη διεργασία που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη της επιφάνειας.

Στην εικόνα 5.6 φαίνονται κάποια παραδείγματα της συνάρτησης  $G(r)$ . Από αυτά τα διαγράμματα είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε όλες τις παραπάνω παραμέτρους.



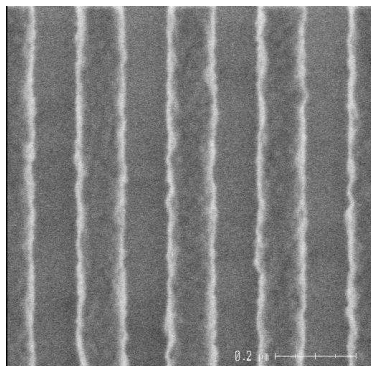
Εικόνα 5.6: Παραδείγματα της συνάρτησης συσχέτισης υψών και σχηματική αναπαράσταση του υπολογισμού των παραμέτρων  $\sigma$ ,  $a$  και  $\xi$ .

### 5.3 Πειραματικές τεχνικές μέτρησης της τραχύτητας

Μετά την έκδοση του 2001 του ITRS, η οποία ήταν η πρώτη που συμπεριλάμβανε προδιαγραφές για την πλευρική τραχύτητα, η μέτρηση του LER αποτελεί ένα από τα κύρια θέματα μελέτης της βιομηχανίας κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (Bunday, et al. 2003). Οι συνηθέστερες μέθοδοι μέτρησης του LER είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscopy, SEM) και το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM).

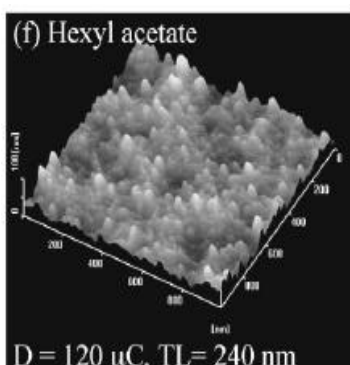
Στην περίπτωση του SEM, μία δέσμη ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (συνήθως μεταξύ 0.4 και 1 keV) κατευθύνεται κάθετα στην επιφάνεια του φωτοευαίσθητου υλικού (κάτοψη), σε ένα περιβάλλον κενού. Τα προσκρούοντα ηλεκτρόνια προκαλούν την παραγωγή

δευτερευόντων ηλεκτρονίων, χαμηλής ενέργειας, από την επιφάνεια του δείγματος. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται και μετατρέπονται σε εικόνες της επιφάνειας στην κλίμακα του γκρι (Yao and Wang 2005). Στην εικόνα 5.7 φαίνεται μία εικόνα όπως λαμβάνεται από το SEM.



Εικόνα 5.7: Παράδειγμα εικόνας από SEM

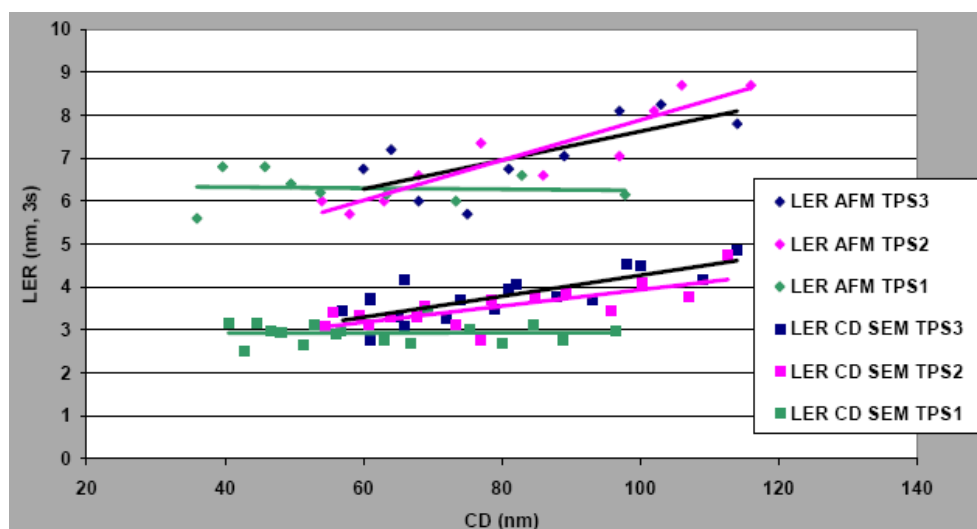
Το AFM εξετάζει τη δομή του φωτοευαίσθητου υλικού μέσω μίας ακίδας μέτρησης, η οποία βρίσκεται τοποθετημένη σε μία προεξέχουσα δοκό. Η ακίδα έχει μία ακτίνα καμπυλότητας μερικών νανομέτρων. Καθώς αυτή προσεγγίζει το φωτοευαίσθητο υμένιο, η δύναμη που ασκείται μεταξύ τους προκαλεί λύγισμα της δοκού. Η μέτρηση της εκτροπής της δοκού επιτρέπει την αναπαράσταση της επιφάνειας του φωτοευαίσθητου υλικού (Bhushan and Fuchs 2006). Η εικόνα 5.8 παρουσιάζει το αποτέλεσμα μίας μέτρησης με τη χρήση AFM.



Εικόνα 5.8: Παράδειγμα εικόνας από AFM

Δυστυχώς, ούτε το SEM ούτε το AFM είναι σε θέση να εξασφαλίσουν μία αυτόματη, ακριβή και γρήγορη μέτρηση του LER. Η βασική αδυναμία του SEM είναι ο περιορισμός της μέτρησης μόνο κατόψεων (Shin, et al. 2002). Χωρίς το κόψιμο του δισκίου είναι αδύνατη η μέτρηση της εξάρτησης του LER με το ύψος. Αντίθετα, τα μικροσκόπια ατομικής δύναμης που χρησιμοποιούν ακίδες από carbon nanotube, υψηλού λόγου διαστάσεων, επιτρέπουν τη μέτρηση του LER σε διάφορες πλευρικές θέσεις. Αυτή η μέθοδος εξασφαλίζει πληροφορίες για την τρισδιάστατη επιφάνεια του υμενίου, χωρίς να απαιτείται τομή του δισκίου. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα του AFM είναι η ταχύτητα μέτρησης. Ενδεικτικά να αναφέρουμε ότι οι Shin et al. αναφέρουν ότι η μέτρηση περιοχής  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ , με ανάλυση  $500 \times 500$  pixels διήρκεσε 30 λεπτά. Λόγω της υψηλότερης ταχύτητας μέτρησης τα περισσότερα δημοσιευμένα δεδομένα τραχύτητας έχουν προέλθει από μετρήσεις SEM (Ma and Cerrina 2005). Ένα γενικό πρόβλημα των μετρήσεων SEM είναι η επίδρασή τους στο μετρούμενο δείγμα. Οι μετρήσεις μπορεί να προκαλέσουν τοπική μείωση του πάχους του

φωτοευαίσθητου υλικού και μία μόνιμη μεταβολή του προφίλ του υμενίου, συμπεριλαμβανομένου και του LER (Foucher, et al. 2006). Ολοκληρωμένη σύγκριση μεταξύ της ταχύτητας μέτρησης του LER μέσω SEM και AFM δεν έχει δημοσιευτεί. Στην εικόνα 5.9 παρουσιάζεται μία σύγκριση μεταξύ των μετρήσεων SEM και AFM για τρία διαφορετικά δείγματα όπου παρατηρείται ότι οι δύο τεχνικές μέτρησης παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση μεταξύ τους, όσον αφορά τις απόλυτες τιμές της τραχύτητας. Από την άλλη πλευρά όμως, η προβλεπόμενη τάση της μεταβολής του LER σε σχέση με το CD είναι όμοια και στις δύο περιπτώσεις.



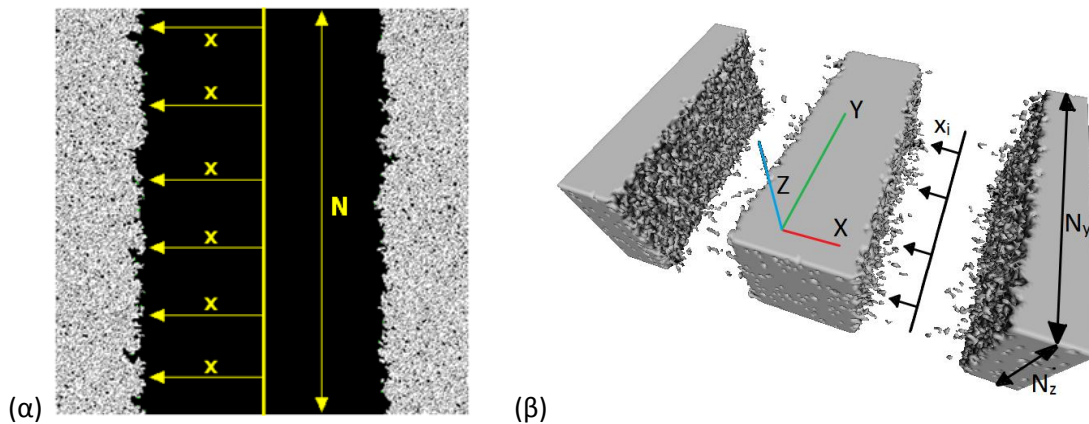
Εικόνα 5.9: Σύγκριση της υπολογιζόμενης τραχύτητας μεταξύ SEM και AFM για τρία διαφορετικά δείγματα. Σε απόλυτες τιμές, οι δύο τεχνικές διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Παρόλα αυτά, η προβλεπόμενη τάση και στις δύο περιπτώσεις είναι όμοια.

## 5.4 Υπολογισμός της τραχύτητας μέσω προσομοίωσης

Στην περίπτωση της προσομοίωσης της εμφάνισης φωτοευαίσθητων υλικών, όπως αυτή θα περιγραφεί στο επόμενο κεφάλαιο, μετά το τέλος του σταδίου της εμφάνισης, λαμβάνουμε ως αποτέλεσμα ένα πλέγμα, το οποίο έχει αποτυπωμένο το σχέδιο της μάσκας. Σε αντίθεση με τις πειραματικές μεθόδους μέτρησης της τραχύτητας, στην περίπτωση της προσομοίωσης είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε την ακριβή τιμή της τραχύτητας του πλευρικού τοιχώματος του αποτυπωμένου σχεδίου, όπως αυτή ορίζεται από την εξίσωση 5.2.

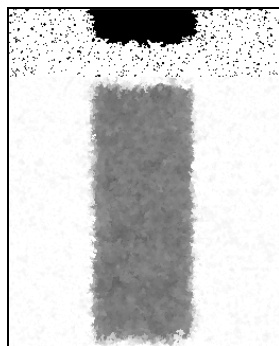
Τόσο στην περίπτωση των δύο διαστάσεων όσο και στην περίπτωση των τριών διαστάσεων (βλ. εικόνα 5.10), η μετρούμενη τιμή της πλευρικής τραχύτητας προκύπτει από τις θέσεις των ακμών που έχουν δημιουργηθεί στο υμένιο. Στις δύο διαστάσεις, η μέση τιμή των θέσεων μιας ακμής προκύπτει ως ο μέσος όρος όλων των θέσεων της ακμής. Στις τρεις διαστάσεις, η μέση τιμή μπορεί είτε να υπολογιστεί για κάθε βάθος ξεχωριστά, είτε να προκύψει ως ο μέσος όρος όλων των θέσεων του επιπέδου της ακμής.





Εικόνα 5.10: (α) Δισδιάστατο πλέγμα και οι διάφορες ποσότητες για τον υπολογισμό του LER, (β) Οι ίδιες ποσότητες σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα.

Στην περίπτωση των τριών διαστάσεων, είμαστε σε θέση να εξομοιώσουμε τη λειτουργία του SEM, μελετώντας το πλέγμα σε κάτοψη. Η εξαγωγή εικόνων όμοιων με του SEM μπορεί να γίνει εάν αποδώσουμε σε κάθε βάθος, μία απόχρωση του γκρι. Έτσι, στα σημεία όπου το πλέγμα δεν έχει υποστεί καμία αλλοίωση, η εικόνα θα είναι άσπρη, ενώ τα σημεία τα οποία αντιστοιχούν σε πλήρως διαλυμένο πλέγμα, η εικόνα θα είναι μαύρη. Αυτό που προκύπτει τελικά είναι μία ασπρόμαυρη εικόνα της κάτοψης του πλέγματος, όπου η απόχρωση του γκρι αντιπροσωπεύει το βάθος στο οποίο έχει προχωρήσει η εμφάνιση. Μία τέτοια εικόνα παρουσιάζεται στην εικόνα 5.11, όπου στο πάνω μέρος φαίνεται μία πλάγια όψη του πλέγματος (για να γίνει κατανοητή η χρονική στιγμή της διάλυσης) και στο κάτω μέρος φαίνεται το πλέγμα σε κάτοψη.



Εικόνα 5.11: Εξομοίωση εικόνας SEM μέσω προσομοίωσης. Στο πάνω μέρος της εικόνας παρουσιάζεται μία πλάγια τομή του πλέγματος για την καλύτερη κατανόηση του χρονικού σημείου της εμφάνισης. Στο κάτω μέρος παρουσιάζεται η κάτοψη του πλέγματος, με τις διάφορες διαβαθμίσεις του γκρι να αντιστοιχούν σε διαφορετικά πάχη υμενίου.

Η επεξεργασία των ακμών που προκύπτουν από την προσομοίωση, μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: είτε χρησιμοποιώντας απ' ευθείας τις συντεταγμένες των ακμών που προκύπτουν, για τον υπολογισμό της πλευρικής τραχύτητας μέσω της εξίσωσης 5.2, είτε κάνοντας χρήση ειδικού λογισμικού που έχει αναπτυχθεί, για τον υπολογισμό της τραχύτητας από εικόνες SEM (Constantoudis, et al. 2003).

## 5.5 Μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων της προσομοίωσης στην παραγόμενη τραχύτητα – Δισδιάστατη προσομοίωση

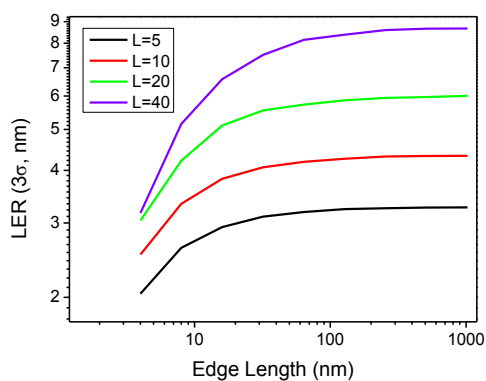
Στις επόμενες παραγράφους θα μελετηθεί η επίδραση του φωτοευαίσθητου υλικού στην παραγόμενη τραχύτητα. Θα μελετηθεί τόσο η δομή του (μήκος πολυμερισμού και αρχιτεκτονική) όσο και η χημεία του (συμβατικές ρητίνες και ρητίνες χημικής ενίσχυσης). Σε

κάθε περίπτωση θα μελετηθεί μόνο μία παράμετρος της προσομοίωσης, θεωρώντας όλες τις υπόλοιπες σταθερές, έτσι ώστε τελικά να εξαχθούν συμπεράσματα για τη δομή και τη χημεία ενός υλικού κατάλληλου για την παραγωγή μικρής πλευρικής τραχύτητας.

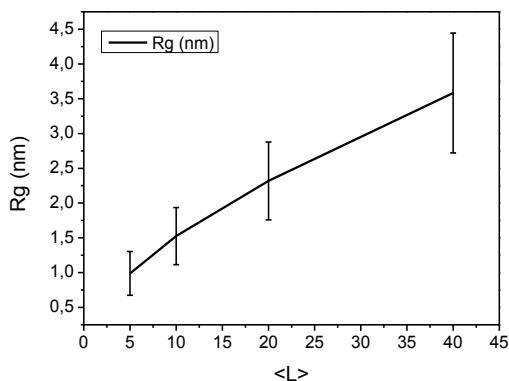
### 5.5.1 Επίδραση του μήκους πολυμερισμού των αλυσίδων

Στην εικόνα 5.12 παρουσιάζεται η εξάρτηση της πλευρικής τραχύτητας, ενός απομονωμένου κενού πλάτους 45nm, από το μέσο μήκος πολυμερισμού γραμμικών ομοπολυμερικών αλυσίδων, σε δύο διαστάσεις. Τα πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν μέγεθος 256x1024 κελιών, με ανάλυση 1nm / κελί, και η ρητίνη θεωρήθηκε ως συμβατική, ώστε να αποκλειστεί η επίδραση της διάχυσης του οξέος στην τραχύτητα. Ο ελεύθερος όγκος σε όλα τα πλέγματα ήταν ~10%. Το ποσοστό αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης θεωρήθηκε ίσο με 1.0 (100%) και το κρίσιμο ποσοστό ιονισμού (CIF) ίσο με 0.2, δηλαδή τουλάχιστον το 20% των μονομερών κάθε αλυσίδας πρέπει να είναι αποπροστατευμένο για να απομακρυνθεί από το πλέγμα. Να σημειώσουμε ότι η επιλογή της πλεγματικής σταθεράς είναι αυθαίρετη, αλλά δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα διότι μελετάμε τη σχετική επίδραση του μήκους πολυμερισμού των αλυσίδων στο LER.

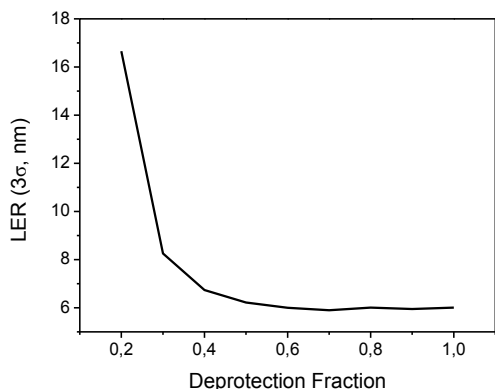
Από το διάγραμμα της εικόνας 5.12 γίνεται φανερό ότι, στην περίπτωση της τέλει έκθεσης (AIC = 1), χωρίς την παρουσία οξέος, η τραχύτητα μειώνεται καθώς το μέσο μήκος πολυμερισμού των αλυσίδων (και ως εκ τούτου το μοριακό βάρος του πολυμερούς) μειώνεται. Μείωση του μήκους των αλυσίδων συνεπάγεται μείωση των διαστάσεών τους, με αποτέλεσμα η απομάκρυνση μίας αλυσίδας από το τοίχωμα του σχεδίου να επιφέρει μικρή αλλαγή στις θέσεις της ακμής.



Εικόνα 5.12: Επίδραση του μέσου πολυμερισμού στη παραγόμενη πλευρική τραχύτητα ενός απομονωμένου κενού πλάτους 45nm, σε πλέγμα 256x1024 κελιών (1nm / κελί) και ελεύθερο όγκο ~10%.



Εικόνα 5.13: Μέση γυροσκοπική ακτίνα των αλυσίδων των πλεγμάτων της εικόνας 5.12



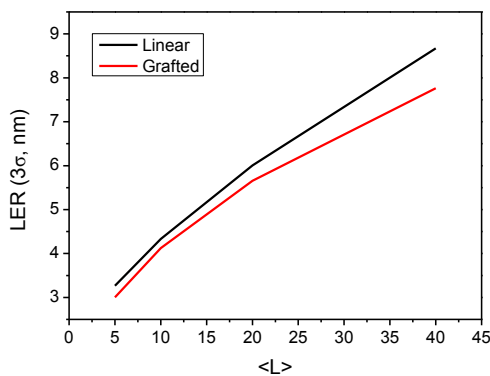
Εικόνα 5.14: Εξάρτηση της πλευρικής τραχύτητας, για την περίπτωση του μέσου μήκους πολυμερισμού 20 μονομερών, από το ποσοστό αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης.

Στην εικόνα 5.13 φαίνεται η μέση γυροσκοπική ακτίνα των αλυσίδων των πλεγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων της εικόνας 5.12. Από το διάγραμμα αυτό παρατηρείται ότι η πλευρική τραχύτητα είναι περίπου τριπλάσια της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας των αλυσίδων, πράγμα το οποίο είναι λογικό εάν λάβουμε υπόψη ότι έχουν εξαλειφθεί όλες οι άλλες μεταβλητές της προσομοίωσης (διάχυση οξέος, επίδραση της έκθεσης, κτλ.). Αυτή η αναλογία μεταξύ γυροσκοπικής ακτίνας και LER παύει να ισχύει καθώς το ποσοστό αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης μειώνεται, για σταθερό CIF, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.14. Σε αυτή την εικόνα φαίνεται η εξάρτηση του LER από το ποσοστό αποπροστασίας, για την περίπτωση του πλέγματος με αλυσίδες μέσου μήκους πολυμερισμού 20 μονομερών. Όπως παρατηρείται από την εικόνα 5.14, υπάρχει ένα όριο του ποσοστού αποπροστασίας, κάτω από το οποίο η αναλογία μεταξύ της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας και της παραγόμενης τραχύτητας δεν ισχύει. Στην περίπτωση αυτή, το όριο αυτό είναι το 0.5, δηλαδή 50% των μονομερών εντός της περιοχής έκθεσης έχει αποπροστατευθεί.

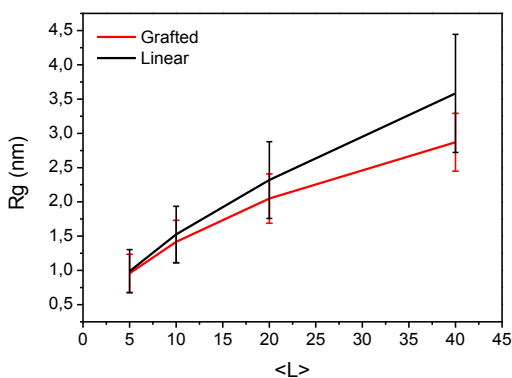
### 5.5.2 Επίδραση της αρχιτεκτονικής του φωτοευαίσθητου υλικού

Ο προσομοιωτής είναι σε θέση να μοντελοποιήσει είτε γραμμικά πολυμερή, είτε τυχαία διακλαδισμένα είτε μοριακά υλικά, δηλ. μπορεί να λάβει υπόψη την αρχιτεκτονική των αλυσίδων. Στην εικόνα 5.15 παρουσιάζεται η σύγκριση μεταξύ γραμμικών και τυχαία διακλαδισμένων ομοπολυμερικών αλυσίδων, ίδιου μοριακού βάρους (μέσου μήκους πολυμερισμού). Τα πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διαστάσεις 256x1024 κελιά (1nm / κελί) και το σχέδιο ήταν ένα απομονωμένο κενό πλάτους 45nm. Σε όλες τις περιπτώσεις το υλικό θεωρήθηκε ως συμβατική ρητίνη και το ποσοστό αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης ήταν 100%. Το CIF ήταν σταθερό και ίσο με 20%.

Τα αποτελέσματα του διαγράμματος αυτού δείχνουν ότι η αρχιτεκτονική με τις περισσότερες διατάξεις στο χώρο (δηλαδή οι τυχαία διακλαδισμένες αλυσίδες) οδηγεί σε μικρότερη τραχύτητα. Αυτό εξηγείται εάν λάβουμε υπόψη τη γυροσκοπική ακτίνα των δύο τύπων αλυσίδων. Στην εικόνα 5.16 γίνεται σύγκριση μεταξύ της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας γραμμικών αλυσίδων (εικόνα 5.13) με τις γυροσκοπικές ακτίνες τυχαία διακλαδισμένων αλυσίδων ίδιου μοριακού βάρους.



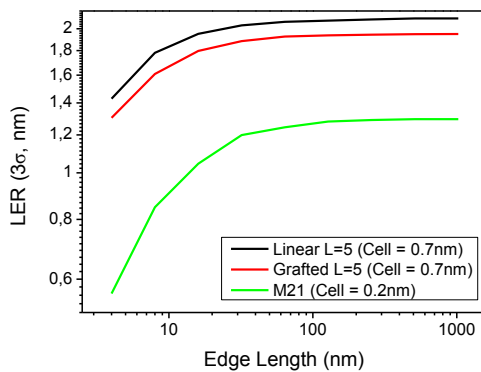
Εικόνα 5.15: Σύγκριση του παραγόμενου LER μεταξύ γραμμικών και τυχαία διακλαδισμένων ομοπολυμερικών αλυσίδων ίδιου μέσου μήκους πολυμερισμού.



Εικόνα 5.16: Σύγκριση της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας γραμμικών και τυχαία διακλαδισμένων πολυμερικών αλυσίδων ίδιου μέσου μήκους πολυμερισμού.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.2.3, η προσομοίωση μοριακών υλικών απαιτεί την ψηφιακή αναπαράσταση του μορίου, έτσι ώστε να είναι δυνατή η τοποθέτησή του σε τετραγωνικό πλέγμα. Για τη σύγκριση μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων και μοριακών υλικών θα χρησιμοποιηθεί το μόριο M21, όπως αυτό φαίνεται στην εικόνα 4.7. Να σημειώσουμε όλες οι περιπτώσεις μοριακών υλικών που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία ήταν φωτοευαίσθητα υλικά χημικής ενίσχυσης. Για την μελέτη, όμως, της επίδρασης της αρχιτεκτονικής στην παραγόμενη τραχύτητα, θα υποθέσουμε ότι τα μοριακά υλικά δεν απαιτούν την παρουσία οξέος για την μεταβολή της διαλυτότητάς τους. Κάτι τέτοιο δεν είναι φυσικά ορθό στην περίπτωση των ρητινών χημικής ενίσχυσης, αλλά η εξάλειψη των παραμέτρων που συνδέονται με τη διάχυση του οξέος (συγκέντρωση PAG, μήκος διάχυσης) βοηθάει στην ορθότερη σύγκριση μεταξύ των διαφόρων αρχιτεκτονικών. Σύγκριση της επίδρασης της διάχυσης στην παραγόμενη τραχύτητα θα παρουσιαστεί στα επόμενα.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.7, δεν έχουν όλα τα κελιά που καταλαμβάνει το μόριο M21 τις ίδιες χημικές ιδιότητες. Από όλα τα κελιά, μόνο 4 είναι υπεύθυνα για την προστασία του μορίου. Αυτό σημαίνει ότι, με σταθερό το κρίσιμο ποσοστό ιονισμού, και ίσο με 20% όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις, αρκεί μόνο μία από τις ομάδες προστασίας να αποπροστατευθεί για να απομακρυνθεί το μόριο από το πλέγμα. Επίσης να σημειώσουμε ότι στην περίπτωση του M21, η πλεγματική σταθερά είναι ίση με  $\sim 0.2\text{nm}$ , και αντιστοιχεί στο μέγεθος της μικρότερης χαρακτηριστικής ομάδας του μορίου (ομάδα αποπροστασίας). Για την ορθότερη σύγκριση μεταξύ του μοριακού υλικού και των πολυμερικών αλυσίδων, η πλεγματική σταθερά των πλεγμάτων των πολυμερών θεωρήθηκε ότι είναι ίση με  $0.7\text{nm}$ , ίση με το μέγεθος του μονομερούς του PHS (Flanagin, et al. 1999).



**Εικόνα 5.17:** Καμπύλες LER συναρτήσει το μήκους γραμμής για τις περιπτώσεις γραμμικών και τυχαία διακλαδισμένων ομοπολυμερών, σταθερού μήκους πολυμερισμού 5 μονομερών, σε σύγκριση με την τραχύτητα του μορίου M21.

Στην εικόνα 5.17 παρουσιάζονται οι καμπύλες LER συναρτήσει του μήκους της ακμής για γραμμικές και τυχαία διακλαδισμένες ομοπολυμερικές αλυσίδες 5 μονομερών, καθώς και η καμπύλη του LER για το M21. Λόγω της μικρότερης πλεγματικής σταθεράς, το πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε για το M21 ήταν 3 φορές μεγαλύτερο από αυτό των πολυμερικών αλυσίδων και είχε διαστάσεις 768x3072. Τέλος να σημειώσουμε ότι λόγω της σταθερής δομής του μορίου M21, για την ορθότερη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών αρχιτεκτονικών, θεωρήθηκε ότι η κατανομή των μηκών πολυμερισμού των γραμμικών και των τυχαία διακλαδισμένων αλυσίδων ήταν σταθερή και ίση με 5 μονομερή ανά αλυσίδα, σε αντίθεση με τις προηγούμενες περιπτώσεις όπου θεωρήθηκε ότι ακολουθεί κατανομή Poisson. Οι ελεύθεροι όγκοι σε όλα τα πλέγματα ήταν ~10%, το κρίσιμο ποσοστό αποπροστασίας ίσο με 20% και το ποσοστό αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης ίσο με 100%.

Από τις καμπύλες της εικόνας 5.17 γίνεται φανερό ότι στην περίπτωση της τέλει έκθεσης (AIC = 1.0) και χωρίς τη διάχυση οξέος, το μέγεθος του μορίου του φωτοευαίσθητου υλικού παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγόμενη τραχύτητα. Όπως θα δούμε στις επόμενες παραγράφους κάτι τέτοιο ισχύει ακόμα και στην περίπτωση όπου υπάρχει διάχυση, αρκεί αυτή να είναι ελεγχόμενη.

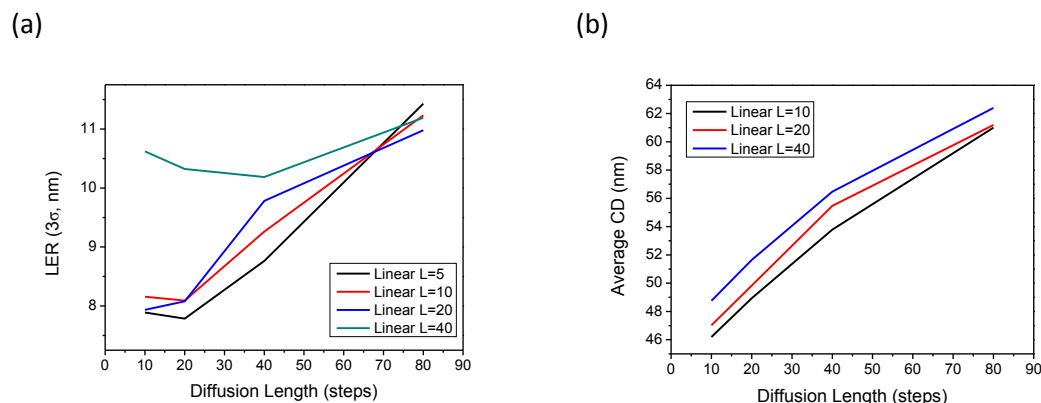
### 5.5.3 Επίδραση του μήκους διάχυσης του οξέος

Για τη μελέτη της επίδρασης της διάχυσης του οξέος στην παραγόμενη πλευρική τραχύτητα θα γίνουν οι ακόλουθες παραδοχές:

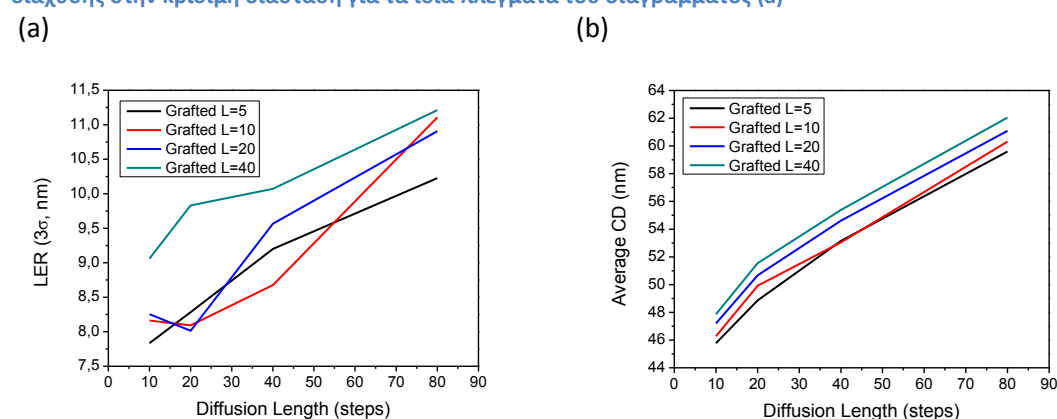
1. Η συγκέντρωση του φωτοευαίσθητοποιητή είναι σε όλες τις περιπτώσεις 10%. Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του φωτοευαίσθητοποιητή στο LER θα παρουσιαστεί στην παράγραφο 5.5.4.
2. Η έκθεση θεωρείται τέλεια, δηλαδή όλα τα μόρια του φωτοευαίσθητοποιητή εντός της περιοχής έκθεσης παράγουν ένα μόριο οξέος.
3. Η διάχυση γίνεται με τη χρήση τυχαίων περιπάτων σε κάθε μόριο οξέος ξεχωριστά (πρώτος αλγόριθμος από την παράγραφο 4.3.2).

Όπως και στα παραπάνω αποτελέσματα, τα πλέγματα έχουν διαστάσεις 256nm x 1024nm. Επειδή μας ενδιαφέρει η σχετική διαφορά του LER μεταξύ των διαφόρων αρχιτεκτονικών, στις περιπτώσεων όπου συγκρίνονται πολυμερικά υλικά μεταξύ τους η

πλεγματική σταθερά θεωρείται ίση με 1nm ενώ στις περιπτώσεις σύγκρισης πολυμερικών αλυσίδων με μοριακά η πλεγματική σταθερά είναι 0.7nm και 0.2nm αντίστοιχα. Αρχικά θα παρουσιαστεί η επίδραση του μήκους διάχυσης στην τραχύτητα γραμμικών και τυχαία διακλαδισμένων ομοπολυμερών διαφορετικού μέσου μήκους πολυμερισμού, και έπειτα θα γίνει σύγκριση μεταξύ πολυμερών και μοριακών υλικών.



Εικόνα 5.18: (a) Επίδραση του μήκους διάχυσης στην παραγόμενη πλευρική τραχύτητα, για διαφορετικές τιμές του μέσου μήκους πολυμερισμού γραμμικών ομοπολυμερικών αλυσίδων. (b) Επίδραση του μήκους διάχυσης στην κρίσιμη διάσταση για τα ίδια πλέγματα του διαγράμματος (a)



Εικόνα 5.19: (a) Επίδραση του μήκους διάχυσης στην παραγόμενη πλευρική τραχύτητα, για διαφορετικές τιμές του μέσου μήκους πολυμερισμού τυχαία διακλαδισμένων ομοπολυμερικών αλυσίδων. (b) Επίδραση του μήκους διάχυσης στην κρίσιμη διάσταση για τα ίδια πλέγματα του διαγράμματος (a)

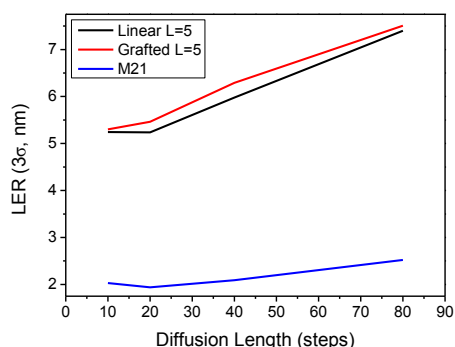
Στην εικόνα 5.18a παρουσιάζεται η εξάρτηση του LER από το μήκος διάχυσης (αριθμός βημάτων διάχυσης), για διαφορετικές τιμές του μέσου μήκους πολυμερισμού, γραμμικών ομοπολυμερικών αλυσίδων. Το κρίσιμο ποσοστό ιονισμού σε όλες τις περιπτώσεις θεωρήθηκε σταθερό και ίσο με 20%. Στην εικόνα 5.18b παρουσιάζεται η επίδραση του μήκους διάχυσης στην κρίσιμη διάσταση του παραγόμενου σχεδίου. Το σχέδιο είναι το ίδιο όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, δηλαδή ένα απομονωμένο κενό πλάτους 45nm. Στην εικόνα 5.19 παρουσιάζεται η εξάρτηση του LER από το μήκος διάχυσης για την περίπτωση τυχαία διακλαδισμένων αλυσίδων.

Από τις δύο αυτές εικόνες, παρατηρείται ότι τόσο η πλευρική τραχύτητα όσο και η κρίσιμη διάσταση έχουν την τάση να αυξάνουν με την αύξηση του μήκους διάχυσης. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι η αύξηση της κρίσιμης διάστασης είναι μονότονη με την αύξηση του μήκους διάχυσης, ενώ αντίθετα η τραχύτητα παρουσιάζει ένα ελάχιστο, στις περισσότερες των περιπτώσεων. Αυτό το ελάχιστο στις καμπύλες του LER ως

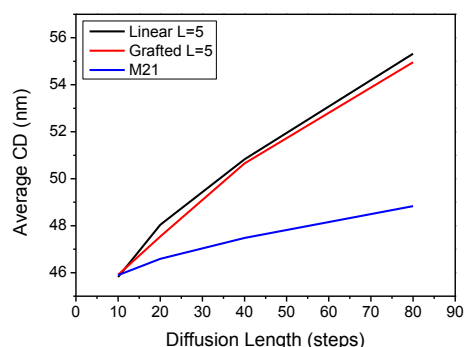
συνάρτηση του μήκους διάχυσης θα μπορούσε να δικαιολογηθεί εάν λάβουμε υπόψη της διαδικασία της διάχυσης. Για μικρές τιμές του μήκους διάχυσης, τα μόρια του οξέος δεν μετακινούνται αρκετά από την αρχική τους θέση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η τραχύτητα που δημιουργείται να οφείλεται κυρίως στη δομή του υλικού, ειδικά στις περιπτώσεις σχετικά μεγάλων μηκών πολυμερισμού (> 10 μονομερών). Όσο το μήκος διάχυσης αυξάνει, η τραχύτητα που οφείλεται στη δομή του υλικού μειώνεται λόγω της αύξησης του ποσοστού αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης. Λόγω όμως της περιορισμένης κίνησης των μορίων του οξέος, η διάχυση δεν προχωράει αρκετά εκτός της περιοχής έκθεσης, με αποτέλεσμα η τελική τραχύτητα να μειώνεται. Με αυτό τον τρόπο λαμβάνεται το ελάχιστο στις καμπύλες των παραπάνω εικόνων (εικόνα 5.18a και εικόνα 5.19a). Τέλος, καθώς η διάχυση προχωράει και εκτός της περιοχής έκθεσης, η τραχύτητα αρχίζει να αυξάνει μονότονα. Από μία τιμή του μήκους διάχυσης του οξέος και μετά, ο κύριος λόγος παραγωγής της τραχύτητας είναι η διάχυση του οξέος.

Ας δούμε τώρα τη συμπεριφορά του μοριακού υλικού M21 ως προς το μήκος διάχυσης. Στην εικόνα 5.20 γίνεται σύγκριση μεταξύ γραμμικών και τυχαία διακλαδισμένων ομοπολυμερικών αλυσίδων, σταθερού μήκους πολυμερισμού 5 μονομερών, και του M21. Σε όλες τις περιπτώσεις το κρίσιμο ποσοστό ιονισμού είναι ίσο με 20% (δηλαδή τουλάχιστον ένα μονομέρες από τις πολυμερικές αλυσίδες και τουλάχιστον μία ομάδα προστασίας του μορίου M21 πρέπει να είναι αποπροστατευμένα για να απομακρυνθεί η αλυσίδα από το πλέγμα).

(a)



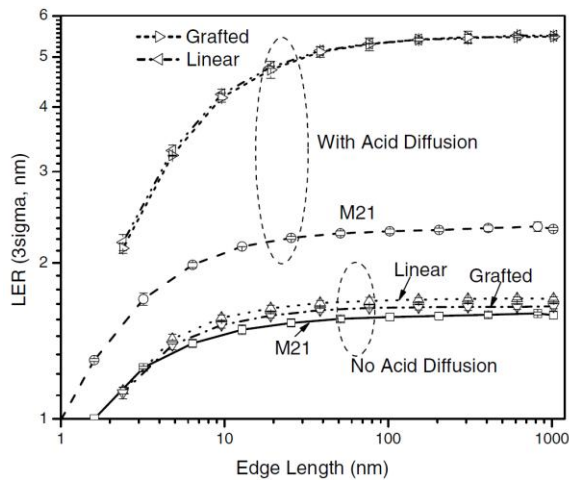
(b)



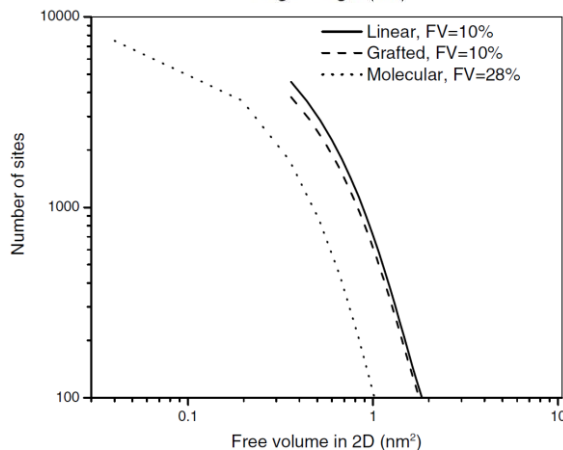
**Εικόνα 5.20: (a) Επίδραση του μήκους διάχυσης στην παραγόμενη πλευρική τραχύτητα, για γραμμικές και τυχαία διακλαδισμένες ομοπολυμερικές αλυσίδες, σταθερού μήκους πολυμερισμού 5 μονομερών, σε σύγκριση με το μόριο M21. (b) Επίδραση του μήκους διάχυσης στην κρίσιμη διάσταση για τα ίδια πλέγματα του διαγράμματος (a)**

Από την εικόνα 5.20a φαίνεται ότι ακόμα και στην περίπτωση των μοριακών υλικών, η τραχύτητα ακολουθεί την ίδια πορεία με τα πολυμερικά υλικά. Για μικρές τιμές του μήκους διάχυσης, η τραχύτητα οφείλεται κυρίως στην δομή του υλικού. Καθώς το μήκος διάχυσης αυξάνει, η τραχύτητα αυτή μειώνεται έως ενός ελαχίστου. Από αυτό το σημείο, η τραχύτητα αρχίζει και πάλι να αυξάνει μονότονα, λόγω της μεγάλης διάχυσης η οποία προχωράει εκτός της περιοχής έκθεσης. Στην εικόνα 5.20b γίνεται σύγκριση μεταξύ της κρίσιμης διάστασης των τριών διαφορετικών αρχιτεκτονικών. Και πάλι, γίνεται φανερό ότι τα μοριακά υλικά ακολουθούν την ίδια τάση με τα πολυμερικά υλικά (μονότονη αύξηση της

κρίσιμης διάστασης καθώς αυξάνει το μήκος διάχυσης) με τη διαφορά ότι η ο ρυθμός αύξησης της κρίσιμης διάστασης είναι σημαντικά μικρότερος από τα πολυμερικά υλικά.



Εικόνα 5.21: Σύγκριση της παραγόμενης τραχύτητας συναρτήσει του μήκους γραμμής, μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων και του μορίου M21, τόσο ως συμβατικά φωτοευαίσθητα υλικά (δηλαδή χωρίς διάχυσης) όσο και ως φωτοευαίσθητα υλικά χημικής ενίσχυσης.



Εικόνα 5.22: Σύγκριση της κατανομής του ελεύθερου όγκου μεταξύ πλεγμάτων πολυμερικών αλυσίδων (γραμμικών και τυχαία διακλαδισμένων) και του μορίου M21.

Ανάλογα αποτελέσματα με τα παραπάνω έχουν παρουσιαστεί και στο (Drygiannakis, et al. 2007) (Εικόνα 5.21). Η διαφορά των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν για τα διαγράμματα αυτού του άρθρου, από τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν για τα παραπάνω αποτελέσματα, είναι στη μοντελοποίηση των μοριακών υλικών. Στην περίπτωση του άρθρου, τα μόρια του M21 θεωρούνταν ως άκαμπτα αντικείμενα, γεγονός που περιόριζε αρκετά τις διαφορετικές διαμορφώσεις στο χώρο. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, ο ελεύθερος όγκος των πλεγμάτων να ήταν διαφορετικός μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και των μοριακών υλικών. Η ακαμψία των μορίων έκανε σχεδόν αδύνατη τη μείωση του ελεύθερου όγκου στα επίπεδα του 10%, που ήταν τα πολυμερικά υλικά. Παρόλα αυτά, το μικρότερο μέγεθος των μορίων του M21 σε συνάρτηση με την κατανομή του ελεύθερου όγκου μέσα στο πλέγμα (Εικόνα 5.22), έδειξαν ότι ακόμα και σε αυτές τις περιπτώσεις η παραγόμενη τραχύτητα είναι μικρότερη στην περίπτωση των μορίων.

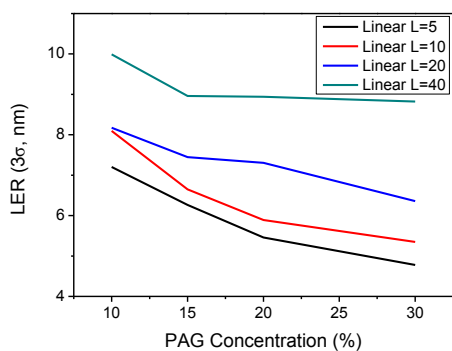
#### 5.5.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαίσθητοποιητή

Για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του φωτοευαίσθητοποιητή στο υμένιο θα χρησιμοποιηθούν μόνο γραμμικές ομοπολυμερικές αλυσίδες, διαφόρων μηκών πολυμερισμού. Η διάχυση του οξέος συνεχίζει έως ότου το ποσοστό αποπροστασίας εντός

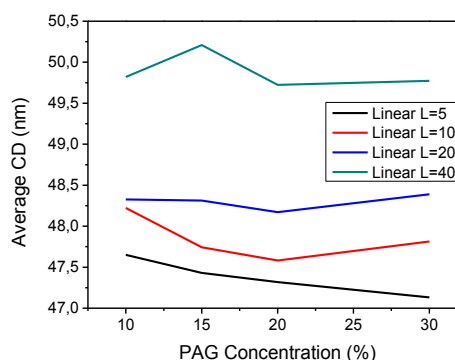


της περιοχής έκθεσης (η οποία είναι και εδώ ένα απομονωμένο κενό 45nm) υπερβεί ένα προκαθορισμένο όριο. Στην εικόνα 5.23 παρουσιάζεται η εξάρτηση του LER από τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή για πλέγματα με γραμμικές ομοπολυμερικές αλυσίδες μέσου μήκους πολυμερισμού 5, 10, 20 και 40 μονομερών. Ο ελεύθερος όγκος σε όλες τις περιπτώσεις είναι 10% και το ποσοστό αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης είναι ~60% (δηλαδή η διάχυσης προχώρησε έως ότου το DF γίνει μεγαλύτερο του 60%).

(a)



(b)



**Εικόνα 5.23: (a) Η εξάρτηση του LER από τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή για διαφορετικά μήκη πολυμερισμού γραμμικών ομοπολυμερικών αλυσίδων. Το CIF θεωρήθηκε ίσο με 0.2 και η διάχυση του οξέος πραγματοποιήθηκε έως ότου το ποσοστό αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης υπερβεί το 60%. (b) Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή στην κρίσιμη διάσταση για τα ίδια πλέγματα του διαγράμματος (a)**

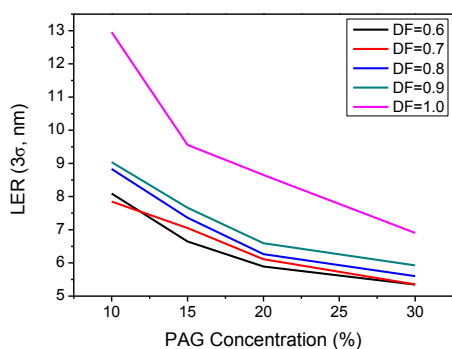
Από την εικόνα 5.23a παρατηρούμε ότι για σταθερό ποσοστό αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης, καθώς η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή αυξάνει, η πλευρική τραχύτητα του παραγόμενου τοιχώματος μειώνεται. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από τα διαγράμματα της εικόνα 5.18, όπου παρατηρήθηκε ότι η τραχύτητα μειώνεται καθώς μειώνεται το μήκος διάχυσης του οξέος. Για την επίτευξη ενός δεδομένου ποσοστού αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης, καθώς η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή αυξάνει, απαιτούνται λιγότερα βήματα διάχυσης, με αποτέλεσμα να μειώνεται το LER. Από την εικόνα 5.23b παρατηρούμε ότι για τις μικρές αλυσίδες, η κρίσιμη διάσταση μειώνεται καθώς η συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή αυξάνει. Όσο το μήκος πολυμερισμού αυξάνει, η επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή μειώνεται, έως ότου να μην επηρεάζει καθόλου την τραχύτητα (περίπτωση L=20 και L=40).

Στην εικόνα 5.24 παρουσιάζεται η εξάρτηση του LER από τη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή, για γραμμικές ομοπολυμερικές αλυσίδες, μέσου μήκους πολυμερισμού 10 μονομερών, για διάφορες τιμές του ποσοστού αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης.

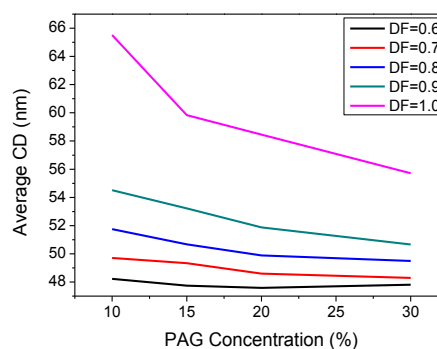
Από το διάγραμμα της εικόνας 5.24a παρατηρείται ότι καθώς το απαιτούμενο ποσοστό αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης αυξάνει, η πλευρική τραχύτητα των παραγόμενων τοιχωμάτων του σχεδίου αυξάνει, για οποιαδήποτε τιμή της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν λάβουμε υπόψη ότι για την επίτευξη ενός συγκεκριμένου ποσοστού αποπροστασίας απαιτείται συγκεκριμένο μήκος διάχυσης του οξέος. Όσο το ποσοστό αποπροστασίας αυξάνει, το απαιτούμενο μήκος διάχυσης αυξάνει, δίνοντας τη δυνατότητα σε μόρια οξέος που βρίσκονται κοντά στο όριο

της εκτεθειμένης περιοχής να απομακρυνθούν από αυτό, πράγμα το οποίο οδηγεί σε αύξηση του LER. Η ίδια παρατήρηση μπορεί να γίνει στην εικόνα 5.24b, όπου παρουσιάζεται η κρίσιμη διάσταση συναρτήσει της συγκέντρωσης του φωτοευαίσθητοποιητή για διαφορετικές τιμές του ποσοστού αποπροστασίας.

(a)



(b)



Εικόνα 5.24: (a) Η εξάρτηση του LER από τη συγκέντρωση του φωτοευαίσθητοποιητή για διαφορετικές τιμές του ποσοστού αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης. Το CIF θεωρήθηκε ίσο με 0.2 και τα πλέγματα είχαν γραμμικές ομοπολυμερικές αλυσίδες, μέσου μήκους πολυμερισμού 10 μονομερών. (b) Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοευαίσθητοποιητή στην κρίσιμη διάσταση για τα ίδια πλέγματα του διαγράμματος (a)

### 5.5.5 Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 5.5, θα μπορούσαμε να περιγράψουμε τις απαραίτητες ιδιότητες ενός υλικού κατάλληλο για την επίτευξη μικρής πλευρικής τραχύτητας του σχεδίου που αποτυπώνεται σε ένα υμένιο του. Έτσι, ένα τέτοιο μόριο θα πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Να είναι μικρό σε μέγεθος. Αυτό σημαίνει είτε ότι θα είναι μοριακό υλικό, όπου όλες οι απαραίτητες ιδιότητες βρίσκονται πάνω σε ένα μικρό μόριο, είτε ότι θα είναι ολιγομερές, με όσο το δυνατόν μικρότερη γυροσκοπική ακτίνα. Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν προκύπτει ότι τα τυχαία διακλαδισμένα πολυμερή, λόγω των περισσότερων διαμορφώσεων που μπορούν να λάβουν στο χώρο, έχουν ως αποτέλεσμα μικρότερη πλευρική τραχύτητα.
- Να έχει μεγάλη ευαισθησία, δηλαδή η αλλαγή της διαλυτότητάς του να συμβαίνει με την αποπροστασία όσο το δυνατόν λιγότερων ομάδων προστασίας. Έτσι θα είμαστε σε θέση να μειώσουμε το χρόνο και τη θερμοκρασία θέρμανσης μετά την έκθεση, μειώνοντας παράλληλα και το μήκος διάχυσης του οξέος.
- Το διάλυμα του πρέπει να έχει μεγάλη συγκέντρωση σε φωτοευαίσθητοποιητή. Με αυτό τον τρόπο θα είμαστε σε θέση να πετύχουμε το ίδιο ποσοστό αποπροστασίας εντός της περιοχής έκθεσης, με μικρότερο μήκος διάχυσης (χρόνος και θερμοκρασία PEB).

Στην επόμενη παράγραφο θα μελετήσουμε την επίδραση κάποιων επιπρόσθετων παραμέτρων της προσομοίωσης, όπως (π.χ.) η δομή ενός συμπολυμερούς (λόγος ομάδων

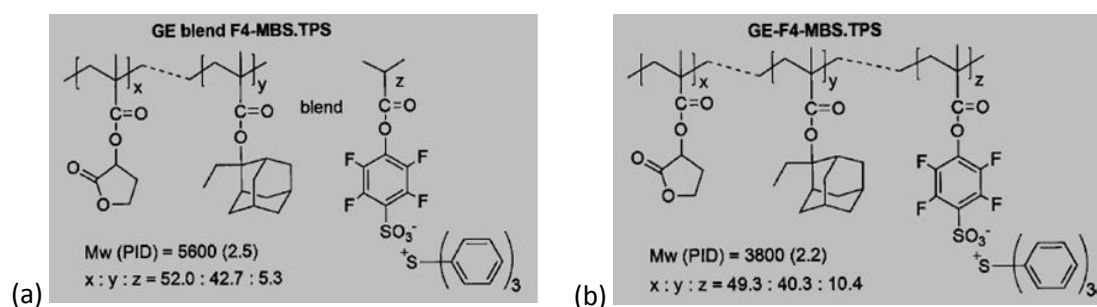
προστασίας προς το πλήθος των μονομερών), οι οποίες μπορούν να μελετηθούν μόνο μέσα από την τρισδιάστατη προσομοίωση.

## 5.6 Τρισδιάστατες προσομοιώσεις

Σε αυτή την παράγραφο θα μελετηθούν οι επιδράσεις παραμέτρων της προσομοίωσης οι οποίες υπάρχουν μόνο στην τρισδιάστατη εκδοχή του προσομοιωτή. Για παράδειγμα, όλα τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 5.5 θεωρούσαν ότι τα μόρια του οξέος βρίσκονται σε ένα παράλληλο πλέγμα, και ότι η διάχυση πραγματοποιούταν με τη χρήση τυχαίων περιπάτων. Στις τρισδιάστατες προσομοιώσεις έχουμε τη δυνατότητα τοποθέτησης των μορίων του φωτοευαισθητοποιητή μέσα στο ίδιο πλέγμα με τις αλυσίδες του φωτοευαίσθητου υλικού, και η διάχυση του παραγόμενου οξέος μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας την αναλυτική σχέση που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 4.3.2, είτε με την παρουσία μορίων αναστολέα είτε χωρίς αυτά.

### 5.6.1 Σύγκριση μεταξύ μείγματος πολυμερούς/PAG και μορίων PAG συνδεδεμένων πάνω στο πολυμερές

Στο άρθρο (Lee, et al. 2007) οι Lee et al. μελέτησαν πειραματικά την επίδραση της σύνδεσης ενός μορίου φωτοευαισθητοποιητή πάνω στις πολυμερικές αλυσίδες (bound-PAG), σε σύγκριση με την πιο συνηθισμένη περίπτωση του μείγματος του φωτοευαισθητοποιητή με το πολυμερές (blend-PAG). Στην εικόνα 5.25 φαίνονται οι δύο διαφορετικές περιπτώσεις. Στην εικόνα 5.25a παρουσιάζεται η σύσταση του μείγματος πολυμερούς/PAG και στην εικόνα 5.25b η σύσταση των πολυμερικών αλυσίδων με τα μόρια PAG μέσα σε αυτές.



Εικόνα 5.25: (a) Η σύσταση του μείγματος πολυμερούς/PAG και (b) η σύσταση των πολυμερικών αλυσίδων στην περίπτωση όπου ο PAG είναι συνδεδεμένος πάνω σε αυτές. Lee, et al. 2007

Στο συγκεκριμένο άρθρο αναφέρεται ότι:

- Η περίπτωση όπου το μόριο του φωτοευαισθητοποιητή είναι συνδεδεμένο πάνω στην πολυμερική αλυσίδα, το φωτοευαίσθητο υλικό παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία και καλύτερη διακριτική ικανότητα, με μικρότερο LWR από ότι στην περίπτωση του μείγματος
- Η πρόσδεση του μορίου του PAG πάνω στις πολυμερικές αλυσίδες δίνει τη δυνατότητα για μικρότερη διάχυση του οξέος κατά το PEB και η κατανομή του οξέος

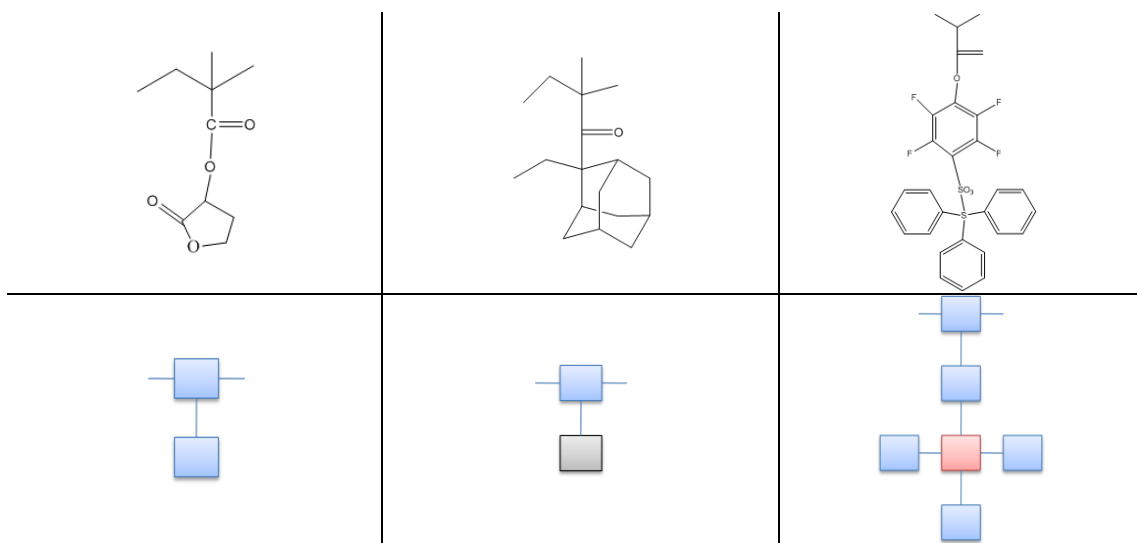
στο υμένιο είναι πιο ομογενής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μικρότερη τραχύτητα και μικρότερες αποκλίσεις της κρίσιμης διάστασης

- Το 3σ LWR στις δύο περιπτώσεις, όπως αναφέρονται στο άρθρο είναι, 6.0nm για την περίπτωση όπου ο PAG είναι συνδεδεμένος στην αλυσίδα, και 11.3nm για την περίπτωση του μείγματος.

Για την προσομοίωση αυτών των δύο περιπτώσεων θα γίνει χρήση των παρακάτω δυνατοτήτων του προσομοιωτή:

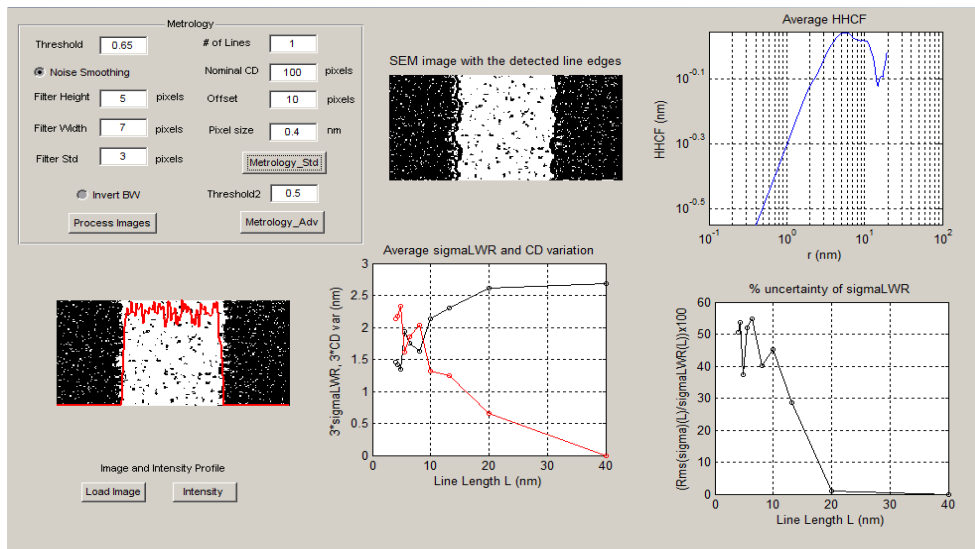
- Δυνατότητα τοποθέτησης των μορίων του φωτοευαισθητοποιητή στο ίδιο πλέγμα με τις αλυσίδες του φωτοευαίσθητου υλικού.
- Δυνατότητα μοντελοποίησης της δομής των μονομερών, με περισσότερα του ενός κελιά, όπως στην περίπτωση των μοριακών υλικών.

Στην εικόνα 5.26 παρουσιάζεται η ψηφιακή αναπαράσταση των διαφόρων μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές τις προσομοιώσεις. Λόγω του μικρού μεγέθους των δύο κύριων μονομερών του πολυμερούς (~0.8nm) η ψηφιακή τους αναπαράσταση έγινε θεωρώντας μία πλεγματική σταθερά μεγέθους 0.4nm. Με αυτή την πλεγματική σταθερά προέκυψε και η δομή του μονομερούς που έχει συνδεδεμένο το μόριο του PAG. Οι διάφορες χημικές ομάδες παρουσιάζονται με διαφορετικό χρώμα και πιο συγκεκριμένα, με μπλε αναπαρίστανται όλες οι ουδέτερες ομάδες, με γκρι όλες οι ομάδες προστασίας και με κόκκινο τα κελιά τα οποία είναι σε θέση να παράγουν οξύ κατά την έκθεση.

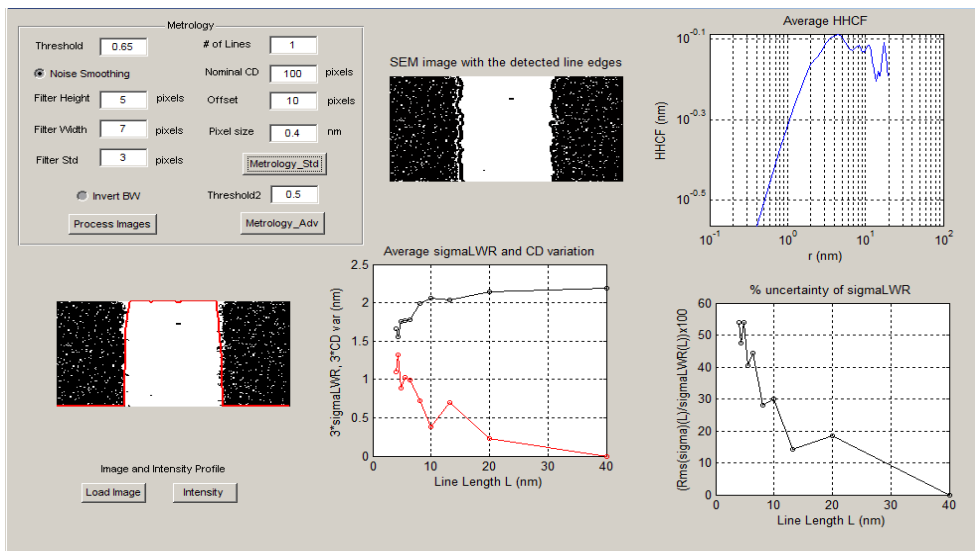


Εικόνα 5.26: Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν από τους Lee et al. (πάνω γραμμή) και η ψηφιακή αναπαράστασή τους για την εισαγωγή τους σε πλέγμα (κάτω γραμμή)

Τα πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν και στις δύο περιπτώσεις είχαν διαστάσεις  $256 \times 256 \times 50 \text{ nm}^3$ , και ο ελεύθερος όγκος ήταν περίπου 10%. Οι αναλογίες των μονομερών/μορίων και στις δύο περιπτώσεις ήταν όμοιες με αυτές που αναφέρονται στο άρθρο (βλ. εικόνα 5.25) και τα μεγέθη των πολυμερικών αλυσίδων προέκυψαν από το μοριακό βάρος και την αναλογία των μονομερών.



Εικόνα 5.27: Η έξοδος του προγράμματος υπολογισμού της τραχύτητας μέσω εικόνων SEM για την περίπτωση του μείγματος πολυμερούς / PAG.



Εικόνα 5.28: Η έξοδος του προγράμματος υπολογισμού της τραχύτητα μέσω εικόνων SEM για την περίπτωση όπου το μόριο του PAG είναι προσδεμένο στην πολυμερική αλυσίδα.

Στην εικόνα 5.27 φαίνεται η έξοδος του προγράμματος υπολογισμού του LER μέσω φωτογραφιών SEM, για την περίπτωση του μείγματος πολυμερούς/PAG. Στην εικόνα 5.28 φαίνεται η έξοδος του ίδιου προγράμματος για την περίπτωση όπου ο PAG είναι συνδεδεμένος πάνω στο πολυμερές. Να σημειώσουμε εδώ ότι ως εικόνες SEM χρησιμοποιήθηκαν τομές των πλεγμάτων της προσομοίωσης, όπου με μαύρο χρώμα αναπαρίστανται τα κατειλημμένα κελιά και με άσπρο χρώμα τα άδεια. Η διάχυση του οξέος και στις δύο περιπτώσεις έγινε με βάση δύο κριτήρια: (α) το τελικό σχέδιο να έχει καθαρές ακμές και (β) η κρίσιμη διάσταση του σχεδίου να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά στην ονομαστική. Και στις δύο περιπτώσεις το σχέδιο ήταν ένα απομονωμένο κενό πλάτους 32nm. Στην περίπτωση της εικόνας 5.27 (μείγμα πολυμερούς/PAG), για την επίτευξη ενός καθαρού κενού απαιτήθηκε διάχυση 8nm, και η τελική τραχύτητα του σχεδίου ήταν περίπου 3nm. Η κρίσιμη διάσταση του σχεδίου ήταν 34nm. Στην περίπτωση της εικόνας

5.28 (PAG συνδεδεμένος στο πολυμερές), απαιτήθηκε διάχυση 4nm, και η τελική τραχύτητα ήταν περίπου 2nm. Η κρίσιμη διάσταση σε αυτή την περίπτωση ήταν 32nm.

Από τα αποτελέσματα αυτά μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η τάση που παρατηρήθηκε πειραματικά, της μικρότερης τραχύτητας στην περίπτωση πρόσδεσης του μορίου του PAG πάνω στο πολυμερές, είναι παρούσα και στην προσομοίωση. Ακριβείς προβλέψεις της τραχύτητας και της κρίσιμης διάστασης απαιτούν βαθμονόμηση του προσομοιωτή όσον αφορά τη δομή των διαφόρων μορίων. Μια πιο ορθή προσέγγιση για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του πειράματος και της προσομοίωσης θα απαιτούσε την χρήση πολυμερικών αλυσίδων με γυροσκοπικές ακτίνες αντίστοιχες των πειραματικών. Αντίθετα, για την λήψη των αποτελεσμάτων των δύο περιπτώσεων, χρησιμοποιήθηκαν αλυσίδες με μοριακά βάρη αντίστοιχα των πειραματικών, πράγμα το οποίο δεν εγγυάται παρόμοιες γυροσκοπικές ακτίνες. Όπως παρατηρήθηκε και στην παράγραφο 5.5.1, η μέση γυροσκοπική ακτίνα των πολυμερικών αλυσίδων παίζει καθοριστικό ρόλο στην τελική τραχύτητα.

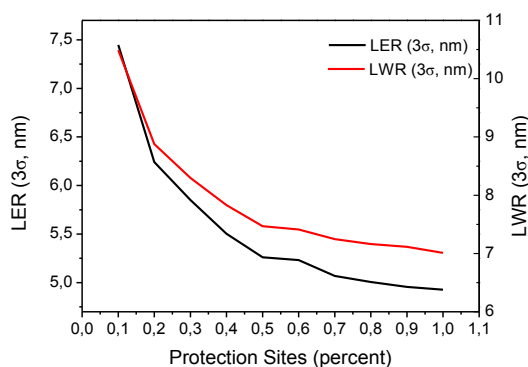
### 5.6.2 Επίδραση της σύστασης ενός συμπολυμερούς

Σε αυτή την παράγραφο θα μελετηθεί η επίδραση της σύστασης ενός συμπολυμερούς στην παραγόμενη πλευρική τραχύτητα και στη μέση κρίσιμη διάσταση. Στην περίπτωση του φωτοευαίσθητου υλικού, είτε αυτό είναι πολυμερές είτε είναι μοριακό υλικό, η μόνη χημική ιδιότητα που μπορούν να έχουν τα κελιά που καταλαμβάνονται από τις αλυσίδες του είναι, εάν το κελί συνεισφέρει στην προστασία του υλικού ή όχι. Για τη μελέτη αυτή θα χρησιμοποιήσουμε ένα συμπολυμερές με σταθερό μήκος πολυμερισμού (π.χ. 20 μονομερή) με ανάλυση 1 κελί ανά μονομερές, με διαφορετικούς λόγους ομάδων προστασίας προς τις ουδέτερες ομάδες.

Στην εικόνα 5.29 παρουσιάζεται η επίδραση της σύστασης γραμμικών συμπολυμερών, σταθερού μήκους πολυμερισμού 20 μονομερών, στην παραγόμενη τραχύτητα και στη διακύμανση της κρίσιμης διάστασης. Στο διάγραμμα αυτό, ο χαρακτηρισμός της σύστασης του μορίου γίνεται μέσω του ποσοστού των ομάδων προστασίας προς τα ολικά μονομερή. Όλα τα πλέγματα είχαν διαστάσεις 256x256x64 κελιά (ανάλυση 1nm / κελί) με ελεύθερο όγκο ~10%. Η έκθεση θεωρήθηκε τέλεια (aerial image contrast = 1) με αποτέλεσμα όλα τα μόρια του φωτοευαίσθητοποιητή εντός της περιοχής έκθεσης να ιονιστούν, παράγοντας ένα μόριο οξέος. Η συγκέντρωση του φωτοευαίσθητοποιητή ήταν 10% και η διάχυση έγινε χρησιμοποιώντας την αναλυτικής σχέση της παραγράφου 4.3.2, για μήκος διάχυσης 10nm. Να σημειώσουμε ότι σε αυτές τις περιπτώσεις τα μόρια του φωτοευαίσθητοποιητή δεν τοποθετήθηκαν στο ίδιο πλέγμα με τις αλυσίδες του πολυμερούς, έτσι ώστε να εξαλειφθεί η επίδραση τους στον ελεύθερο όγκο και στην διάταξη των αλυσίδων. Το κρίσιμο ποσοστό αποπροστασίας των αλυσίδων θεωρήθηκε 20%, δηλαδή τουλάχιστον μία στις πέντε ομάδες προστασίας πρέπει να αποπροστατευθεί έτσι ώστε η αλυσίδα να θεωρηθεί ευδιάλυτη.

Από το διάγραμμα της εικόνας 5.29 παρατηρούμε ότι καθώς το ποσοστό των ομάδων προστασίας στο μόριο μειώνεται, η τελική πλευρική τραχύτητα του σχεδίου, καθώς και η διακύμανση της κρίσιμης διάστασης αυξάνουν. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί εάν λάβουμε υπόψη το σταθερό κρίσιμο ποσοστό ιονισμού (CIF) που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις. Καθώς το πλήθος των ομάδων προστασίας στο μόριο μειώνεται, η επίτευξη ενός κρίσιμου ποσοστού αποπροστασίας μίας αλυσίδας γίνεται πιο δύσκολη, για δεδομένη

διάχυση του οξέος. Αυτό συμβαίνει, διότι καθώς η κατανομή των ομάδων προστασίας στο πλέγμα γίνεται ολοένα και πιο αραιή, ένα μόριο οξέος προκαλεί ολοένα και λιγότερες αντιδράσεις αποπροστασίας. Από την άλλη πλευρά, αν λάβουμε υπόψη ότι καθώς το ποσοστό των ομάδων προστασίας στο μόριο μειώνεται, απαιτούνται λιγότερες αντιδράσεις αποπροστασίας για την επίτευξη του κρίσιμου ποσοστού, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η δομή των αλυσίδων, και πιο συγκεκριμένα η διάταξη των ομάδων προστασίας στο όριο του σχεδίου, παίζουν καθοριστικό ρόλο στην τελική πλευρική τραχύτητα.



Εικόνα 5.29: Εξάρτηση της πλευρικής τραχύτητας και της διακύμανσης της κρίσιμης διάστασης από τη σύσταση γραμμικών συμπολυμερών σταθερού μήκους πολυμερισμού 20 μονομερών. Το CIF σε όλες τις περιπτώσεις ήταν 20%.

Για τον υπολογισμό της πλευρικής τραχύτητας χρησιμοποιήθηκαν οι τρισδιάστατες συντεταγμένες των ακμών του σχεδίου. Σε αντίθεση με τις πειραματικές μεθόδους μέτρησης της τραχύτητας (βλ. κεφάλαιο 4), όπου μετράται είτε το προφίλ του σχεδίου σε κάτοψη (SEM) είτε το πλευρικό τοίχωμα, προσεγγιστικά, με τη βοήθεια μίας ακίδας συγκεκριμένου μεγέθους (AFM), στην προσομοίωση είμαστε σε θέση να μετρήσουμε την ακριβή θέση των ακμών. Κάτι τέτοιο οδηγεί σε πιο ορθά αποτελέσματα, αλλά καθιστά τη σύγκριση μεταξύ πειραματικών αποτελεσμάτων και προσομοίωσης δυσκολότερη.

## 6 Σύνδεση με άλλους προσομοιωτές

Όλα τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, είχαν ένα κοινό μεταξύ τους. Λήφθηκαν θεωρώντας ότι η κατανομή ενέργειας μέσα στο υμένιο ήταν τέλεια, δηλαδή το προφίλ της ενεργειακής εναπόθεσης ήταν ένας τετραγωνικός παλμός με την ίδια ένταση σε όλο το βάθος του υμενίου. Στην πραγματικότητα, κάτι τέτοιο είναι από δύσκολο έως αδύνατο να συμβεί, διότι οι διαθλάσεις του φωτός από το σύστημα προβολής καθώς και η απορρόφησή από το υμένιο και η ανάκλασή του από το υπόστρωμα δεν επιτρέπουν μία τέτοια κατανομή.

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου αυτού, ο προσομοιωτής που παρουσιάστηκε έχει ως βασικό στόχο τη δυνατότητα μοντελοποίησης της δομής του φωτοευαίσθητου υλικού, για την πρόβλεψη της τελικής πλευρικής τραχύτητας του τοιχώματος του σχεδίου που αποτυπώνεται στο υμένιο. Στην παράγραφο 4.3 έγινε αναφορά στη προσομοίωση της έκθεσης, τόσο για συμβατικά υλικά όσο και για υλικά χημικής ενίσχυσης, θεωρώντας δεδομένη την ενεργειακή κατανομή εντός του υμενίου. Δεν περιγράφηκαν τρόποι υπολογισμού των πινάκων ενεργειακής εναπόθεσης, διότι αυτοί οι πίνακες λαμβάνονται από αναλυτικές προσομοιώσεις.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα δούμε τους δύο κύριους προσομοιωτές που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας για την εξαγωγή πινάκων ενεργειακής εναπόθεσης. Ο πρώτος είναι ένα προσομοιωτής e-beam που χρησιμοποιεί τεχνικές Monte Carlo για τον υπολογισμό της κατανομής ενέργειας στο υμένιο και ο δεύτερος είναι ένας εμπορικός προσομοιωτής, ο οποίος χρησιμοποιεί τις αναλυτικές σχέσεις του κεφαλαίου 3 για τον υπολογισμό της ενεργειακής εναπόθεσης.

### 6.1 Προσομοίωση e-beam με τεχνικές Monte Carlo – Μοντελοποίηση πολύπλοκων σχεδίων

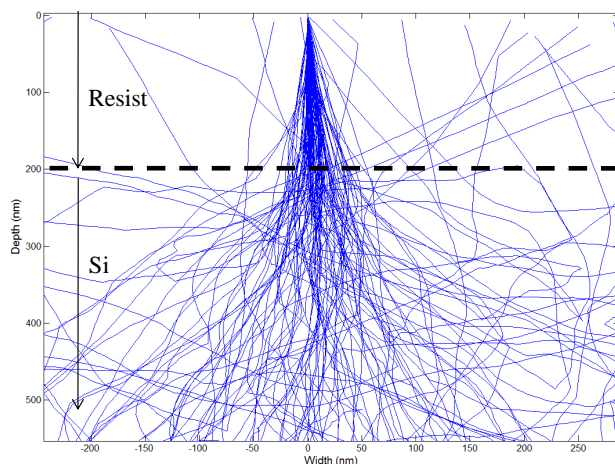
Έχουν προταθεί αρκετές εναλλακτικές τεχνικές λιθογραφίας για τη μαζική παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με κρίσιμη διάσταση μικρότερη των 22nm, όπως nanoimprint lithography (Chou, et al. 1996), λιθογραφία οπτικής συμβολής (interference lithography) (Lasagni A., et al. 2007), κ.α. Μία από αυτές τις τεχνικές είναι η λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης χωρίς μάσκα (Mask-less Electron Beam Lithography, MLEBL). Η λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης χρησιμοποιείται για ερευνητικούς σκοπούς, για την κατασκευή μασκών και τη παραγωγή μικρού αριθμού Ο.Κ. Η χρήση της ίδιας τεχνικής χωρίς την απαίτηση μάσκας αναμένεται να χρησιμοποιηθεί στη μαζική παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων των μελλοντικών τεχνολογικών κόμβων.

Σε μια σειρά από άρθρα (Tsirikas, et al. 2007, Tsirikas, et al. 2007, Tsirikas, et al. 2007) έχει παρουσιαστεί η ενοποίηση ενός προσομοιωτή Monte Carlo ηλεκτρονικής δέσμης με τον στοχαστικό προσομοιωτή που παρουσιάστηκε προηγουμένως, σε μία κοινή πλατφόρμα. Η ενοποίηση των δύο προσομοιωτών συμβαίνει στο στάδιο της έκθεσης, δηλαδή η ενεργειακή εναπόθεση που υπολογίζεται από τον προσομοιωτή ηλεκτρονικής δέσμης χρησιμοποιείται ως είσοδος στον αλγόριθμο μετατροπής των μορίων φωτοευαίσθητοποιητή σε οξύ.

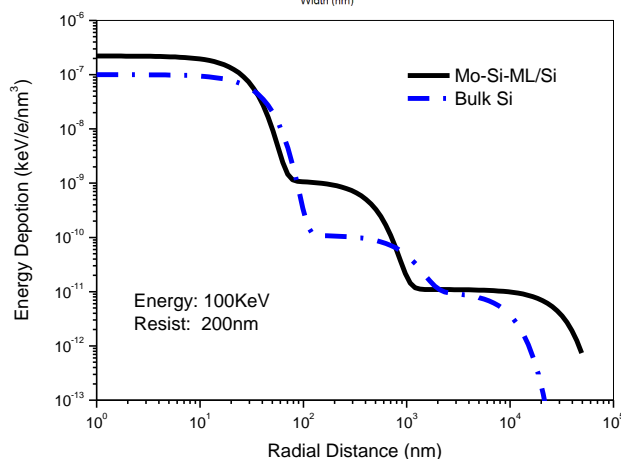


Κατά τη λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης, μία δέσμη ηλεκτρονίων κατευθύνεται πάνω στο φωτοευαίσθητο υλικό με κατάλληλο τρόπο για τη δημιουργία ενός προκαθορισμένου σχεδίου. Η πρόσπτωση της δέσμης των ηλεκτρονίων στο υμένιο του φωτοευαίσθητου υλικού μεταφέρει ενέργεια σε αυτό, με αποτέλεσμα την ενεργοποίηση των μορίων φωτοευαίσθητοποιητή και την παραγωγή οξέος. Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η απουσία μάσκας, πράγμα το οποίο εξαλείφει τα προβλήματα που σχετίζονται με την περίθλαση του φωτός κατά την οπτική λιθογραφία. Το βασικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ο απαιτούμενος χρόνος εγγραφής, ειδικά στις περιπτώσεις πολύπλοκων σχεδίων.

Στην εικόνα 6.1 παρουσιάζεται ένα ποιοτικό παράδειγμα των διαδρομών 1000 ηλεκτρονίων καθώς αυτά προσπίπτουν σε ένα λεπτό υμένιο φωτοευαίσθητου υλικού, πάχους 200nm, το οποίο βρίσκεται επιστρωμένο πάνω σε πυρίτιο. Η εικόνα 6.2 δείχνει τη συνάρτηση ενεργειακής εναπόθεσης (Energy Deposition Function, EDF) για δύο τύπους υποστρωμάτων: a) ένα υπόστρωμα που αποτελείται από πολλαπλά στρώματα μολυβδαινίου / πυριτίου και b) ένα υπόστρωμα πυριτίου. Η στοχαστική προσομοίωση του φωτοευαίσθητου υμενίου είναι σε θέση να αποκαλύψει λεπτομερείς πληροφορίες για την πλευρική τραχύτητα και την κρίσιμη διάσταση στο επίπεδο του υμενίου, για οποιαδήποτε αρχιτεκτονική των αλυσίδων.



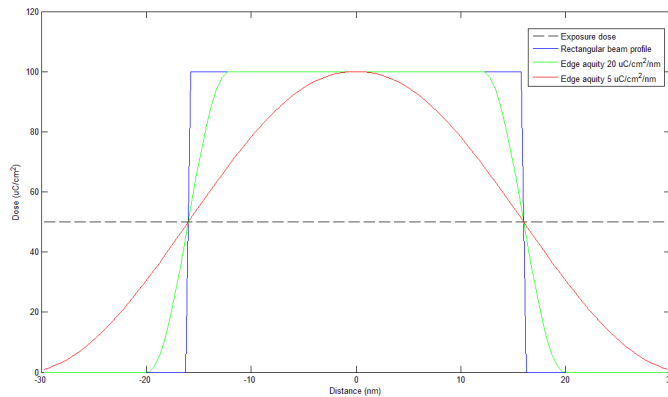
Εικόνα 6.1: Οι διαδρομές που ακολουθήθηκαν από ηλεκτρόνια 100keV, καθώς αυτά προσπίπτουν σε ένα υμένιο φωτοευαίσθητου υλικού πάχους 200nm, το οποίο βρίσκεται επιστρωμένο πάνω σε πυρίτιο.



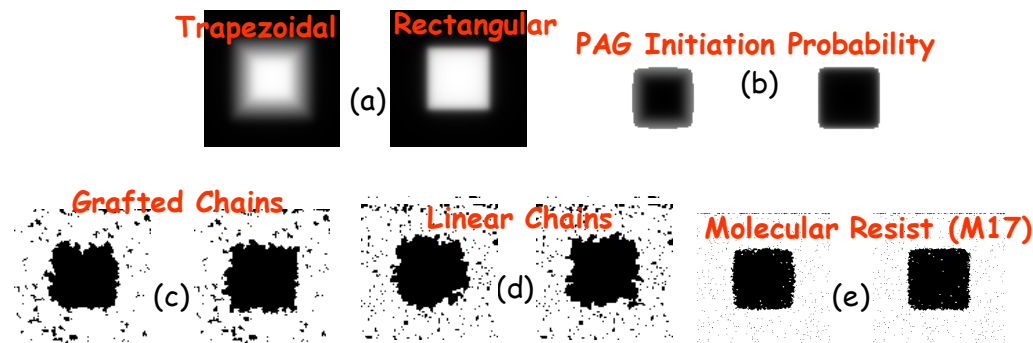
Εικόνα 6.2: Συνάρτηση ενεργειακής εναπόθεσης ηλεκτρονίων σε ένα υμένιο φωτοευαίσθητου υλικού, για τις περιπτώσεις (a) ενός υποστρώματος από πολλαπλά στρώματα Mo/Si και (b) ενός υποστρώματος Si. Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων ήταν 100keV.

Σε μία πρόσφατη εργασία από τους Tsirikikas et al. (Tsirikikas, et al. 2008) μελετήθηκε η επίδραση της οξύτητας του σχήματος της δέσμης (beam edge acuity) στη διακριτική ικανότητα και στην πλευρική τραχύτητα. Σε αυτή την εργασία, ένα ακριβές τρισδιάστατο

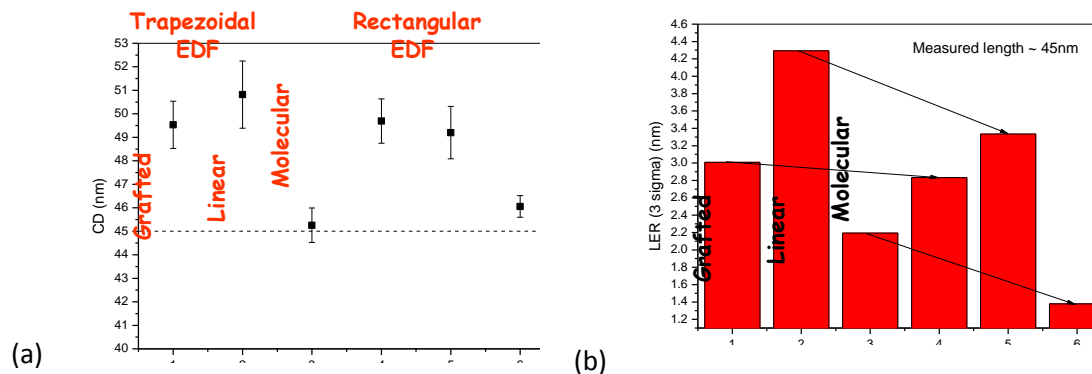
μοντέλο αλληλεπίδρασης της ηλεκτρονικής δέσμης με το φωτοευαίσθητο υλικό συνδυάστηκε με τη στοχαστική μοντελοποίηση της δομής του υμενίου, για τη προσομοίωση της ακμής της ηλεκτρονικής δέσμης. Ο συγκεκριμένος προσομοιωτής ηλεκτρονικής δέσμης είναι σε θέση να διαχειριστεί υποστρώματα με πολλά επίπεδα κάτι το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην περίπτωση της άμεσης εγγραφής.



Εικόνα 6.3: Τα τρία διαφορετικά σχέδια της ηλεκτρονικής δέσμης που χρησιμοποιήθηκαν στο Tsirikas, et al. 2008.



Εικόνα 6.4: (a) Η ενεργειακή επαπόθεση ενός τετραγώνου 45nm, με δύο διαφορετικές δέσμες ηλεκτρονίων. (b) Πιθανότητα ενεργοποίησης των μορίων του PAG βάσει των εικόνων (a). (c),(d),(e) Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή των εικόνων (a) σε πλέγματα με διακλαδισμένες και γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες και μοριακά υλικά.



Εικόνα 6.5: (a) Η μέση κρίσιμη διάσταση του σχεδίου για τις διάφορες περιπτώσεις σχήματος ηλεκτρονικής δέσμης και αρχιτεκτονικής αλυσίδων. Με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζεται η ονομαστική κρίσιμη διάσταση. (b) Τιμές του LER ( $3\sigma$ ) για όλες τις περιπτώσεις του διαγράμματος (a).

Στην εικόνα 6.3 παρουσιάζονται τα τρία διαφορετικά σχέδια της ηλεκτρονικής δέσμης που χρησιμοποιήθηκαν. Η τελική συνάρτηση ενεργειακής επαπόθεσης (EDF) χρησιμοποιείται ως είσοδος στο στοχαστικό προσομοιωτή. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να εξαχθούν πληροφορίες σχετικά με την εξάρτηση της πλευρικής τραχύτητας από τη σχήμα της δέσμης. Στην εικόνα 6.4α παρουσιάζεται ένα τετράγωνο 45nm το οποίο έχει

προσομοιωθεί με δύο διαφορετικές δέσμες, μία τραπεζοειδής (αριστερά) και μία τετραγωνική (δεξιά). Στην εικόνα 6.4b παρουσιάζεται η πιθανότητα ενεργοποίησης των μορίων του φωτοευαίσθητοποιητή όπως αυτή προκύπτει από την ενεργειακή εναπόθεση μετά την εφαρμογή ενός κατωφλίου, και στις υπόλοιπες εικόνες το αποτέλεσμα της αποτύπωσης του σχεδίου σε διάφορους τύπους φωτοευαίσθητων υλικών. Η μέση κρίσιμη διάσταση του σχεδίου, καθώς και η πλευρική τραχύτητα του, φαίνονται στην εικόνα 6.5 ((a) και (b) αντίστοιχα). Από τα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι η αύξηση της οξύτητας του σχεδίου της ηλεκτρονικής δέσμης έχει ως αποτέλεσμα μείωση της τραχύτητας και βελτίωση της κρίσιμης διάστασης.

## 6.2 Ο προσομοιωτής Dr. Litho

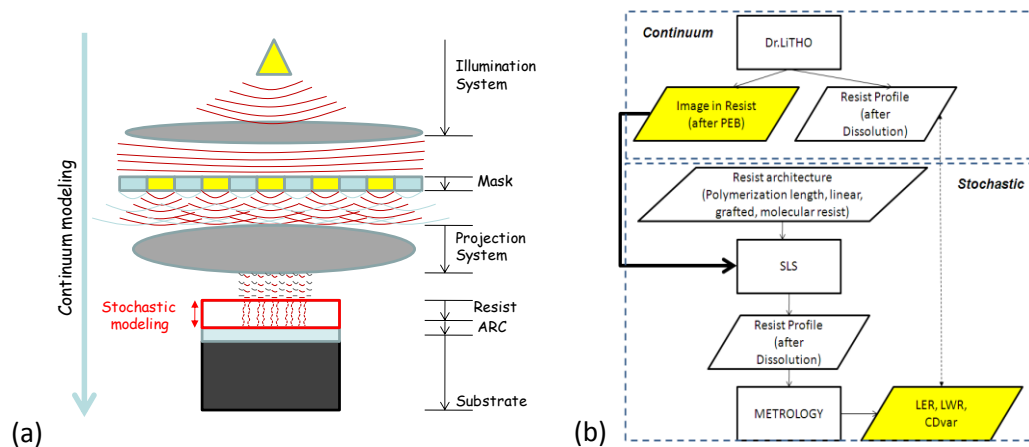
Ο προσομοιωτής Dr Litho είναι ένα ολοκληρωμένο περιβάλλον προσομοίωσης της οπτικής λιθογραφίας που αναπτύχθηκε και συνεχίζει να εξελίσσεται από το Fraunhofer IISB (DrLithoSite). Ο κύριος στόχος του προσομοιωτή αυτού είναι η εφαρμογή του στην έρευνα και την ανάπτυξη νέων τεχνικών για τα διάφορα στάδια της οπτικής λιθογραφίας.

Ο προσομοιωτής περιλαμβάνει μοντέλα και αλγόριθμους για την προσομοίωση, αποτίμηση και βελτιστοποίηση των λιθογραφικών διεργασιών χρησιμοποιώντας πηγές φωτός στο ορατό ή στο βαθύ υπεριώδες. Αυτά τα μοντέλα περιγράφουν προηγμένες τεχνικές έκθεσης με μάσκα, την περίθλαση του φωτός από τη μάσκα, τη δημιουργία του ειδώλου τόσο σε κλασσικά συστήματα προβολής όσο και σε συστήματα προβολής διαμέσου υγρού (immersion projection), την αλληλεπίδραση του φωτός με το φωτοευαίσθητο υλικό και τις διεργασίες θέρμανσης και εμφάνισης. Ο προσομοιωτής είναι χωρισμένος σε υποσυστήματα (modules), καθένα από τα οποία είναι υπεύθυνο για την προσομοίωση μίας διαφορετικής διεργασίας. Έτσι ο χρήστης είναι σε θέση να αντικαταστήσει ένα υποσύστημα με κάποιο άλλο, αλλάζοντας τη ροή της διεργασίας. Τέλος, ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να προγραμματίσει τον προσομοιωτή μέσω της γλώσσας Python, για τη σύνδεση του με άλλους προσομοιωτές.

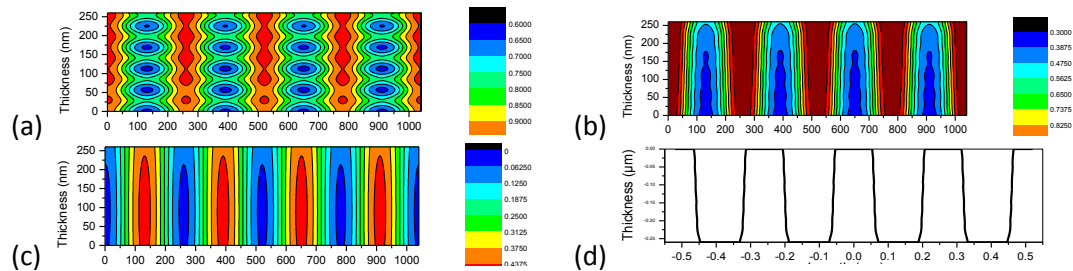
Στην εικόνα 6.6 παρουσιάζεται η διαδικασία σύνδεσης των δύο προσομοιωτών δηλ. του Dr.Litho και του στοχαστικού που αναπτύξαμε. Η εικόνα 6.6a παρουσιάζει σχηματικά τα συστατικά της προσομοίωσης, και η εικόνα 6.6b παρουσιάζει τη σύνδεση αυτή σε μορφή διαγράμματος ροής. Όπως φαίνεται από την εικόνα 6.6, η προσομοίωση του συστήματος έκθεσης γίνεται μέσω του προσομοιωτή Dr Litho. Από αυτή την προσομοίωση λαμβάνουμε την ενεργειακή εναπόθεση μέσα στο υμένιο, σε μορφή εικόνας, κατάλληλη για την είσοδο στον αλγόριθμο έκθεσης του στοχαστικού προσομοιωτή. Η μοντελοποίηση του φωτοευαίσθητου υλικού, η προσομοίωση της αποπροστασίας του υμενίου καθώς και η εμφάνιση πραγματοποιούνται από τη στοχαστική προσομοίωση. Έτσι έχουμε τη δυνατότητα λήψης λεπτομερών ακμών του σχεδίου που αποτυπώνεται στο υμένιο, και ως εκ τούτου τη δυνατότητα υπολογισμού της παραγόμενης τραχύτητας και της μέσης κρίσιμης διάστασης.

Στην εικόνα 6.7 παρουσιάζονται τα στάδια μίας προσομοίωσης μέσω του προσομοιωτή Dr Litho. Η εικόνα 6.7a δείχνει την τοπική συγκέντρωση του οξέος που παράχθηκε μετά την έκθεση, για ένα παράδειγμα ενός υμενίου φωτοευαίσθητου υλικού πάχους 260nm. Στην εικόνα 6.7b φαίνεται η αντίστοιχη συγκέντρωση του αναστολέα του οξέος και στην εικόνα

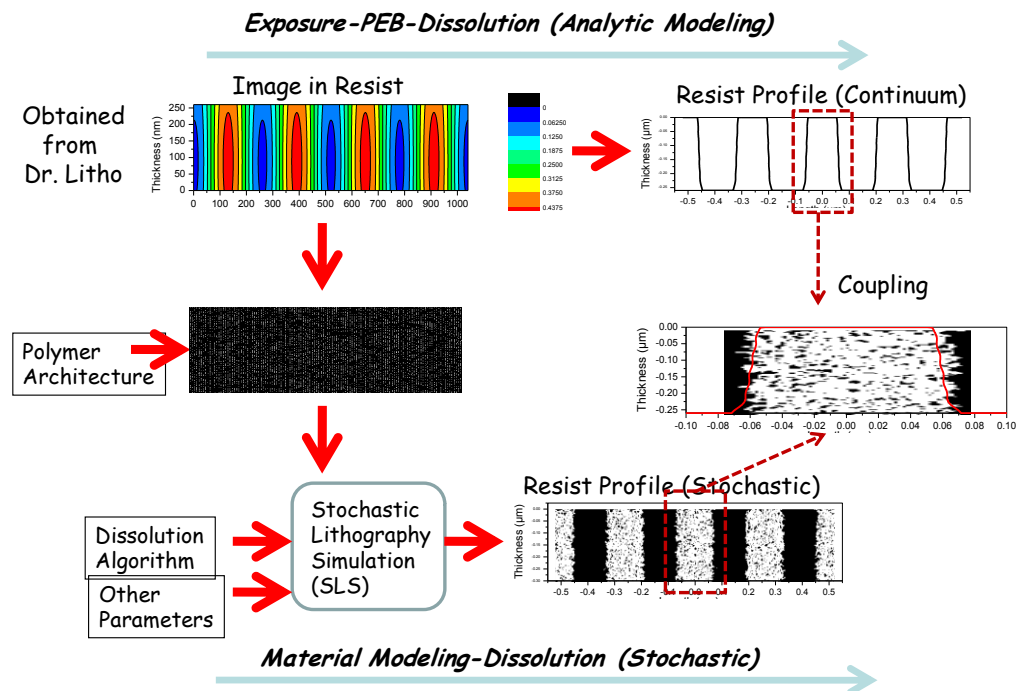
6.7c η τοπική συγκέντρωση των ομάδων προστασίας που έχουν αποπροστατευθεί μέσα στο υμένιο μετά την προσομοίωση του PEB. Τέλος στην εικόνα 6.7d παρουσιάζονται οι προβλεπόμενες ακμές του σχεδίου από την προσομοίωση αυτή.



Εικόνα 6.6: (a) Σχηματική αναπαράσταση της σύνδεσης του προσομοιωτή Dr. Litho με τη στοχαστική προσομοίωση και (b) η μέθοδος διασύνδεσης με τη μορφή διαγράμματος ροής.



Εικόνα 6.7: Τα στάδια μίας προσομοίωσης μέσω του Dr. Litho (a) Η τοπική συγκέντρωση του οξέος (b) Η τοπική συγκέντρωση του αναστολέα του οξέος, (c) η τελική κατανομή των αποπροστατευμένων ομάδων προστασίας μέσα στο φωτοευαίσθητο υλικό και (d) οι προβλεπόμενες ακμές του αποτυπωμένου σχεδίου.



Εικόνα 6.8: Σύγκριση μεταξύ των ακμών του σχεδίου που προβλέπονται από τον προσομοιωτή Dr. Litho και από τη στοχαστική προσομοίωση. Χρησιμοποιώντας την εικόνα κατανομής των ομάδων προστασίας μέσα στο υμένιο ως είσοδο στη στοχαστική προσομοίωση είμαστε σε θέση να προβλέψουμε το τελικό σχέδιο στο

φωτοευαίσθητο υλικό με μεγαλύτερη ακρίβεια.

Από τις Εικόνες 6.7 είμαστε σε θέση να χρησιμοποιήσουμε είτε τις (a) και (b) ως είσοδο στον αλγόριθμο διάχυσης του οξέος είτε απ' ευθείας την εικόνα (c) για ως είσοδο στον αλγόριθμο εμφάνισης. Για το παράδειγμα της εικόνας 6.8 χρησιμοποιήθηκε η εικόνα 6.7c με την κατανομή των ομάδων προστασίας μέσα στο πλέγμα. Από την εικόνα 6.8 φαίνεται ότι η στοχαστική προσομοίωση είναι σε θέση να προβλέψει με ακρίβεια την κρίσιμη διάσταση του αποτυπωμένου σχεδίου, και επιπρόσθετα δίνει πληροφορίες για την παραγόμενη τραχύτητα. Έτσι είμαστε σε θέση να ποσοτικοποιήσουμε την επίδραση των παραμέτρων της έκθεσης στην τελική πλευρική τραχύτητα και στην κρίσιμη διάσταση.

## 7 Πειραματική μελέτη της εμφάνισης φωτοευαίσθητων υλικών λιθογραφίας

Παράλληλα με τη θεωρητική μελέτη και την προσομοίωση των βημάτων της λιθογραφίας αναπτύχθηκε και ολοκληρωμένη πειραματική μεθοδολογία για το χαρακτηρισμό της εμφάνισης φωτοευαίσθητων υμενίων. Η μελέτη επικεντρώθηκε κυρίως στην επίδραση των συνθηκών προετοιμασίας και κατεργασίας των υμενίων στο ρυθμό διάλυσης. Οι παράμετροι αυτές περιλαμβάνουν τις συνθήκες θέρμανσης πριν και μετά την έκθεση, τη δόση έκθεσης καθώς και τον τύπο και τη συγκέντρωση του φωτοευαίσθητοποιητή στο διάλυμα της ρητίνης.

Για τη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε μία πειραματική διάταξη (Drygiannakis, et al. 2008) για τη λήψη δεδομένων σχετικών με τις ιδιότητες του υμενίου του φωτοευαίσθητου υλικού που εμφανίζεται. Η επεξεργασία των δεδομένων αυτών έγινε με τη χρήση ενός λογισμικού που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας λαμβάνεται το πάχος του υμενίου με το χρόνο καθώς και οι οπτικές του ιδιότητες (δείκτης διάθλασης).

Στις επόμενες παραγράφους, αρχικά θα γίνει μία σύντομη εισαγωγή στην οπτική των λεπτών υμενίων, πάνω στην οποία βασίζεται η πειραματική διάταξη. Έπειτα θα περιγραφεί η ίδια η διάταξη και η μέθοδος επεξεργασίας των λαμβανομένων πειραματικών δεδομένων. Τέλος θα παρουσιαστούν αποτελέσματα από τη μελέτη διαφόρων ρητινών.

### 7.1 Οπτική των λεπτών υμενίων

#### 7.1.1 Συμβολισμός

Ο συμβολισμός που θα χρησιμοποιηθεί σε αυτό το κεφάλαιο για την περιγραφή των διανυσμάτων των διαφόρων κυμάτων είναι μια τροποποιημένη μορφή του συμβολισμού που χρησιμοποιήθηκε από τον Abeles (Abeles 1948). Όσον αφορά το χαρακτηρισμό της διεύθυνσης διάδοσης του κύματος, είναι αρκετό το σύμβολο να δείχνει εάν το κύμα ταξιδεύει κατά τη θετική ή την αρνητική φορά σε σχέση με μία προκαθορισμένη διεύθυνση (συνήθως το κάθετο διάνυσμα στο υμένιο ή σε μία στοίβα υμενίων). Ο εκθέτης + ή - χρησιμοποιείται για αυτό το σκοπό. Για τον προσδιορισμό του επιπέδου πόλωσης αρκεί να καθορίσουμε αν το διάνυσμα είναι κάθετο ή παράλληλο στο επίπεδο πρόσπτωσης. Για την περιγραφή προβλημάτων που περιλαμβάνουν πόλωση του φωτός σε ένα επίπεδο με αυθαίρετη διεύθυνση σε σχέση με το επίπεδο πρόσπτωσης, αναλύουμε το διάνυσμα του κύματος σε συνιστώσες κάθετες και παράλληλες στο επίπεδο πρόσπτωσης. Στην περίπτωση ενός συστήματος με πολλαπλά στρώματα είναι βολικό να καθορίζουμε και τον αριθμό του υμενίου στη στοίβα. Έτσι, για την περιγραφή του πλάτους του ηλεκτρικού διανύσματος ενός κύματος, το οποίο ταξιδεύει κατά τη θετική διεύθυνση, μέσα στο υμένιο  $n$  του συστήματος, και το οποίο είναι πολωμένο με το ηλεκτρικό διάνυσμα το οποίο είναι παράλληλο στο επίπεδο πρόσπτωσης, χρησιμοποιούμε το σύμβολο  $E_{np}^+$ . Με  $E_{ns}^+$  συμβολίζεται η συνιστώσα του ηλεκτρικού διανύσματος η οποία είναι κάθετη στο επίπεδο πρόσπτωσης.

Στην περίπτωση της κάθετης πρόσπτωσης πάνω σε ένα ιστροπικό μέσο δεν είναι αναγκαίο να δείχνουμε τη διεύθυνση της πόλωσης, και για αυτό συμβολίζουμε το ηλεκτρικό δάνυσμα ενός θετικά κινούμενου κύματος στο υμένιο  $n$  με  $E_n^+$  και αυτό του αρνητικά κινούμενου κύματος με  $E_n^-$ . Για τα αντίστοιχα μαγνητικά διανύσματα χρησιμοποιούμε τον συμβολισμό  $H_n^+$  και  $H_n^-$ . Η χρήση των συντελεστών Fresnel κατά την περιγραφή εκφράσεων για το ανακλώμενο και εκπεμπόμενο φως επιτρέπει την χρήση αυτού του απλού συμβολισμού ακόμα και στις περιπτώσεις μη κάθετης πρόσπτωσης.

Οι εξισώσεις της διάδοσης του φωτός σε ένα διάφανές μέσο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή της διάδοσης σε ένα απορροφητικό μέσο εάν ο δείκτης διάθλασης  $n$  αντικατασταθεί από ένα μιγαδικό, του οποίου το φανταστικό μέρος σχετίζεται με την απορρόφηση ενέργειας από το μέσο. Για ένα επίπεδο κύμα το οποίο εισέρχεται σε ένα ιστροπικό, απορροφητικό μέσο, τα επίπεδα με ίση φάση του κύματος στο μέσο είναι κάθετα στη διεύθυνση πρόσπτωσης. Η μείωση του πλάτους του κύματος στο μέσο εξαρτάται από την απόσταση που διένυσε μέσα σε αυτό, και για αυτό το λόγο οι θέσεις των σημείων με ίσο πλάτος θα είναι επίπεδα παράλληλα στην επιφάνεια διαχωρισμού (surface of separation). Μόνο στην περίπτωση της κάθετης πρόσπτωσης τα επίπεδα ίσης φάσης είναι παράλληλα στα επίπεδα ίσου πλάτους.

Έτσι, αν θεωρήσουμε ένα κύμα με κυκλική συχνότητα  $\omega$  το οποίο ταξιδεύει κατά τη διεύθυνση  $(\lambda, \mu, \nu)$  σε ένα διάφανο μέσο με δείκτη διάθλασης  $n$ , το ηλεκτρικό δάνυσμα μπορεί να γραφτεί:

$$E = E_0 \exp\left(i\omega\left\{t - \frac{n(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c}\right\}\right) \quad 7.1$$

όπου  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό.

Η αντίστοιχη έκφραση σε ένα απορροφητικό μέσο γίνεται:

$$E = E_0 \exp\left(i\omega\left\{t - \frac{a(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c} + \frac{i\beta(\lambda' x + \mu' y + \nu' z)}{c}\right\}\right) \quad 7.2$$

όπου  $(\lambda', \mu', \nu')$  είναι η διεύθυνση μέγιστης απόσβεσης, π.χ. η διεύθυνση του κάθετου διανύσματος στα επίπεδα ίσου πλάτους.

Για την περίπτωση κάθετης πρόσπτωσης, η έκφραση για το κύμα μπορεί να γραφτεί:

$$E = E_0 \exp\left(i\omega\left\{t - \frac{(n - ik)(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c}\right\}\right) \quad 7.3$$

αφού, σε αυτή την περίπτωση, η διεύθυνση μέγιστης απόσβεσης συμπίπτει με τη διεύθυνση διάδοσης.

Στην εξίσωση 7.3, το  $n$  είναι ο λόγος της ταχύτητας του κύματος στο κενό προς την ταχύτητά του στο μέσο. Το  $k$  αντιπροσωπεύει την απορρόφηση ενέργειας: η εξασθένιση του πλάτους του κύματος για μία διαδρομή ενός μήκους κύματος στο κενό στο μέσο είναι  $\exp(-2\pi k)$ . Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτό ισχύει μόνο στην περίπτωση ενός κύματος του οποίου τα επίπεδα ίσης φάσης είναι παράλληλα στα επίπεδα ίσου πλάτους. Στην εξίσωση

7.2 οι τιμές των  $\alpha$  και  $\beta$  εξαρτώνται από τη διεύθυνση διάδοσης στο μέσο και άρα από τη γωνία πρόσπτωσης. Εάν η γωνία πρόσπτωσης είναι  $\theta$  και η γωνία μεταξύ των επιπέδων σταθερής φάσης και των επιπέδων σταθερού πλάτους είναι  $\phi$ , τότε από την εξίσωση κύματος, προκύπτει:

$$\alpha^2 - \beta^2 = n^2 - k^2 \quad 7.4$$

$$\alpha\beta \cos \phi = nk \quad 7.5$$

$$\sin \theta = \alpha \sin \phi \quad 7.6$$

Το γεγονός ότι η εξίσωση διάδοσης ενός κύματος το οποίο εισέρχεται σε ένα απορροφητικό μέσο κάθετα, μπορεί να περιγραφεί από την ίδια εξίσωση για ένα διαφανές μέσο, αντικαθιστώντας τον πραγματικό δείκτη διάθλασης με ένα μιγαδικό, έδωσε στη μορφή  $n - ik$  το όνομα *μιγαδικός δείκτης διάθλασης*. Το όνομα αυτό είναι ατυχές για δύο λόγους. (1) Ο δείκτης διάθλασης επίσημα ορίζεται ως ο λόγος δύο ταχυτήτων και για αυτό πρέπει να είναι πραγματικός αριθμός και (2) το πραγματικό μέρος του μιγαδικού δείκτη διάθλασης δεν περιέχει τη σχέση των γωνιών πρόσπτωσης και διάθλασης η οποία προκύπτει από την τιμή του  $n$  για ένα διαφανές μέσο. Η σχέση μεταξύ  $\theta$ ,  $\phi$  και  $n$  μπορεί να εξαχθεί από τις εξισώσεις 7.4 έως 7.6 αλλά είναι πολύ πιο πολύπλοκη από το νόμο του Snell.

### 7.1.2 Ανάκλαση και εκπομπή του φωτός στην επιφάνεια ενός διαφανούς μέσου

Το πρόβλημα του προσδιορισμού του φωτός που ανακλάται και διαθλάται σε μία διεπιφάνεια που χωρίζει δύο μέσα, επιλύεται εφαρμόζοντας οριακές συνθήκες στις λύσεις των εξισώσεων Maxwell. Οι οριακές συνθήκες απαιτούν οι εφαπτομενικές συνιστώσες του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου να είναι συνεχής στο όριο. Στο παρόν κεφάλαιο λαμβάνουμε υπόψη μας μόνο λύσεις οι οποίες έχουν ημιτονοειδή μορφή. Λύσεις για άλλους τύπους κυμάτων, μπορούμε γενικότερα να τις διαχειριστούμε με τη βοήθεια του θεωρήματος Fourier.

Θεωρούμε ένα επίπεδο κύμα το οποίο προσπίπτει στην επιφάνεια  $z = 0$ , με το επίπεδο πρόσπτωσης να είναι το  $xOz$ , με γωνία πρόσπτωσης  $\phi_0$  και γωνία διάθλασης  $\phi_1$ . Υποθέτουμε ότι η επιφάνεια είναι άπειρη στις δύο διαστάσεις έτσι ώστε να είναι σε θέση να υποστηρίξει το αναγκαστικά άπειρο προσπίπτων κύμα συγκεκριμένης συχνότητας. (Από πρακτικής σκοπιάς αυτός ο περιορισμός δεν είναι σημαντικός αφού τα σφάλματα που λαμβάνονται για τη μικρότερη πειραματικά παραγόμενη ακτίνα είναι ελάχιστα.)

Το σύστημα συντεταγμένων φαίνεται στην εικόνα 7.1. Σε συμφωνία με τον συμβολισμό που ορίσαμε στην παράγραφο 7.1.1, συμβολίζουμε τα πλάτη των ηλεκτρικών διανυσμάτων του κύματος το οποίο φτάνει στην επιφάνεια με  $E_{0p}^+$  και  $E_{0s}^+$  για τις δύο συνιστώσες. Το ανακλώμενο κύμα συμβολίζεται με  $E_{0p}^-$ ,  $E_{0s}^-$  και το εκπεμπόμενο κύμα με  $E_{1p}^+$ ,  $E_{1s}^+$ . Οι παράγοντες φάσης για το προσπίπτων και το ανακλώμενο κύμα είναι της μορφής:



$$\exp i \left( \omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \phi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \cos \phi_0}{\lambda} \right) \quad (\text{προσπίπτων})$$

$$\exp i \left( \omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \phi_0}{\lambda} + \frac{2\pi n_0 z \cos \phi_0}{\lambda} \right) \quad (\text{ανακλώμενο})$$

ενώ για το εκπεμπόμενο κύμα είναι:

$$\exp i \left( \omega t - \frac{2\pi n_1 x \sin \phi_1}{\lambda} - \frac{2\pi n_1 z \cos \phi_1}{\lambda} \right)$$

όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος στο κενό.

Στο όριο, το οποίο θεωρούμε στο  $z = 0$ , οι ολικές συνιστώσες των ηλεκτρικών και μαγνητικών διανυσμάτων, στις διευθύνσεις  $x$  και  $y$ , για το πρώτο μέσο είναι:

$$\left. \begin{aligned} E_{0x} &= (E_{0p}^+ + E_{0p}^-) \cos \phi_0 \\ E_{0y} &= E_{0s}^+ + E_{0s}^- \\ H_{0x} &= n_0 (-E_{0s}^+ + E_{0s}^-) \cos \phi_0 \\ H_{0y} &= n_0 (E_{0p}^+ - E_{0p}^-) \end{aligned} \right\} \quad 7.7$$

και για το δεύτερο:

$$\left. \begin{aligned} E_{1x} &= E_{1p}^+ \cos \phi_1 \\ E_{1y} &= E_{1s}^+ \\ H_{1x} &= -n_1 E_{1s}^+ \cos \phi_1 \\ H_{1y} &= n_1 E_{1p}^+ \end{aligned} \right\} \quad 7.8$$

Εφαρμόζοντας τις οριακές συνθήκες, λαμβάνουμε εξισώσεις οι οποίες μπορούν να επιλυθούν ως προς τα πλάτη του εκπεμπόμενου και του ανακλώμενου διανύσματος, χρησιμοποιώντας όρους του προσπίπτοντος διανύσματος:

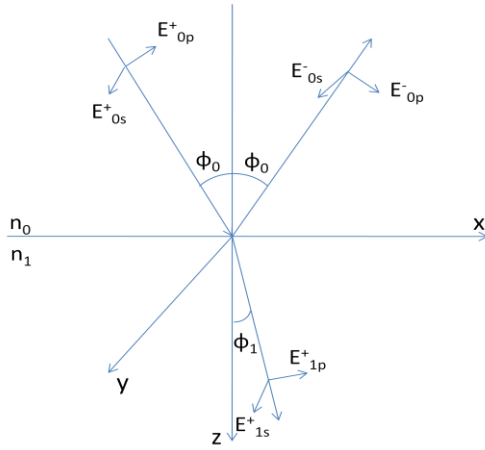
$$\frac{E_{0p}^-}{E_{0p}^+} = \frac{n_0 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_0} = r_{1p} \quad 7.9$$

$$\frac{E_{1p}^+}{E_{0p}^+} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_0} = t_{1p} \quad 7.10$$

$$\frac{E_{0s}^-}{E_{0s}^+} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} = r_{1s} \quad 7.11$$

$$\frac{E_{1s}^+}{E_{0s}^+} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} = t_{1s} \quad 7.12$$

Τα  $r_{1p}$  και  $r_{1s}$  είναι γνωστά ως συντελεστές ανάκλασης του Fresnel και τα  $t_{1p}$ ,  $t_{1s}$  ως συντελεστές εκπομπής του Fresnel. Αργότερα θα δούμε πως οι λύσεις για την περίπτωση των πολλαπλών στρωμάτων μπορούν εύκολα να εκφραστούν μέσω αυτών των όρων.



Εικόνα 7.1: Πρόσπτωση ενός επίπεδου κύματος στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο ιστροπικών μέσων

Οι ανακλάσεις (που ορίζονται ως οι λόγοι των ανακλώμενων προς τις προσπίπτουσες ενέργειες) δίνονται από τις σχέσεις:

$$\mathbf{R}_p = \frac{(E_{0p}^-)^2}{(E_{0p}^+)^2} = r_{1p}^2 \quad 7.13$$

$$\mathbf{R}_s = \frac{(E_{0s}^-)^2}{(E_{0s}^+)^2} = r_{1s}^2 \quad 7.14$$

και οι εκπομπές από τις σχέσεις:

$$\mathbf{T}_p = \frac{n_1 (E_{1p}^+)^2}{n_0 (E_{0p}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1p}^2 \quad 7.15$$

$$\mathbf{T}_s = \frac{n_1 (E_{1s}^+)^2}{n_0 (E_{0s}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1s}^2 \quad 7.16$$

Για την περίπτωση κάθετης πρόσπτωσης σε ένα ιστροπικό μέσο, οι συντελεστές ανάκλασης και εκπομπής, εκφρασμένοι μέσω των δεικτών διάθλασης, γίνονται:

$$\mathbf{R}_p = \mathbf{R}_s = \left( \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad 7.17$$

$$\mathbf{T}_p = \mathbf{T}_s = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)^2} \quad 7.18$$

Να σημειώσουμε εδώ ότι μέσω του νόμου του Snell οι συντελεστές του Fresnel μπορούν να γραφτούν ως εξής:

$$r_{1p} = \frac{\tan(\phi_1 - \phi_0)}{\tan(\phi_1 + \phi_0)} \quad 7.19$$

$$t_{1p} = \frac{2 \sin \phi_1 \cos \phi_0}{\sin(\phi_1 + \phi_0) \cos(\phi_1 - \phi_0)} \quad 7.20$$

$$r_{1s} = \frac{\sin(\phi_1 - \phi_0)}{\sin(\phi_1 + \phi_0)} \quad 7.21$$

$$t_{1s} = \frac{2 \sin \phi_1 \cos \phi_0}{\sin(\phi_1 + \phi_0)} \quad 7.22$$

Παρόλο που οι παραπάνω εξισώσεις είναι χρήσιμες όταν αντιμετωπίζουμε προβλήματα ανάκλασης και εκπομπής σε μία μόνο επιφάνεια, δεν είναι πολύ εύχρηστες σε προβλήματα με πολλαπλά στρώματα.

### 7.1.3 Ανάκλαση στην επιφάνεια ενός απορροφητικού μέσου

Οι εξισώσεις διάδοσης σε ένα διαφανές μέσο μπορούν, όπως αναφέρθηκε προηγουμένα, να χρησιμοποιηθούν και για την περίπτωση ενός απορροφητικού μέσου εάν αντικαταστήσουμε τον πραγματικό δείκτη διάθλασης με ένα μιγαδικό όρο. Έτσι, οι σχέσεις για τους συντελεστές Fresnel (εξισώσεις 7.9 – 7.12) γίνονται μιγαδικές και πιο πολύπλοκες. Αντικαθιστώντας το  $n_1$  με  $\mathbf{n}_1 = n_1 - ik_1$  προκύπτει:

$$\sin \phi_1 = \frac{n_0 \sin \phi_0}{n_1 - ik_1} \quad 7.23$$

έτσι ώστε η  $\phi_1$  να είναι μιγαδικός, και για αυτό το λόγο δεν αντιπροσωπεύει τη γωνία διάθλασης, εκτός από την ειδική περίπτωση όπου  $\phi_0 = \phi_1 = 0$ . Για αυτή την περίπτωση μόνο, οι συντελεστές ανάκλασης του Fresnel (οι οποίοι είναι οι ίδιοι και για τις δύο συνιστώσες της πόλωσης) μπορούν να προκύψουν εύκολα:

$$r_{1p} = r_{1s} = \frac{n_0 - n_1 + ik_1}{n_0 + n_1 - ik_1} \quad 7.24$$

από την οποία προκύπτει η ανάκλαση της επιφάνειας:

$$\mathbf{R}_p = \mathbf{R}_s = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 - k_1^2} \quad 7.25$$

Για διαφορετική γωνία πρόσπτωσης συνήθως χρησιμοποιούνται προσεγγίσεις για τον υπολογισμό της ανάκλασης διότι οι ακριβείς εκφράσεις είναι αρκετά πολύπλοκες (Born 1965). Για πολλά απορροφητικά υλικά, και ειδικότερα μέταλλα στην ορατή περιοχή, ισχύει  $n^2 + k^2 \gg 1$ . Με αυτή την προσέγγιση οι ανακλάσεις γίνονται:

$$\mathbf{R}_p = \frac{(n^2 + k^2) \cos^2 \phi_0 - 2n \cos \phi_0 + 1}{(n^2 + k^2) \cos^2 \phi_0 + 2n \cos \phi_0 + 1} \quad 7.26$$

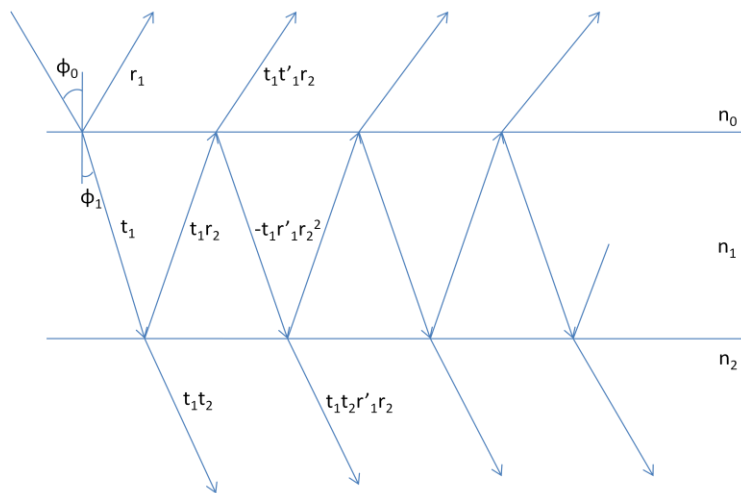
$$\mathbf{R}_p = \frac{(n^2 + k^2) - 2n \cos \phi_0 + \cos^2 \phi_0}{(n^2 + k^2) + 2n \cos \phi_0 + \cos^2 \phi_0} \quad 7.27$$

Οι συντελεστές Fresnel για την εκπομπή δεν έχουν άμεση σημασία για ένα κύμα που εισέρχεται σε ένα απορροφητικό μέσο, διότι η εξασθένηση του κύματος εξαρτάται από την απόσταση που διανύθηκε μέσα στο μέσο.

#### 7.1.4 Ανάκλαση και εκπομπή του φωτός από ένα υμένιο

Μπορούμε τώρα να εφαρμόσουμε τα αποτελέσματα της παραγράφου 7.1.3 για τον καθορισμό των συντελεστών ανάκλασης και εκπομπής ενός μη απορροφητικού υμενίου, το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο ημιάπειρα μη απορροφητικά υμένια. Για αυτό το λόγο θα θεωρήσουμε μία ακτίνα η οποία προσπίπτει στο υμένιο, και η οποία διαχωρίζεται σε δύο μέρη, ένα ανακλώμενο και ένα εκπεμπόμενο. Ένας τέτοιος διαχωρισμός συμβαίνει κάθε φορά που η ακτίνα προσπίπτει σε μία διεπιφάνεια, έτσι ώστε οι ανακλώμενες και εκπεμπόμενες ακτίνες να προκύπτουν προσθέτοντας όλα τα ανακλώμενα και εκπεμπόμενα στοιχεία. Για την περίπτωση του ενός στρώματος μόνο, αυτό το άθροισμα μπορεί να υπολογιστεί εύκολα. Τα αποτελέσματα μπορούν να εκφραστούν σε όρους συντελεστών Fresnel.

Ας υποθέσουμε ότι μία παράλληλη ακτίνα φωτός μοναδιαίου πλάτους και μήκους κύματος  $\lambda$  προσπίπτει σε ένα επίπεδο, ομογενές και ισοτροπικό υμένιο με πάχος  $d$  και δείκτη διάθλασης  $n_1$ , το οποίο βρίσκεται πάνω σε υπόστρωμα με δείκτη διάθλασης  $n_2$  (βλ. εικόνα 7.2). Ο δείκτης διάθλασης του πρώτου μέσου είναι  $n_0$  και η γωνία πρόσπτωσης  $\phi_0$ .



Εικόνα 7.2: Ανακλάσεις και διαθλάσεις μία ακτίνας φωτός, όταν αυτή προσπίπτει σε ένα υμένιο το οποίο βρίσκεται μεταξύ δύο ημιάπειρων υμενίων.

Μπορούμε να γράψουμε τα πλάτη των διαδοχικά ανακλώμενων και εκπεμπόμενων ακτινών σε όρους συντελεστών Fresnel, μέσω των εξισώσεων 7.9 – 7.12. Από τον ορισμό αυτών των συντελεστών, είναι φανερό ότι οι τιμές των  $r$  και  $t$  για ένα δεδομένο όριο εξαρτώνται από τη διεύθυνση διάδοσης του φωτός πάνω στο όριο. Έτσι, για κάθετη πρόσπτωση στο όριο μεταξύ δύο μέσων με δείκτες διάθλασης  $n_0$  και  $n_1$ , οι συντελεστές Fresnel για την ανάκλαση φωτός προσπίπτοντος στο  $n_0$  δίνονται από  $(n_0 - n_1) / (n_0 + n_1)$ , ενώ για την αντίθετη κατεύθυνση είναι  $(n_1 - n_0) / (n_1 + n_0)$ . Οι αντίστοιχοι συντελεστές Fresnel για την εκπομπή είναι  $2n_0 / (n_0 + n_1)$  για διάδοση από το  $n_0$  στο  $n_1$  και  $2n_1 / (n_0 + n_1)$  για διάδοση από το  $n_1$  στο  $n_0$ . Να σημειώσουμε ότι αρκετοί ερευνητές δεν λαμβάνουν υπόψη αυτή τη διαφορά, αλλά ορίζουν ένα μόνο συντελεστή εκπομπής, με εκφράσεις ανάλογες αυτών που δοθήκαν προηγουμένα και τον χρησιμοποιούν για τη διάδοση και προς τις δύο

κατευθύνσεις. Με την αντιστάθμιση του σφάλματος από την εφαρμογή της διατήρησης της ενέργειας προκύπτουν τα σωστά αποτελέσματα.

Ας ορίσουμε του συντελεστές Fresnel για τη διάδοση από το  $n_0$  στο  $n_1$  με  $r_1$  και  $t_1$ , όπως δίνονται από τις εξισώσεις 7.9 – 7.12. Οι αντίστοιχοι συντελεστές για τη διάδοση από το  $n_1$  στο  $n_0$  θα είναι οι  $r_1'$  και  $t_1'$ . (Παρόλο που θα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν οι εκθέτες + και – για να υπάρχει συμφωνία με τον συμβολισμό που ορίστηκε στην αρχή του κεφαλαίου, υπάρχουν λόγοι να μη γίνει κάτι τέτοιο. Επειδή πρέπει στις τελικές εκφράσεις του ανακλώμενου και του εκπεμπόμενου πλάτους να υπάρχουν τα σύμβολα  $r_1$  και  $t_1$ , και επειδή εμπλέκονται τα τετράγωνα αυτών των ποσοτήτων, η παράληψη των εκθετών + και – απλοποιεί τα σύμβολα). Οι εκφράσεις που ακολουθούν θα είναι έγκυρες για οποιαδήποτε διεύθυνση πόλωσης αρκεί τα  $r$  και  $t$  να πάρουν τις κατάλληλες τιμές από τις εξισώσεις 7.9 – 7.12. Για αυτό το λόγο οι δείκτες  $p$  και  $s$  θα παραληφθούν. Από τη μορφή των εκφράσεων των συντελεστών ανάκλασης του Fresnel παρατηρούμε ότι το  $r_1'$  είναι ίσο με το  $-r_1$ .

Έτσι, τα πλάτη των διαδοχικών ακτινών που ανακλώνται στο μέσο  $n_0$  δίνονται από τις σχέσεις  $r_1, t_1 t_1' r_2, -t_1 t_1' r_1 r_2^2, t_1 t_1' r_1^2 r_2^3, \dots$  και τα πλάτη των εκπεμπόμενων ακτινών από τις σχέσεις  $t_1 t_2, -t_1 t_2 r_1 r_2, t_1 t_2 r_1^2 r_2^2, \dots$ . Αν ορίσουμε την αλλαγή φάσης της ακτίνας καθώς διανύει το υμένιο ως  $\delta_1$ , έχουμε:

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \phi_1 \quad 7.28$$

Το πλάτος της ανάκλασης δίνεται από τη σχέση:

$$R = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-4i\delta_1} + \dots = r_1 + \frac{t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad 7.29$$

όπου ο χρονικά εξαρτώμενος παράγοντας έχει παραλειφθεί. Για τα μη απορροφητικά μέσα, αυτή η εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί περισσότερο εάν γράψουμε τους συντελεστές εκπομπής του Fresnel με όρους  $r_1, r_2$ . Από τη διατήρηση της ενέργειας (ή από τις εξισώσεις 7.9 – 7.12) έχουμε:

$$t_1 t_1' = 1 - r_1^2 \quad 7.30$$

και η εξίσωση 7.29 γίνεται:

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad 7.31$$

Το πλάτος της εκπομπής δίνεται από τη σχέση:

$$T = t_1 t_2 e^{-i\delta_1} - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-3i\delta_1} + t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 e^{-5i\delta_1} - \dots = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad 7.32$$

Οι εξισώσεις 7.31 και 7.32 ισχύουν για όλες τις περιπτώσεις. Για την περίπτωση μη κάθετης πρόσπτωσης, κάθε μία λαμβάνει δύο διαφορετικές μορφές, αναλόγως της κατάστασης πόλωσης του προσπίπτοντος φωτός. Για πολωμένο φως με το ηλεκτρικό του

διάνυσμα παράλληλο στο επίπεδο πρόσπτωσης, τα πλάτη ανάκλασης και εκπομπής λαμβάνονται με αντικατάσταση των  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $t_1$  και  $t_2$  από εκφράσεις που αντιστοιχούν στις εξισώσεις 7.9 και 7.10. Για πολωμένο φως με το ηλεκτρικό του διάνυσμα κάθετο στο επίπεδο πρόσπτωσης, χρησιμοποιούνται οι συντελεστές Fresnel που δίνονται από τις σχέσεις 7.11 και 7.12.

Εάν το υμένιο είναι απορροφητικό, ή εάν βρίσκεται ανάμεσα σε απορροφητικά υμένια, τότε οι τιμές των  $n_0$ ,  $n_1$  και  $n_2$  αντικαθίστανται από τις αντίστοιχες μιγαδικές εκφράσεις. Ως εκ τούτου, οι συντελεστές Fresnel γίνονται μιγαδικοί και οι τιμές των  $R$  και  $T$  ελαφρώς πιο πολύπλοκες, αλλά παρόλα αυτά είναι δυνατόν να υπολογιστούν αναλυτικά. Να υπενθυμίσουμε ότι αυτές οι εκφράσεις δίνουν τα πλάτη των κυμάτων στα μέσα που περιβάλλουν το υμένιο και ότι οι ενέργειες των αντίστοιχων ακτινών δίνονται από τις σχέσεις:

$$n_0 RR^* = \frac{n_0 (r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_2^2)}{(1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2)} \quad 7.33$$

$$n_2 TT^* = \frac{n_2 t_1^2 t_2^2}{(1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2)} \quad 7.34$$

Λόγω της θεώρησής που κάναμε παραπάνω για το μοναδιαίο πλάτος του κύματος (και όχι τη μοναδιαία ενέργειά του) στο πρώτο μέσο, η ανάκλαση και η εκπομπή (οριζόμενες ως οι λόγοι των ανακλώμενων και των εκπεμπόμενων ενεργειών προς την προσπίπτουσα ενέργεια), δίνονται από τις σχέσεις:

$$\mathbf{R} = \frac{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2} \quad 7.35$$

$$\mathbf{T} = \frac{n_2}{n_0} \frac{t_1^2 t_2^2}{(1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2)} \quad 7.36$$

Οι μορφές των εκφράσεων για τα πλάτη των ανακλώμενων και των εκπεμπόμενων ακτινών στην περίπτωση της κάθετης πρόσπτωσης είναι σχετικά απλές ακόμα και αν εκφραστούν με όρους δεικτών διάθλασης. Από τις εξισώσεις 7.9 – 7.12 παρατηρούμε ότι οι συντελεστές Fresnel ορίζονται ως:

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad t_1 = \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \quad 7.37$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad t_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad 7.38$$

και οι εξισώσεις 7.31 και 7.32 γίνονται:

$$R = \frac{(n_0 - n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 + n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad 7.39$$

$$T = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad 7.40$$

Η ανάκλαση και η εκπομπή δίνονται από τις σχέσεις:

$$\mathbf{R} = \frac{(n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos 2\delta_1}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos 2\delta_1} \quad 7.41$$

$$\mathbf{T} = \frac{8n_0n_1^2n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos 2\delta_1} \quad 7.42$$

Για μη απορροφητικά μέσα, αυτές οι εκφράσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν απ' ευθείας. Εάν το υμένιο ή τα περιβάλλοντα μέσα είναι απορροφητικά, οι τιμές των  $n_0$ ,  $n_1$  και  $n_2$  αντικαθίστανται από τις αντίστοιχες μιγαδικές εκφράσεις της μορφής  $\mathbf{n} = n - ik$ . Οι τελικές εκφράσεις είναι αρκετά πολύπλοκες για να γραφτούν αναλυτικά και για αυτό το λόγο συνήθως επιλύονται σε βήματα.

Επιστρέφοντας στις εξισώσεις 7.31 και 7.32, οι οποίες δίνουν τα πλάτη της ανάκλασης και της εκπομπής σε όρους συντελεστών Fresnel, παρατηρούμε ότι στις περιπτώσεις όπου οι συντελεστές ανάκλασης του Fresnel είναι αρκετά μικροί έτσι ώστε το γινόμενό τους με τη μονάδα να μπορεί να θεωρηθεί ίσο με ένα, οι εκφράσεις απλουστεύονται στις:

$$R = r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1} \quad 7.43$$

$$T = (1 + r_1 + r_2) e^{-i\delta_1} \quad 7.44$$

και οι αντίστοιχες εκφράσεις για την ανάκλαση και την εκπομπή:

$$\mathbf{R} = r_1^2 + 2r_1r_2 \cos 2\delta_1 + r_2^2 \quad 7.45$$

$$\mathbf{T} = \frac{n_2}{n_0} (1 + r_1 + r_2)^2 \quad 7.46$$

### 7.1.5 Επέκταση σε ένα σύστημα πολλαπλών στρωμάτων

(α) Διαφανή στρώματα

Έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι για τον υπολογισμό των συντελεστών ανάκλασης ενός συστήματος πολλαπλών στρωμάτων, βάσει των συντελεστών ανάκλασης ενός στρώματος (βλ. παράγραφο 7.1.4) (Vasicek 1950). Υπάρχουν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις. Και οι δύο βασίζονται στην παρατήρηση ότι ένα υμένιο το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο επιφάνειες κατέχει έναν ενεργό συντελεστή ανάκλασης και συνοδεύεται από μια αλλαγή φάσης, οπότε μπορεί να αντικατασταθεί από μία επιφάνεια με αυτές τις ιδιότητες. Η μέθοδος του Rouard ξεκινάει από το υμένιο που βρίσκεται πάνω από το υπόστρωμα και προχωράει βήμα – βήμα από τα ενδιάμεσα στρώματα έως την κορυφή του συστήματος. Η μέθοδος του Vasicek ξεκινάει από την κορυφή και προχωράει προς τα κάτω έως το υπόστρωμα. Η έκφραση για την ανακλαστικότητα ενός συστήματος πολλαπλών στρωμάτων είναι ελαφρώς πιο εύκολη όταν εφαρμοστεί η μέθοδος του Rouard, όπως αυτή περιγράφεται στα επόμενα.

Ξεκινώντας από ένα σύστημα δύο υμενίων, με συντελεστές Fresnel  $r_1$ ,  $r_2$  και  $r_3$  (για φως το οποίο κινείται από το  $n_0$  στο  $n_2$ ), αρχικά υπολογίζουμε το πλάτος και τη φάση του φωτός

που ανακλάται από το χαμηλότερο υμένιο ( $d_2$ ). Θεωρώντας ως  $\rho_2$  το πραγματικό πλάτος και  $\Delta_2$  τη φάση, έχουμε:

$$\rho_2 e^{i\Delta_2} = \frac{r_2 + r_3 e^{-2i\delta_2}}{1 + r_2 r_3 e^{-2i\delta_2}} \quad 7.47$$

Αυτός είναι ο ενεργός συντελεστής Fresnel για το στρώμα  $n_2$ . Η συγκεκριμένη έκφραση χρησιμοποιείται στην αντίστοιχη έκφραση για το συντελεστή Fresnel όλου του συστήματος, το οποίο τώρα θεωρείται ως ένα υμένιο με πάχος  $d_1$  το οποίο βρίσκεται πάνω σε μία επιφάνεια με συντελεστή Fresnel  $\rho_2 \exp(i\Delta_2)$ . Έτσι έχουμε:

$$\rho_1 e^{i\Delta_1} = \frac{r_1 + \rho_2 e^{i\Delta_2 - 2i\delta_1}}{1 + r_1 \rho_2 e^{i\Delta_2 - 2i\delta_1}} \quad 7.48$$

Με αντικατάσταση της 7.47 στην 7.48 προκύπτει:

$$\rho_1 e^{i\Delta_1} = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1} + r_3 e^{-2i(\delta_1 + \delta_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1} + r_1 r_3 e^{-2i(\delta_1 + \delta_2)} + r_2 r_3 e^{-2i\delta_2}} \quad 7.49$$

Ας εξετάσουμε τώρα ένα σύστημα με  $k$  στρώματα. Το χαμηλότερο στρώμα ( $n_k$ ) έχει έναν ενεργό συντελεστή Fresnel ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$\rho_k e^{i\Delta_k} = \frac{r_k + r_{k+1} e^{-2i\delta_k}}{1 + r_k r_{k+1} e^{-2i\delta_k}} \quad 7.50$$

Το γινόμενο αυτής της έκφρασης με τον συζυγή μιγαδικό του δίνει:

$$\rho_k^2 = \frac{r_k^2 + r_{k+1}^2 + 2r_k r_{k+1} \cos(2\delta_k)}{1 + r_k^2 r_{k+1}^2 + 2r_k r_{k+1} \cos(2\delta_k)} \quad 7.51$$

Εάν γράψουμε το  $\Delta_k$  στη μορφή:

$$\Delta_k = \eta_k - \xi_k \quad 7.52$$

από την 7.50 έχουμε:

$$\left. \begin{aligned} \tan \xi_k &= \frac{r_{k+1} \sin(2\delta_k)}{r_k + r_{k+1} \cos(2\delta_k)} \\ \tan \eta_k &= \frac{r_k r_{k+1} \sin(2\delta_k)}{1 + r_k r_{k+1} \cos(2\delta_k)} \end{aligned} \right\} \quad 7.53$$

έτσι ώστε τα  $\eta_k$  και  $\xi_k$ , και ως εκ τούτου το  $\Delta_k$ , να μπορούν εύκολα να υπολογιστούν από τους συντελεστές Fresnel σε κάθε διεπιφάνεια και από το οπτικό πάχος του υμενίου.

Έπειτα, προστίθεται το  $k - 1$  στρώμα, το οποίο δίνει έναν ενεργό συντελεστή Fresnel:



$$\rho_{k-1} e^{i\Delta_{k-1}} = \frac{r_{k-1} + \rho_k e^{i\Delta_k - 2i\delta_{k-1}}}{1 + r_{k-1} \rho_k e^{i\Delta_k - 2i\delta_k}} \quad 7.54$$

Τα  $\rho_{k-1}$  και  $\Delta_{k-1}$  υπολογίζονται με τον ίδιο τρόπο όπως και τα  $\rho_k$  και  $\Delta_k$ , και η διαδικασία επαναλαμβάνεται επαναληπτικά έως ότου υπολογιστεί ο τελικός συντελεστής  $\rho_1$ , για ολόκληρο το σύστημα. Ο συντελεστής ανάκλασης του συστήματος υπολογίζεται ως  $\rho_1^2$  (αφού το  $\rho_1$  είναι το πραγματικό πλάτος).

(β) Απορροφητικά στρώματα

Οι μορφές των εκφράσεων που δοθήκαν παραπάνω είναι χρήσιμες μόνο στην περίπτωση μη απορροφητικών στρωμάτων, για τα οποία οι συντελεστές Fresnel είναι πραγματικοί αριθμοί. Ένα σύστημα το οποίο περιέχει απορροφητικά στρώματα, και για το οποίο οι δείκτες διάθλασης αντικαθίστανται από μιγαδικές ποσότητες, και ως εκ τούτου οι συντελεστές Fresnel είναι μιγαδικοί, μπορεί να αντιμετωπιστεί με την ακόλουθη μέθοδο. Η γενική περίπτωση της μη κάθετης πρόσπτωσης είναι εξαιρετικά πολύπλοκη και συνήθως αντιμετωπίζεται με τη μέθοδο του Abeles (Abeles 1948). Για την περίπτωση της κάθετης πρόσπτωσης χρησιμοποιούμε την ακόλουθη διαδικασία.

Εάν τα  $k$  και  $k-1$  στρώματα είναι απορροφητικά, με μιγαδικούς δείκτες διάθλασης  $\mathbf{n}_k = n_k - ik_k$  και  $\mathbf{n}_{k-1} = n_{k-1} - ik_{k-1}$ , τότε ο συντελεστής Fresnel, για φως το οποίο ταξιδεύει από το  $k-1$  στο  $k$  στρώμα, δίνεται από τη σχέση:

$$r_k = g_k + ih_k = \frac{\mathbf{n}_{k-1} - \mathbf{n}_k}{\mathbf{n}_{k-1} + \mathbf{n}_k} \quad 7.55$$

όπου

$$g_k = \frac{n_{k-1}^2 - n_k^2 + k_{k-1}^2 - k_k^2}{(n_{k-1} + n_k)^2 + (k_{k-1} + k_k)^2} \quad 7.56$$

$$h_k = \frac{2(n_{k-1}k_k - n_k k_{k-1})}{(n_{k-1} + n_k)^2 + (k_{k-1} + k_k)^2} \quad 7.57$$

Αυτές οι τιμές εισάγονται στην εξίσωση 7.50 μαζί με τη (μιγαδική) τιμή του  $\delta_k$ . Ο εκθετικός όρος γράφεται:

$$\exp(-2i\delta_k) = \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda} k_k d_k\right) \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda} in_k d_k\right) = e^{-a_k} (\cos \theta_k - i \sin \theta_k)$$

Έτσι, λαμβάνουμε:

$$\rho_k^2 = \frac{\{g_k + e^{-a_k} (g_{k+1} \cos \theta_k + h_{k+1} \sin \theta_k)\}^2 + \{h_k + e^{-a_k} (h_{k+1} \cos \theta_k - g_{k+1} \sin \theta_k)\}^2}{\{1 + e^{-a_k} [(g_k g_{k+1} - h_k h_{k+1}) \cos \theta_k + (h_k g_{k+1} + h_{k+1} g_k) \sin \theta_k]\}^2 + \{e^{-a_k} [(h_k g_{k+1} + h_{k+1} g_k) \cos \theta_k - (g_k g_{k+1} - h_k h_{k+1}) \sin \theta_k]\}^2} \quad 7.58$$

Χρησιμοποιώντας πάλι τη σχέση  $\Delta_k = \eta_k - \xi_k$ , λαμβάνουμε τις σχέσεις:

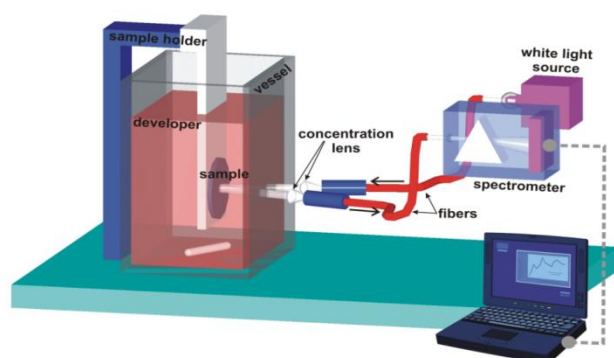
$$\tan \xi_k = \frac{e^{-a_k} [(h_k g_{k+1} + h_{k+1} g_k) \cos \theta_k - (g_k g_{k+1} - h_k h_{k+1}) \sin \theta_k]}{1 + e^{-a_k} [(g_k g_{k+1} - h_k h_{k+1}) \cos \theta_k - (h_k g_{k+1} + h_{k+1} g_k) \sin \theta_k]} \quad 7.59$$

$$\tan \eta_k = \frac{h_k + e^{-a_k} (h_{k+1} \cos \theta_k - g_{k+1} \sin \theta_k)}{g_k + e^{-a_k} (g_{k+1} \cos \theta_k + h_{k+1} \sin \theta_k)} \quad 7.60$$

Οι τιμές αυτές των  $\rho_k$  και  $\Delta_k$  εισάγονται στην εξίσωση 7.54 και η διαδικασία επαναλαμβάνεται όπως προηγούμενα.

Η μορφή των εξισώσεων που προκύπτουν από αυτή την ανάλυση είναι τέτοια, έτσι ώστε η εξάρτηση των ιδιοτήτων μία σειράς από στρώματα, δεδομένων υλικών, από τις μεταβολές του πάχους των υμενίων να είναι σχετικά απλή. Για στρώματα με δεδομένες οπτικές σταθερές, οι τιμές των  $g_k$  και  $h_k$  (εξισώσεις 7.56 και 7.57) είναι σταθερές. Όπως παρατηρείται από τις εξισώσεις 7.59 και 7.60, πολλοί από τους όρους περιλαμβάνουν γινόμενα των  $g$  και  $h$ . Έτσι, όταν μελετάται η μεταβολή των ιδιοτήτων συναρτήσει του πάχους των υμενίων, αυτές οι ποσότητες παραμένουν σταθερές. Αλλαγές στο πάχος των υμενίων συνήθως επιφέρει αλλαγές μόνο στις τιμές των  $a_k$  και  $\theta_k$ . Σε ορισμένες περιπτώσεις – π.χ. πολύ λεπτά υμένια μετάλλων – η κρυσταλλική δομή, και ως εκ τούτου οι οπτικές σταθερές, παρουσιάζουν μεγάλη μεταβολή με το πάχος του υμενίου. Κάτι τέτοιο πρέπει να ληφθεί υπόψη όταν υπολογίζονται οι ιδιότητες ενός συστήματος πολλαπλών στρωμάτων. Οι μεταβολές των οπτικών σταθερών μπορεί να είναι τόσο μεγάλες ώστε υπολογισμοί που χρησιμοποιούν τις σταθερές που χαρακτηρίζουν την κυρίως μάζα του υλικού (bulk material) να αποκλίνουν πολύ από την πραγματικότητα.

## 7.2 Πειραματική διάταξη



Εικόνα 7.3: Η πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στην εικόνα 7.3. Αρχικά το δείγμα (δισκίο του πυριτίου με επιστρωμένη την υπό μελέτη ρητίνη), τοποθετείται πάνω σε ένα φορέα. Έπειτα, ο φορέας αυτός εισέρχεται σε ένα δοχείο, το οποίο περιέχει τον κατάλληλο εμφανιστή. Από την άλλη πλευρά της διάταξης υπάρχει μία πηγή λευκού φωτός η οποία στέλνει φως μέσω μίας οπτικής ίνας, σχεδόν κάθετα πάνω στο δείγμα. Το φως το οποίο ανακλάται από το δείγμα συλλέγεται από μία δεύτερη οπτική ίνα, η οποία είναι συνδεδεμένη με ένα φασματοφωτόμετρο. Το φασματοφωτόμετρο συλλέγει τα φάσματα

ανάκλασης και σε τακτά χρονικά διαστήματα τα στέλνει σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για αποθήκευση. Η ταχύτητα λήψης των φασμάτων είναι αρκετά μεγάλη (περίπου 80 – 100 msec / φάσμα) και μας επιτρέπει την μελέτη γρήγορων φαινομένων που συμβαίνουν κυρίως στα υπερεκτεθειμένα υμένα.

Η διάταξη βασίζεται στη φασματοσκοπία πολλαπλών μηκών κύματος (White-Light Reflectance Spectroscopy, WLRS) για τον χαρακτηρισμό μίας στοίβας από ημι-διαφανή στρώματα ενός δείγματος, και είναι σε θέση να χαρακτηρίσει πολύ λεπτά υμένα, έως και 10nm.

### 7.3 Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων

Κατάλληλη επεξεργασία των λαμβανομένων φασμάτων μπορεί να αποκαλύψει τις ιδιότητες ενός ή περισσότερων στρωμάτων του δείγματος, εάν θεωρήσουμε γνωστές τις ιδιότητες όλων των υπολοίπων στρωμάτων. Αυτό γίνεται χρησιμοποιώντας την επαναληπτική μέθοδο του Rouard (βλ. παράγραφο 7.1.5), για κάθετη πρόσπτωση, και μεταβάλλοντας τις παραμέτρους των υπό μελέτη στρωμάτων έτσι ώστε η θεωρητική καμπύλη της ανάκλασης να ταυτιστεί με την πειραματική.

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για τον υπολογισμό των τιμών αυτών των παραμέτρων είναι η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων. Η χρήση μίας τέτοιας μεθόδου απαιτεί την ύπαρξη μίας αντικειμενικής συνάρτησης της οποίας ψάχνουμε το ελάχιστο. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η αντικειμενική συνάρτηση είναι το άθροισμα των τετραγώνων των αποκλίσεων μεταξύ της θεωρητικής και της πειραματικής καμπύλης ανάκλασης, σε κάθε μήκος κύματος:

$$x^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=0}^N \left[ \frac{y_i - y(\lambda_i | \mathbf{a})}{\sigma_i} \right]^2 \quad 7.61$$

όπου  $\mathbf{a}$  είναι το διάνυσμα των παραμέτρων,  $y_i$  είναι η πειραματική τιμή της καμπύλης στο μήκος κύματος  $\lambda_i$ ,  $y(\lambda_i | \mathbf{a})$  είναι η θεωρητική τιμή της καμπύλης στο ίδιο μήκος κύματος με χρήση των τιμών των παραμέτρων  $\mathbf{a}$  και  $\sigma_i$  είναι ένα συντελεστής βάρους για κάθε μήκος κύματος. Οι παράμετροι του προβλήματος περιλαμβάνουν το πάχος ενός ή περισσότερων στρωμάτων του δείγματος, καθώς και τις παραμέτρους μίας αναλυτικής εξίσωσης για το δείκτη διάθλασης (π.χ. εξίσωση του Cauchy (Jenkins and White 1981), εξίσωση Forouhi – Bloomer (Forouhi and Bloomer 1986), κ.α.). Από τις εξισώσεις 7.54 και 7.28 είναι φανερό ότι η εξάρτηση της θεωρητικής καμπύλης  $y$  από αυτές τις παραμέτρους είναι μη γραμμική, και για αυτό το λόγο η μέθοδος που επιλέχθηκε για την εύρεση του ελαχίστου της εξίσωσης 7.61 είναι η μέθοδος Levenberg – Marquardt (Levenberg 1944, Marquardt 1963).

#### 7.3.1 Μη γραμμικά μοντέλα προσαρμογής

Ας θεωρήσουμε το πρόβλημα προσαρμογής ενός αναλυτικού μοντέλου το οποίο εξαρτάται μη γραμμικά από ένα σύνολο  $M$  αγνώστων παραμέτρων  $a_k$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots, M - 1$ . Για την εύρεση των βέλτιστων τιμών των παραμέτρων αυτών, θα θεωρήσουμε μία αντικειμενική συνάρτηση  $x^2$  (εξίσωση 7.61) την οποία και θα ελαχιστοποιήσουμε. Λόγω της

μη γραμμικής εξάρτησης της  $x^2$  από τις παραμέτρους  $\alpha_i$ , η ελαχιστοποίηση πρέπει να γίνει επαναληπτικά. Με δεδομένες κάποιες αρχικές τιμές των παραμέτρων, αναπτύσσουμε μία διαδικασία βελτίωσης της λύσης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου το  $x^2$  σταματήσει να μειώνεται.

Φαινομενικά, το πρόβλημα αυτό δεν διαφέρει από το γενικό πρόβλημα ελαχιστοποίησης μίας μη γραμμικής συνάρτησης. Αρκετά κοντά στο ελάχιστο, αναμένεται η συνάρτηση  $x^2$  να μπορεί να προσεγγιστεί αρκετά καλά από μία έκφραση δευτέρου βαθμού, η οποία μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$x^2(\mathbf{a}) \approx \gamma - \mathbf{d} \cdot \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{a} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{a} \quad 7.62$$

όπου  $\mathbf{d}$  είναι ένα διάνυσμα  $M$  στοιχείων και  $\mathbf{D}$  ένας πίνακας  $M \times M$ . Εάν η προσέγγιση είναι καλή, γνωρίζουμε πως μπορούμε να μεταβούμε από τις τρέχουσες τιμές των παραμέτρων  $\mathbf{a}_{cur}$  στις βέλτιστες  $\mathbf{a}_{min}$ , σε ένα βήμα:

$$\mathbf{a}_{min} = \mathbf{a}_{cur} + \mathbf{D}^{-1} \cdot [-\nabla x^2(\mathbf{a}_{cur})] \quad 7.63$$

Υπάρχει όμως και η πιθανότητα η εξίσωση 7.62 να είναι μία κακή προσέγγιση της μορφής της συνάρτησης που προσπαθούμε να ελαχιστοποιήσουμε στο  $\mathbf{a}_{cur}$ . Σε αυτή την περίπτωση, το καλύτερο που μπορούμε να κάνουμε είναι να προχωρήσουμε κατά τη διεύθυνση της κλίσης, όπως στην περίπτωση της μεθόδου Steepest Decent (Snyman 2005):

$$\mathbf{a}_{next} = \mathbf{a}_{cur} - const \times \nabla x^2(\mathbf{a}_{cur}) \quad 7.64$$

όπου η σταθερά  $const$  είναι αρκετά μικρή έτσι ώστε να μην εξαντλήσουμε την κατηφορική διεύθυνση.

Η χρήση της εξίσωσης 7.63 ή της 7.64 απαιτεί τη δυνατότητα υπολογισμού της κλίσης της συνάρτησης  $x^2$  για ένα οποιοδήποτε σύνολο παραμέτρων  $\mathbf{a}$ . Η χρήση της 7.63 απαιτεί επίσης και τον πίνακα  $\mathbf{D}$ , ο οποίος είναι ο πίνακας των δευτέρων παραγώγων (Hessian matrix) της συνάρτησης  $x^2$  για οποιοδήποτε  $\mathbf{a}$ .

Αυτή είναι και η σημαντικότερη διαφορά από τη γενική περίπτωση ελαχιστοποίησης μίας μη γραμμικής συνάρτησης. Σε εκείνη την περίπτωση δεν υπάρχει τρόπος άμεσου υπολογισμού του πίνακα Hessian. Έχουμε τη δυνατότητα να υπολογίσουμε τη συνάρτηση προς ελαχιστοποίηση σε οποιοδήποτε σημείο θέλουμε, και μερικές φορές τη δυνατότητα υπολογισμού της κλίσης. Για αυτό το λόγο πρέπει να χρησιμοποιήσουμε επαναληπτικές μεθόδους, όχι μόνο λόγω της μη γραμμικότητας της συνάρτησης, αλλά και για την εξαγωγή πληροφοριών για τον πίνακα Hessian.

Στην περίπτωση προσαρμογής ενός μη γραμμικού μοντέλου σε πειραματικά δεδομένα, τα πράγματα είναι πιο απλά. Σε αυτή την περίπτωση γνωρίζουμε ακριβώς τη μορφή της συνάρτησης  $x^2$  διότι βασίζεται σε ένα αναλυτικό μοντέλο το οποίο επιλέγουμε εμείς. Για αυτό το λόγο ο πίνακας Hessian είναι γνωστός. Έτσι, είμαστε σε θέση να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση 7.63 όποτε κρίνεται αναγκαίο. Ο μόνος λόγος για να χρησιμοποιήσουμε την 7.64 είναι στην περίπτωση όπου η 7.63 αποτύχει να βελτιώσει την προσαρμογή, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι η 7.62 δεν αποτελεί μία καλή τοπική προσέγγιση.

Η εξίσωση 7.63 μπορεί να γραφτεί και ως ένα σύστημα γραμμικών εξισώσεων:

$$\sum_{l=0}^{M-1} a_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad 7.65$$

όπου,

$$\beta_k \equiv -\frac{1}{2} \frac{\mathcal{G}x^2}{\mathcal{G}a_k} \quad a_{kl} \equiv \frac{1}{2} \frac{\mathcal{G}^2 x^2}{\mathcal{G}a_k \mathcal{G}a_l} \quad 7.66$$

Το σύστημα αυτό επιλύεται ως προς τις μεταβολές  $\delta a_l$ , οι οποίες όταν προστεθούν στην τρέχουσα προσέγγιση θα μας δώσουν την επόμενη προσέγγιση. Αντίστοιχα, η εξίσωση 7.64 γίνεται:

$$\delta a_l = \text{const} \times \beta_l \quad 7.67$$

### 7.3.2 Η μέθοδος Levenberg - Marquardt

Ο Marquardt (Marquardt 1963) διατύπωσε μία έξυπνη μέθοδο, σχετική με μία προηγούμενη πρόταση από τον Levenberg (Levenberg 1944), για την ομαλή μεταβολή μεταξύ των δύο ακραίων καταστάσεων, δηλαδή της μεθόδου του αντίστροφου πίνακα Hessian (εξίσωση 7.65) και της μεθόδου steepest decent (εξίσωση 7.67). Η τελευταία χρησιμοποιείται όταν βρισκόμαστε μακριά από το ελάχιστο, και εναλλάσσεται συνεχώς με την πρώτη καθώς το προσεγγίζουμε. Αυτή η μέθοδος ονομάζεται μέθοδος των Levenberg και Marquardt (ή απλώς μέθοδος Marquardt) και δίνει αρκετά καλά αποτελέσματα στην πράξη εάν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε σχετικά καλές αρχικές τιμές για τις παραμέτρους του προβλήματος. Για αυτό το λόγο έχει γίνει μία από τις καθιερωμένες μεθόδους μη γραμμικής προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων.

Η μέθοδος βασίζεται σε δύο στοιχειώδεις, αλλά σημαντικές, παρατηρήσεις. Η πρώτη παρατήρηση έχει σχέση με τη σταθερά της εξίσωσης 7.67. Τα ερωτήματα που τίθενται είναι: Ποια πρέπει να είναι η τιμή της, έστω και σαν τάξη μεγέθους? Ποια παράμετρος καθορίζει το μέγεθος της? Δυστυχώς δεν υπάρχουν πληροφορίες για το μέγεθος αυτό στην κλίση της αντικειμενικής συνάρτησης. Η κλίση προδίδει μόνο το μέγεθός της και τη διεύθυνση, αλλά όχι τα όριά της. Η πρώτη παρατήρηση του Marquardt ήταν ότι οι συνιστώσες του πίνακα Hessian, παρόλο που δεν είναι αρκετά χρήσιμες στην πράξη, δίνουν κάποιες πληροφορίες για την τάξη μεγέθους του προβλήματος.

Η ποσότητα  $x^2$  είναι αδιάστατη, δηλαδή είναι ένας καθαρός αριθμός. Αυτό γίνεται φανερό από τον ορισμό της στην εξίσωση 7.61. Από την άλλη πλευρά, οι συντελεστές  $\beta_k$  έχουν διαστάσεις  $1 / \alpha_k$ , που μπορούν εύκολα να αντιστοιχούν σε πραγματικές διαστάσεις, π.χ. μονάδες όπως  $\text{cm}^{-1}$ , kWh, κτλ. Στην πραγματικότητα, κάθε στοιχείο  $\beta_k$  μπορεί να έχει διαφορετικές διαστάσεις. Συνεπώς, η σταθερά της αναλογίας μεταξύ των  $\beta_k$  και  $\delta a_k$  πρέπει να έχει τις ίδιες διαστάσεις με το  $\alpha_k^2$ . Εάν ελέγξουμε τα στοιχεία του πίνακα  $\mathbf{a}$  θα παρατηρήσουμε ότι υπάρχει μόνο μία προφανής ποσότητα με αυτές τις διαστάσεις, η  $1 / \alpha_{kk}$ , δηλαδή το αντίστροφο των στοιχείων της διαγωνίου. Άρα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι αυτά τα στοιχεία καθορίζουν το μέγεθος του προβλήματος. Υπάρχει όμως περίπτωση το μέγεθος αυτό να είναι αρκετά μεγάλο. Για αυτό το λόγο γίνεται διαίρεση των στοιχείων αυτών με ένα (αδιάστατο) συντελεστή  $\lambda$ , χωρίς να αποκλείεται ο συντελεστής

αυτός να είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας, για τον περιορισμό του βήματος. Με άλλα λόγια, γίνεται αντικατάσταση της εξίσωσης 7.67 με:

$$\delta\alpha_i = \frac{1}{\lambda\alpha_{ii}}\beta_i \quad \text{ή} \quad \lambda\alpha_{ii}\delta\alpha_i = \beta_i \quad 7.68$$

Η δεύτερη παρατήρηση του Marquardt ήταν ότι οι εξισώσεις 7.68 και 7.65 μπορούν να συνδυαστούν, εάν ορίσουμε ένα νέο πίνακα  $\mathbf{a}'$  με τα ακόλουθα στοιχεία:

$$\begin{aligned} a'_{jj} &\equiv a_{jj}(1 + \lambda) \\ a'_{jk} &\equiv a_{jk} \quad (j \neq k) \end{aligned} \quad 7.69$$

και αντικαταστήσουμε τις εξισώσεις 7.68 και 7.65 με την:

$$\sum_{l=0}^{M-1} a'_{kl} \delta\alpha_l = \beta_k \quad 7.70$$

Όταν το  $\lambda$  είναι πολύ μεγάλο, τα στοιχεία του πίνακα  $\mathbf{a}'$  που επικρατούν είναι τα διαγώνια (diagonally dominant matrix) και η εξίσωση 7.70 είναι όμοια με την 7.68. Καθώς το  $\lambda$  πλησιάζει το μηδέν, η εξίσωση 7.70 μεταβαίνει στην 7.65.

Με δεδομένη μία αρχική προσέγγιση των παραμέτρων του προβλήματος,  $\mathbf{a}$ , η μέθοδος Levenberg – Marquardt έχει ως εξής:

1. Υπολογισμός του  $x^2(\mathbf{a})$
2. Επιλογή μίας μικρής τιμής για το  $\lambda$ , π.χ.  $\lambda = 0.001$
3. Λύση του συστήματος γραμμικών εξισώσεων που ορίζονται από την 7.70 ως προς  $\delta\mathbf{a}$  και υπολογισμός του  $x^2(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a})$
4. Εάν  $x^2(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}) \geq x^2(\mathbf{a})$ , αυξάνουμε το  $\lambda$  (π.χ.) κατά 10 φορές και επιστρέφουμε στο βήμα 3
5. Εάν  $x^2(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}) < x^2(\mathbf{a})$ , μειώνουμε το  $\lambda$  (π.χ.) κατά 10 φορές, γίνεται ανανέωση της λύσης ( $\mathbf{a} \leftarrow \mathbf{a} + \delta\mathbf{a}$ ) και επιστρέφουμε στο βήμα 3

Τέλος είναι απαραίτητη και μία συνθήκη για τον τερματισμό της επαναληπτικής διαδικασίας. Επανάληψη έως τη σύγκλιση (στα όρια ακρίβειας του υπολογιστή) είναι γενικά περιττή και ανώφελη, διότι το ελάχιστο είναι στην καλύτερη περίπτωση μία στατιστική προσέγγιση των παραμέτρων  $\mathbf{a}$ . Μπορεί να αποδειχθεί ότι μία μεταβολή των παραμέτρων η οποία επιφέρει μία μεταβολή στο  $x^2$  πολύ μικρότερη της μονάδας δεν έχει στατιστικό νόημα.

Λαμβάνοντας υπόψη αυτές τις παρατηρήσεις, είναι συνήθως πρακτικό να σταματάει η επαναληπτική διαδικασία μετά από μερικές επαναλήψεις στις οποίες το  $x^2$  μειώθηκε κατά ένα πολύ μικρό ποσό, π.χ. 0.001 κατά απόλυτη ή σχετική τιμή. Αντίθετα, δεν πρέπει να σταματήσει η διαδικασία εάν το  $x^2$  αυξήθηκε κατά ένα σημαντικό ποσό μετά από μία επανάληψη. Αυτό δείχνει ότι το  $\lambda$  δεν έχει υποστεί τη βέλτιστη ρύθμιση. Στο Παράρτημα Γ παρουσιάζεται σε μορφή ψευδοκώδικα η μέθοδος Levenberg – Marquardt.

## 7.4 Επίδραση των συνθηκών της διεργασίας στις ιδιότητες διάλυσης λεπτών υμενίων χημικά ενισχυόμενων ρητινών

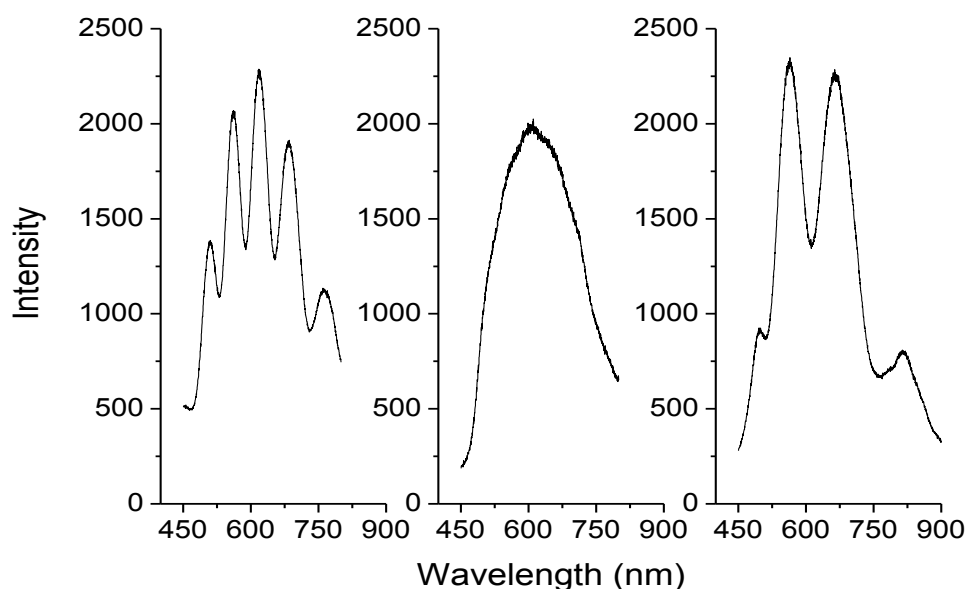
### 7.4.1 AZ6270-DX

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1 (βλ. εικόνα 1.6 και εικόνα 1.7), για τον τεχνολογικό κόμβο των 22nm, το πάχος του φωτοευαίσθητου υμενίου ενδέχεται να είναι περίπου 60nm (ITRS 2008), πράγμα το οποίο θέτει σημαντικές προκλήσεις στην επεξεργασία του υμενίου, λόγω πιθανών ανομοιογενειών του υμενίου με το βάθος, όπως π.χ. η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Raptis, et al. 2003), ο ελεύθερος όγκος και η συγκέντρωση του φωτοευαίσθητοποιητή. Μεταξύ άλλων παραμέτρων, οι οποίες πρέπει να κατανοηθούν και να ποσοτικοποιηθούν λεπτομερώς, ο μηχανισμός διάλυσης του φωτοευαίσθητου υλικού κατέχει πρωταρχικό ρόλο, λόγω της σημασίας του βήματος της εμφάνισης στη διακριτική ικανότητα, την κρίσιμη διάσταση και στο έλεγχο του πλάτους γραμμής. Σε αυτή την κατεύθυνση έχουν γίνει διάφορες μελέτες (π.χ. Hinsberg, et al. 2005). Σε αυτή την παράγραφο θα περιγραφεί η πειραματική μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων της διεργασίας, όπως το πάχος του υμενίου, η δόση έκθεσης και οι συνθήκες θερμικής κατεργασίας, στο μηχανισμό διάλυσης ενός πολυμερικού φωτοευαίσθητου υλικού θετικού τόνου. Το υλικό αυτό έχει την κωδική ονομασία AZ 6270-DX και διατίθεται από την AZ-EM. Η ρητίνη AZ 6270-DX είναι ένα φωτοευαίσθητο υλικό υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης, το οποίο χρησιμοποιεί ένα πολυμερές ειδικά σχεδιασμένο για την αποτύπωση τρυπών κάτω από 180nm, με έκθεση στα 248nm. Η υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης προσδίδει εξαιρετική σταθερότητα κατά την εγχάραξη, πολύ καλή σταθερότητα κατά το PEB και μικρή ευαισθησία στη περιβαλλοντική μόλυνση. Επίσης είναι συμβατή με τα περισσότερα οργανικά και ανόργανα αντιανακλαστικά στρώματα, για τη μείωση των ανακλάσεων κατά την έκθεση και τη μείωση των στάσιμων κυμάτων.

Η πειραματική μελέτη διεξάχθηκε χρησιμοποιώντας τη διάταξη που περιγράφηκε στην παράγραφο 7.2. Όλα τα δείγματα προετοιμάστηκαν από ένα διάλυμα της ρητίνης AZ6270 1:1 κ.β. με διαλύτη PGMEA. Προετοιμάστηκαν δείγματα με δύο διαφορετικά αρχικά πάχη, 65nm και 140nm, μέσω επίστρωσης με περιστροφή, στις 5000 rpm και 3000 rpm, αντίστοιχα, για 30 sec. Όλα τα δείγματα αποτελούνταν από τρία στρώματα, και πιο συγκεκριμένα το δισκίο πυριτίου (υπόστρωμα), ένα στρώμα θερμικά παραγόμενου SiO<sub>2</sub> 1060nm και το φωτοευαίσθητο υλικό. Στην μετέπειτα επεξεργασία των φασμάτων, ο εμφανιστής θεωρήθηκε ως τέταρτο στρώμα. Όλα τα δείγματα προετοιμάστηκαν στις ίδιες συνθήκες θέρμανσης πριν και μετά την έκθεση, εκτός και αν αναφέρεται κάτι διαφορετικό στα αποτελέσματα. Η θέρμανση πριν την έκθεση έγινε στους 120° C για 90 sec, και η θέρμανση μετά την έκθεση στους 130° C για 90 sec, σε θερμαινόμενη πλάκα. Οι συνθήκες αυτές είναι οι συνθήκες θερμικής επεξεργασίας που προτείνει ο κατασκευαστής του φωτοευαίσθητου υλικού. Η έκθεση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μίας πηγής λευκού φωτός (Oriel) μέσω ενός φίλτρου στα 249nm.

Η χρήση ενός ενδιάμεσου στρώματος διοξειδίου του πυριτίου κρίνεται αναγκαία για τη μελέτη φασμάτων ανάκλασης πολύ λεπτών υμενίων. Όπως φαίνεται στην εικόνα 7.4, στην περίπτωση πολύ λεπτών υμενίων φωτοευαίσθητου υλικού, το φάσμα ανάκλασης διαφέρει ελάχιστα από το φάσμα ανάκλασης του πυριτίου, πράγμα το οποίο δυσκολεύει τον αλγόριθμο προσαρμογής κατά την επεξεργασία. Η χρήση ενός ενδιάμεσου στρώματος

διοξειδίου του πυριτίου, περίπου 1000nm, επιτρέπει την εμφάνιση καθαρών κορυφών στο φάσμα, με αποτέλεσμα τη διευκόλυνση του αλγορίθμου.



Εικόνα 7.4: Φάσματα ανάκλασης για διάφορες περιπτώσεις παχών διοξειδίου του πυριτίου και φωτοευαίσθητου υλικού. Από αριστερά προς τα δεξιά: 1000nm AZ6270 σε υπόστρωμα Si, 100nm AZ6270 σε υπόστρωμα Si, και 100nm AZ6270 επιστρωμένα σε 1000nm SiO<sub>2</sub>.

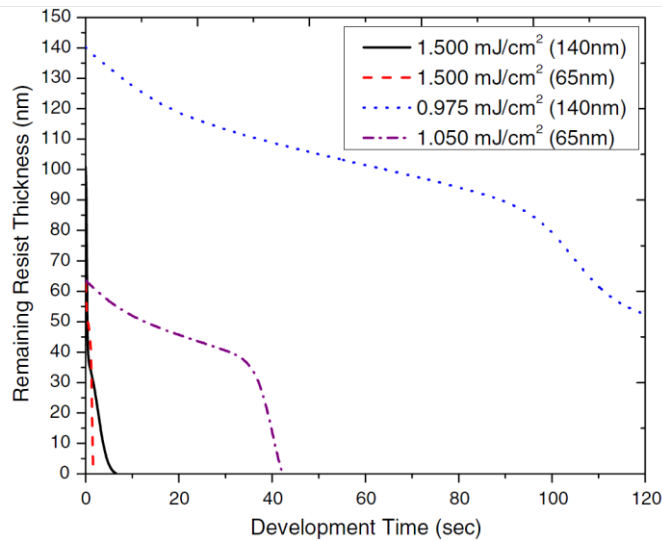
Για την εύρεση της περιοχής χρήσιμων δόσεων έκθεσης, διενεργήθηκαν πειράματα για την εξαγωγή καμπυλών αντίθεσης. Μία καμπύλη αντίθεσης παρουσιάζει το κανονικοποιημένο πάχος του υμενίου, μετά το πέρας συγκεκριμένου χρόνου εμφάνισης (συνήθως 30sec έως 60sec, που είναι και ο λιθογραφικά χρήσιμος χρόνος), ως συνάρτηση της δόσης έκθεσης. Για τη συγκεκριμένη μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες θέρμανσης πριν την έκθεση, 100° C, 120° C και 140° C, οι οποίες βρίσκονται γύρω από την προτεινόμενη, από τον κατασκευαστή, θερμοκρασία των 120° C. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας PAB, αυξάνει η ευαισθησία του φωτοευαίσθητου υλικού χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η αντίθεση.

Για την μελέτη της επίδρασης του πάχους του υμενίου στις ιδιότητες εμφάνισης, μελετήθηκαν δύο αρχικά πάχη, 65nm και 140nm. Στην εικόνα 7.5 φαίνεται η εξέλιξη του πάχους του υμενίου με το χρόνο, για δύο διαφορετικές δόσεις έκθεσης, στα δύο αυτά αρχικά πάχη. Από το γράφημα αυτό παρατηρείται μία αλλαγή του ρυθμού εμφάνισης σε κάποιο συγκεκριμένο βάθος μέσα στο υμένιο, το οποίο εξαρτάται από το αρχικό πάχος και στη δόση έκθεσης. Να σημειωθεί ότι για τη δόση έκθεσης των 1.5 mJ/cm<sup>2</sup>, το αρχικό πάχος που καταγράφηκε από το σύστημα ήταν περίπου 100nm, το οποίο είναι πολύ μικρότερο από την πραγματική τιμή. Αυτή η απώλεια πάχους συμβαίνει στο χρονικό διάστημα μεταξύ της εισόδου του δείγματος στο δοχείο και την πρώτης καταγραφής φάσματος. Αυτό το χρονικό κενό είναι περίπου 100 – 300 msec.

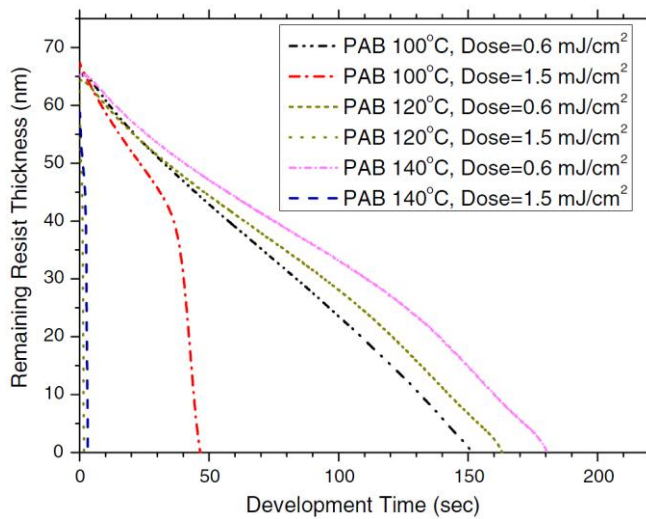
Στην εικόνα 7.6 παρουσιάζεται η εξέλιξη του πάχους φωτοευαίσθητων υμενίων με το χρόνο, για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες PAB (100° C, 120° C και 140° C), και για δύο δόσεις έκθεσης (χαμηλή και υψηλή), αρχικού πάχους 65nm. Παρατηρείται ότι στις χαμηλές δόσεις έκθεσης ο ρυθμός εμφάνισης μειώνεται ελαφρώς καθώς η θερμοκρασία θέρμανσης αυξάνει. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη εξάτμιση του διαλύτη από το υμένιο. Αντίθετα,



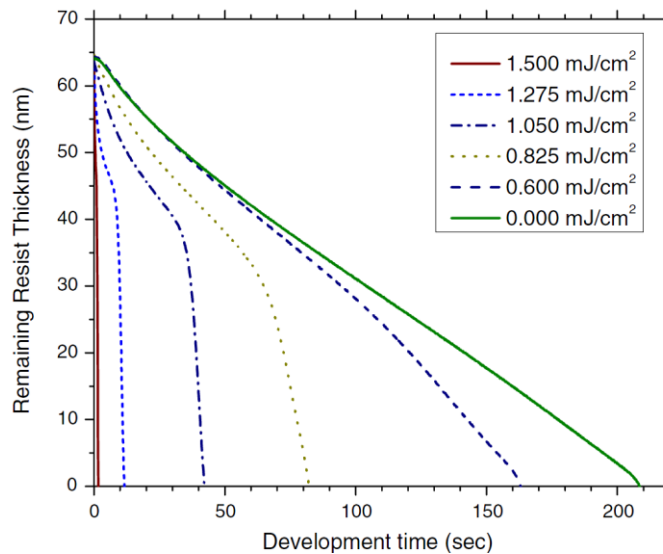
στις υψηλές δόσεις έκθεσης, ο εναπομείναντας διαλύτης δρα αρνητικά στο ρυθμό εμφάνισης, λόγω των μεγαλύτερων αλλαγών στη διαλυτότητα του υμενίου. Καθώς η θερμοκρασία θέρμανσης αυξάνει, ο ρυθμός εμφάνισης μειώνεται.



Εικόνα 7.5: Εξέλιξη του πάχους φωτοευαίσθητων υμενίων για δύο αρχικά πάχη (65nm και 140nm) και δύο δόσεις έκθεσης (χαμηλή και υψηλή). Η θέρμανση πριν την έκθεση έγινε στους 120ο C για 90 sec και η θέρμανση μετά την έκθεση στους 130ο C για 90 sec, και οι δύο πάνω σε θερμή πλάκα.



Εικόνα 7.6: Εξέλιξη του πάχους φωτοευαίσθητων υμενίων με το χρόνο για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες θέρμανσης πριν την έκθεση (100° C, 120° C και 140° C) και για δύο δόσεις έκθεσης (χαμηλή και υψηλή), αρχικού πάχους 65 nm. Η θέρμανση μετά την έκθεση έγινε στους 130° C για 90 sec, σε πλάκα.



Εικόνα 7.7: Επίδραση της δόσης έκθεσης στο ρυθμό εμφάνισης υμενίων αρχικού πάχους 65nm. Τόσο τα ανέκθετα δείγματα, όσο και τα εκτεθειμένα σε χαμηλή δόση έκθεσης δείγματα εμφανίζονται ομαλά με ένα σχεδόν σταθερό ρυθμό. Αντίθετα, ο μηχανισμός εμφάνισης των υμενίων στις υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζει δύο διαφορετικούς ρυθμούς εμφάνισης, έναν αργό στην αρχή και έναν γρήγορο στο τέλος της εμφάνισης. Οι συνθήκες θέρμανσης πριν και μετά την έκθεση ήταν 120ο C για 90sec και 130ο C για 90 sec, αντίστοιχα, πάνω σε πλάκα.

Τέλος στην εικόνα 7.7 παρουσιάζεται η επίδραση της δόσης έκθεσης στο ρυθμό εμφάνισης υμενίων αρχικού πάχους 65nm. Παρατηρείται ότι τόσο τα ανέκθετα υμένια, όσο και τα εκτεθειμένα με χαμηλές δόσεις έκθεσης, εμφανίζονται με σχεδόν γραμμικό τρόπο, με ένα χαμηλό ρυθμό εμφάνισης. Καθώς η δόση έκθεσης αυξάνεται, ο μηχανισμός εμφάνισης διαφοροποιείται, και παρατηρούνται δύο διαφορετικοί ρυθμοί εμφάνισης με τον δεύτερο να είναι σημαντικά μεγαλύτερος.

#### 7.4.2 M17

Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιαστεί μία αντίστοιχη μελέτη εμφάνισης ενός μοριακού υλικού με την κωδική ονομασία M17. Στην περίπτωση των μοριακών υλικών, μελέτες της συμπεριφοράς του υμενίου κατά την εμφάνιση είναι απαραίτητες για την εύρεση των ομοιοτήτων και των διαφορών από τα πολυμερικά υλικά. Επίσης, μεγάλη σημασία έχει και η συσχέτιση του ρυθμού εμφάνισης και της πιθανής διόγκωσης του υμενίου, με την λιθογραφική συμπεριφορά του υλικού (Toriumi, et al. 2007). Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις, θα μελετήσουμε τη συμπεριφορά εμφάνισης ενός φωτοευαίσθητου υλικού με βάση το ανθρακένιο. Μία σειρά από τέτοια μόρια αναπτύχθηκαν στο Δημόκριτο, ως κύρια συστατικά φωτοευαίσθητων υλικών για έκθεση στο EUV και στα 193 nm (Drygiannakis, et al. 2007, Gogolides, et al. 2003). Ένα από τα μόρια αυτά αποδείχθηκε κατάλληλο για τη δημιουργία δομών μικρότερων των 40nm με έκθεση στο EUV (Vannuffel, et al. 2007). Παρά τα ενθαρρυντικά αυτά αποτελέσματα, αυτή η νέα κατηγορία φωτοευαίσθητων υλικών μικρού μοριακού βάρους απαιτεί ακόμα αρκετές βελτιώσεις για την επίτευξη της απαραίτητης διακριτικής ικανότητας, ευαισθησίας και τραχύτητας.

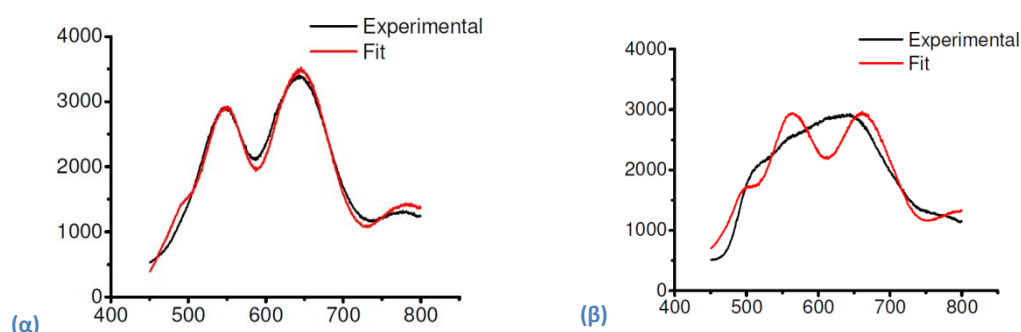
Στην ανάλυση που ακολουθεί θα μελετηθεί η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στη συμπεριφορά του M17 κατά την εμφάνιση, όπως η δόση έκθεσης, οι συνθήκες θέρμανσης μετά την έκθεση και η συγκέντρωση του φωτοευαίσθητοποιητή. Από λιθογραφικής σκοπιάς, τα φαινόμενα που μελετώντας περιλαμβάνουν τη διόγκωση ή την απώλεια πάχους ανέκθετων υμενίων και τη πορεία της εμφάνισης εκτεθειμένων υμενίων σε εμφανιστή TMAH 0.26N.

Το μόριο M17 είναι ένα θετικού τόνου φωτοευαίσθητο υλικό χημικής ενίσχυσης, βασισμένο σε ένα τριεστερικό polycarbocycle μόριο. Το συγκεκριμένο μόριο επιλέχθηκε μέσα από μία σειρά παρόμοιων υλικών λόγω των υψηλών λιθογραφικών επιδόσεων του. Το M17 είναι ένα μόριο μικρού μοριακού βάρους ( $M_B = 1670$ ), το οποίο δημιουργεί άμορφα υμένια με μία θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g = 57^\circ \text{C}$ . Ο φωτοευαίσθητοποιητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο triphenylsulfonium hexafluoro antimonate (TPS), και πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, 20% και 30%. Όλα τα δείγματα είχαν αρχικό πάχος περίπου 100 nm, και οι συνθήκες θέρμανσης πριν την έκθεση ήταν  $100^\circ \text{C}$  για 120 sec, σε θερμαινόμενη πλάκα. Η θέρμανση μετά την έκθεση πραγματοποιήθηκε σε ένα εύρος θερμοκρασιών, από  $40^\circ \text{C}$  έως  $70^\circ \text{C}$ , για 120 sec. Λόγω έλλειψης κατάλληλου εξοπλισμού για έκθεση στο EUV ή στα 193 nm, χρησιμοποιήθηκε φως στο βαθύ υπεριώδες, με κατάλληλο φίλτρο στα 220 – 240 nm.

Η μεθοδολογία υπολογισμού του πάχους ενός υμενίου κατά τη διάρκεια της εμφάνισης, όπως παρουσιάστηκε προηγούμενα, χρησιμοποιείται και σε αυτή την περίπτωση. Η

ακρίβεια των υπολογιζόμενων παραμέτρων έχει άμεση σχέση την ευκρίνεια των ακρότατων στο φάσμα ανάκλασης του υμενίου. Αυτός ήταν και ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε ένα στρώμα διοξειδίου του πυριτίου, πάχους περίπου 1000 nm, στην περίπτωση της ρητίνης AZ6270. Η παρουσία αυτού του ενδιάμεσου στρώματος κρίνεται απαραίτητη και στην περίπτωση των δειγμάτων του M17 που μελετήθηκαν, λόγω του μικρού πάχους των υμενίων (~100nm). Παρόλα αυτά όμως, στην συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρήθηκε μία εξάρτηση της μορφολογίας του φάσματος από τη θερμοκρασία θέρμανσης μετά την έκθεση. Για υψηλές θερμοκρασίες θέρμανσης, στην περιοχή 60 – 80° C, το φάσμα ανάκλασης του υμενίου είχε διακριτές κορυφές σε όλη τη διάρκεια της εμφάνισης. Αντίθετα, για μικρές τιμές της θερμοκρασίας θέρμανσης (40 – 50° C) παρατηρήθηκαν χρονικά διαστήματα κατά την εμφάνιση, όπου η κορυφές του φάσματος εξαφανίζονταν.

Στην εικόνα 7.8 παρουσιάζεται το αποτέλεσμα της προσαρμογής για δύο φάσματα. Στην εικόνα 7.8a, παρουσιάζεται το φάσμα ανάκλασης ενός υμενίου το οποίο έχει θερμανθεί σε θερμοκρασία 50° C, μετά από 5 sec εμφάνισης. Από την καλή συμφωνία μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού φάσματος, όσον αφορά τη θέση και το πλήθος των ακρότατων, συμπεραίνουμε ότι το αποτέλεσμα της προσαρμογής είναι ακριβές. Αντίθετα, στην εικόνα 7.8b, η οποία παρουσιάζει το φάσμα ανάκλασης μετά από 30 sec εμφάνισης, παρατηρείται ότι οι κορυφές του πειραματικού φάσματος έχουν εξαλειφθεί, πράγμα το οποίο καθιστά δύσκολη την προσαρμογή.

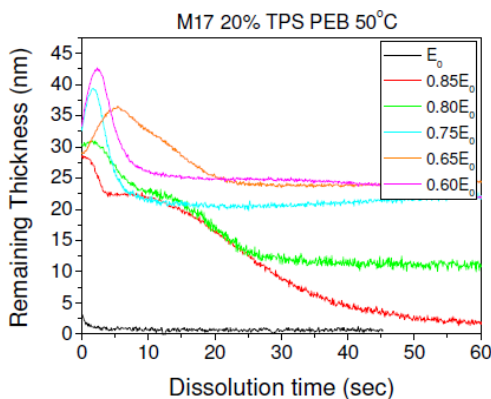


**Εικόνα 7.8:** Φάσματα ανάκλασης ενός δείγματος M17 μετά από θέρμανση (PEB) στους 50° C. (a) Μετά από 5 sec εμφάνισης και (b) μετά από 30 sec εμφάνισης. Στην περίπτωση (b) τα ακρότατα του φάσματος δεν είναι ευδιάκριτα, πράγμα το οποίο καθιστά δύσκολη την προσαρμογή.

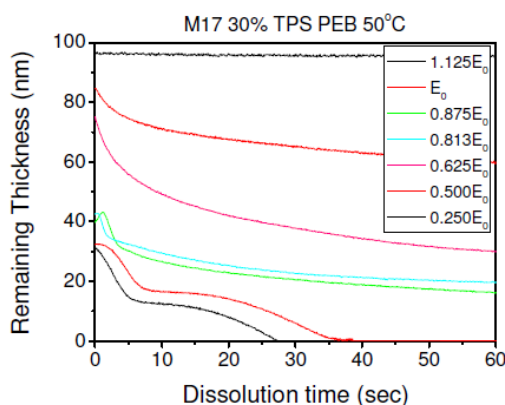
Μία πιθανή εξήγηση για τη συγκεκριμένη συμπεριφορά είναι ότι, στις χαμηλές θερμοκρασίες θέρμανσης, η διεπιφάνεια διαλύτη υμενίου γίνεται τραχιά, με αποτέλεσμα την καταστροφή των κορυφών του φάσματος που υπάρχουν λόγω της ύπαρξης του παχέως στρώματος SiO<sub>2</sub>. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, εκτός του πάχους του υμενίου του φωτοευαίσθητου υλικού, πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη προσαρμογή και στο δείκτη διάθλασής του (πιο συγκεκριμένα στους συντελεστές ABC του Cauchy). Για τον υπολογισμό του πάχους του υμενίου, χρησιμοποιήθηκε η Effective Medium Approximation (EMA) (Landauer 1978), βάσει των αποτελεσμάτων της προσαρμογής, λαμβάνοντας υπόψη το δείκτη διάθλασης του εμφανιστή.

Στην εικόνα 7.9 παρουσιάζεται η εξέλιξη του πάχους με το χρόνο, για διάφορες δόσεις έκθεσης, σχετικές ως προς τη δόση καθαρισμού (dose to clear, E<sub>0</sub>). Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε είχε 20% φωτοευαίσθητοποιητή, και οι συνθήκες θέρμανσης μετά την έκθεση ήταν 50° C για 120 sec. Να σημειώσουμε ότι οι συγκεκριμένες συνθήκες είχαν παρουσιάσει την καλύτερη λιθογραφική συμπεριφορά (γραμμές 40nm) σε ανεξάρτητα

πειράματα λιθογραφίας EUV (Vannuffel, et al. 2007). Οι δόσεις έκθεσης κυμαίνονται από  $0.6E_0$  έως  $E_0$ . Από την εικόνα αυτή παρατηρείται ότι ο ρυθμός εμφάνισης δεν είναι ελεγχόμενος στα πρώτα δευτερόλεπτα της εμφάνισης, και παραμένει σχεδόν σταθερός μετά από ένα χρονικό διάστημα.



Εικόνα 7.9: Εξέλιξη του πάχους του υμενίου με το χρόνο για δείγματα M17 με 20% φωτοευαισθητοποιητή και θέρμανση μετά την έκθεση στους  $50^\circ\text{C}$  για 120 sec.



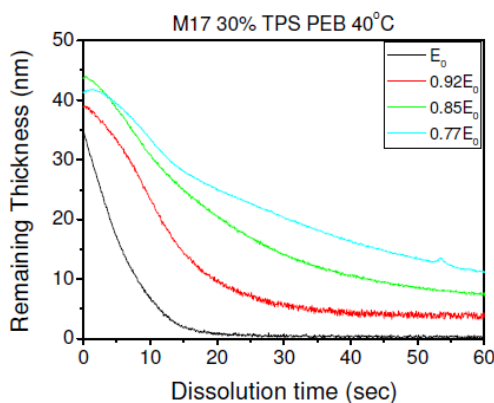
Εικόνα 7.10: Εξέλιξη του πάχους του υμενίου με το χρόνο για δείγματα M17 με 30% φωτοευαισθητοποιητή και θέρμανση μετά την έκθεση στους  $50^\circ\text{C}$  για 120 sec.

Από θεωρητικής σκοπιάς, αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοευαισθητοποιητή στο υμένιο, θα έχει ως αποτέλεσμα βελτίωση της ευαισθησίας του φωτοευαίσθητου υλικού. Αυτό γιατί, αύξηση της συγκέντρωσης του PAG, διατηρώντας σταθερές τις συνθήκες θέρμανσης μετά την έκθεση (δηλαδή το μήκος διάχυσης του οξέος), συνεπάγεται μεγαλύτερη αποπροστασίας των εκτιθέμενων περιοχών. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν πειράματα με συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή 30%. Στην εικόνα 7.10 παρουσιάζονται οι καμπύλες του πάχους συναρτήσει του χρόνου εμφάνισης, για διάφορες δόσεις έκθεσης και συνθήκες PEB  $50^\circ\text{C}$  για 120 sec. Οι δόσεις έκθεσης κυμαίνονται από  $0.25E_0$  έως  $1.125E_0$ . Σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση (συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή 20%), οι καμπύλες της εικόνας 7.10 παρουσιάζουν πιο ομαλή εμφάνιση στις ίδιες συνθήκες θέρμανσης. Η εμφάνιση προχωράει γρηγορότερα καθώς η δόση έκθεσης αυξάνεται, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο για θετικού τόνου χημικά ενισχυόμενα φωτοευαίσθητα υλικά, ενώ ταυτόχρονα, το αρχικό πάχος που παρατηρείται μειώνεται. Επίσης παρατηρείται ότι το εναπομείναν πάχος φωτοευαίσθητου υλικού, μετά από 60 sec εμφάνισης, μειώνεται καθώς η δόση έκθεσης αυξάνει. Μία σημαντική διαφορά από την προηγούμενη περίπτωση είναι ότι σε αυτή τη συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή, δεν παρατηρείται διόγκωση σε καμία δόση έκθεσης. Τέλος να σημειώσουμε ότι στη δόση καθαρισμού, η καμπύλη εμφάνισης παρουσιάζει αλλαγή του ρυθμού εμφάνισης στο τελευταίο στρώμα του υμενίου ( $\sim 10\text{nm}$ ), με όμοιο τρόπο όπως και

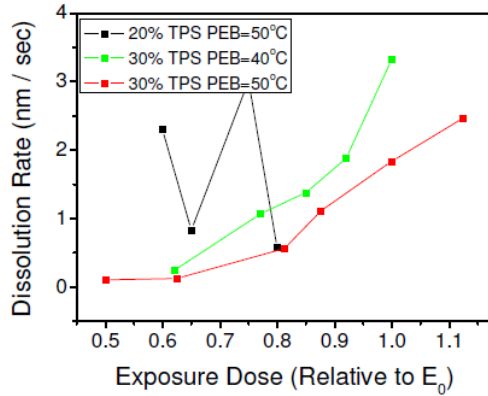
στην περίπτωση των δειγμάτων με 20% φωτοευαισθητοποιητή. Κάτι τέτοιο μπορεί να οφείλεται σε επιφανειακή αναστολή, σε αυτή την περιοχή παχών.

Ο έλεγχος της εμφάνισης βελτιώνεται αισθητά, καθώς η θερμοκρασία θέρμανσης μετά την έκθεση μειώνεται, όπως φαίνεται στην εικόνα 7.11, για συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή 30%. Σε αυτή την εικόνα παρουσιάζονται δόσεις έκθεσης στην περιοχή  $0.77E_0$  έως  $E_0$ . Όμοια με την προηγούμενη περίπτωση, καθώς η δόση έκθεσης αυξάνει, το εναπομείναν πάχος του φωτοευαίσθητου υμενίου μειώνεται και φτάνει το μηδέν στην κρίσιμη δόση έκθεσης. Διόγκωση ή επιφανειακή αναστολή στα τελευταία nm του υμενίου δεν παρατηρείται σε αυτή την περίπτωση.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι τα παραπάνω αποτελέσματα λήφθηκαν για εμφάνιση υπό ελαφρά ανάδευση και ότι στις συνθήκες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, όλες οι καμπύλες θα παρουσίαζαν πιο έντονα ακρότατα. Παρόλα αυτά, σύγκριση μεταξύ των τριών διαφορετικών περιπτώσεων είναι δυνατή ακόμα και σε αυτή την περίπτωση. Για τη σύγκριση του ρυθμού εμφάνισης στις τρεις παραπάνω περιπτώσεις (Εικόνα 7.9, εικόνα 7.10 και εικόνα 7.11), χρησιμοποιήθηκε ο στιγμιαίος ρυθμός εμφάνισης σε πάχος υμενίου 30 nm. Το αποτέλεσμα αυτής της σύγκρισης φαίνεται στην εικόνα 7.12. Αρχικά παρατηρείται ότι ο ρυθμός εμφάνισης είναι μη ελεγχόμενος στην περίπτωση της συγκέντρωσης σε PAG 20%, σε σύγκριση με τις δύο περιπτώσεις συγκέντρωσης 30%. Από τη σύγκριση των δύο περιπτώσεων με συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή 30%, παρατηρείται ότι η αντίθεση του ρυθμού εμφάνισης (δηλαδή η κλίση της καμπύλης) είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της θερμοκρασίας των  $40^\circ\text{C}$ , γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες η λιθογραφική συμπεριφορά έχει βελτιωθεί. Κάτι τέτοιο μπορεί να οφείλεται στην πιο ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων λόγω της περιορισμένης διάχυσης του οξέος, με αποτέλεσμα μία πιο ελεγχόμενη εμφάνιση.

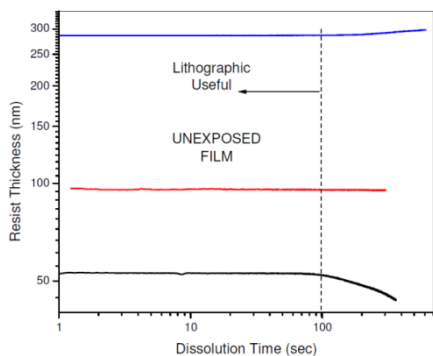


Εικόνα 7.11: Εξέλιξη του πάχους του υμενίου με το χρόνο για δείγματα M17 με 30% φωτοευαισθητοποιητή και θέρμανση μετά την έκθεση στους  $40^\circ\text{C}$  για 120 sec.



Εικόνα 7.12: Σύγκριση του ρυθμού εμφάνισης, σε πάχος υμενίου 30 nm, για τις περιπτώσεις που παρουσιάστηκαν παραπάνω.

Επιπρόσθετα με τη σύγκριση της συμπεριφοράς της εμφάνισης εκτεθειμένων υμενίων, μελετήθηκε και η συμπεριφορά ανέκθετων δειγμάτων. Αυτή η μελέτη είναι χρήσιμη για την αντιμετώπιση του προβλήματος της κατάρρευσης των δομών (pattern collapse) στην περίπτωση μοριακών φωτοευαίσθητων υλικών. Για αυτό το λόγο μελετήθηκαν ανέκθετα υμένια πάχους 60, 100 και 280 nm. Όπως φαίνεται στην εικόνα 7.13, η απώλεια πάχους στις ανέκθετες περιοχές (dark loss) είναι ασήμαντη για χρόνους εμφάνισης έως 100 sec, οι οποίοι είναι αρκετά μεγαλύτεροι από τους λιθογραφικά χρήσιμους χρόνους. Από το ίδιο διάγραμμα μπορεί επίσης να παρατηρηθεί ότι και η διόγκωση είναι σχεδόν ανύπαρκτη για το ίδιο χρονικό διάστημα. Επομένως μία μείωση του αρχικού πάχους του υμενίου είναι εφικτή για την επίτευξη της βέλτιστης διακριτικής ικανότητας.



Εικόνα 7.13: Συμπεριφορά στην εμφάνιση ανέκθετων υμενίων, αρχικού πάχους 60, 100 και 280 nm. Για χρόνους εμφάνισης έως 100 sec, δεν παρατηρείται αισθητή διόγκωση ή απώλεια πάχους.

Ανακεφαλιώνοντας, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοευαίσθητοποιητή και μείωση της θερμοκρασίας θέρμανσης μετά την έκθεση, οδηγούν σε πιο ελεγχόμενη εμφάνιση. Από τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι η συμπεριφορά του συγκεκριμένου μοριακού υλικού ακολουθεί όμοια συμπεριφορά με τα πολυμερικά φωτοευαίσθητα υλικά χημικής ενίσχυσης, δηλαδή αύξηση της δόσης έκθεσης οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού εμφάνισης και σε μείωση του υπολογιζόμενου αρχικού πάχους του υμενίου. Παρόλο που τα οργανικά αυτά μόρια, μικρού μοριακού βάρους, διαφέρουν στην αρχιτεκτονική από τα συνηθισμένα γραμμικά συμπολυμερή, παρουσιάζουν συγκρίσιμες λιθογραφικές δυνατότητες. Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω βρίσκονται σε συμφωνία με τα λιθογραφικά αποτελέσματα με έκθεση σε EUV.

## 8 Συμπεράσματα

Σε αυτή την εργασία παρουσιάστηκε ένα νέο ολοκληρωμένο στοχαστικό μοντέλο για την προσομοίωση της δομής των φωτοευαίσθητων υλικών, και κρίσιμων βημάτων της λιθογραφίας για την κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με κρίσιμη διάσταση μικρότερη από 65nm. Σε αυτά τα πλαίσια παρουσιάστηκαν νέες μεθοδολογίες μοντελοποίησης ομοπολυμερικών και συμπολυμερικών αλυσίδων καθώς και μοριακών υλικών, κατάλληλων για λιθογραφία στη νανοκλίμακα. Η τελευταία αυτή κατηγορία φωτοευαίσθητων υλικών αποτελεί τη πιθανότερη κατηγορία υλικών που θα χρησιμοποιηθούν για την υλοποίηση δομών κρίσιμης διάστασης μικρότερης από 32nm. Παράλληλα με την ανάπτυξη του στοχαστικού προσομοιωτή πραγματοποιήθηκε ολοκληρωμένη πειραματική μελέτη, για τη μελέτη της επίδραση των συνθηκών της διεργασίας στην εμφάνιση φωτοευαίσθητων υλικών.

Η στοχαστική μοντελοποίηση που αναπτύχθηκε στην κατεύθυνση της προσομοίωσης της δομής των υλικών προσφέρει μια σειρά από σημαντικά πλεονεκτήματα συγκρινόμενη με αντίστοιχα μοντέλα της βιβλιογραφίας. Συγκεκριμένα:

- Δυνατότητα λεπτομερούς μοντελοποίησης μονομερών και μοριακών υλικών σε δύο και τρεις διαστάσεις, λαμβάνοντας υπόψη τη δομή του μορίου, όπως αυτή περιγράφεται από το χημικό του τύπο, καθώς και το πλήθος των χαρακτηριστικών ομάδων που συνεισφέρουν στην προστασία του μορίου/μονομερούς.
- Δυνατότητα τοποθέτησης δευτερευόντων μορίων στο ίδιο πλέγμα με στόχο την ορθότερη αναπαράσταση της σύστασης του υμενίου. Τα δευτερεύοντα αυτά μόρια μπορεί να είναι μόρια φωτοευαίσθητοποιητή ή βάσης, η οποία δρα ως αναστολέας του φωτοχημικά παραγόμενου οξέος.
- Περιορισμός στην τοποθέτηση ενός μόνο κόμβου μίας αλυσίδας / μορίου ανά κελί πλέγματος
- Δυνατότητα χρήσης δεδομένων ενεργειακής εναπόθεσης (δηλ. την έκθεση του φωτοευαίσθητου υμενίου) από προσομοιωτές αναλυτικών μοντέλων, όπως προσομοιωτές οπτικής λιθογραφίας (PROLITH, Dr. Litho) και προσομοιωτές e-beam (Monte Carlo).
- Προσομοίωση της επίδρασης του αναστολέα του οξέος κατά τη διάχυση.
- Δυνατότητα μοντελοποίησης «πολύπλοκων» μορίων, όπως π.χ. συμπολυμερή όπου ο φωτοευαίσθητοποιητής αποτελεί μέρος της αλυσίδας (δηλ. είναι ένα από τα μονομερή του συμπολυμερούς).

Εκτός της μοντελοποίησης της δομής του φωτοευαίσθητου υλικού, ο προσομοιωτής που αναπτύχθηκε περιλαμβάνει δύο διαφορετικούς αλγόριθμους προσομοίωσης της θέρμανσης μετά την έκθεση, για τη διάχυση του οξέος μέσα στο υμένιο, κάνοντας χρήση τυχαίων περιπάτων, καθώς και τρεις διαφορετικούς αλγόριθμους για την προσομοίωση της εμφάνισης, λαμβάνοντας υπόψη τη διακριτή δομή του φωτοευαίσθητου υλικού. Οι δύο από αυτούς τους αλγόριθμους βασίζονται στο μοντέλο του κρίσιμου ποσοστού ιονισμού, ενώ ο τρίτος χρησιμοποιεί αναλυτικές εξισώσεις του ρυθμού εμφάνισης συναρτήσεως του βάθους στο υμένιο, όμοια με τα περισσότερα αναλυτικά μοντέλα. Τέλος, παρουσιάστηκε

μία μεθοδολογία ενοποίησης του στοχαστικού προσομοιωτή με αναλυτικές προσομοιώσεις για τον υπολογισμό της ενεργειακής εναπόθεσης στο υμένιο, κατά το στάδιο της έκθεσης.

Η μελέτη που έγινε με βάση αυτόν τον προσομοιωτή, επικεντρώθηκε στην επίδραση των παραμέτρων της διεργασίας στην παραγόμενη τραχύτητα των δομών που αποτυπώνονται στο υμένιο του φωτοευαίσθητου υλικού. Η τραχύτητα αποτελεί μαζί με την κρίσιμη διάσταση τις δυο σημαντικότερες παραμέτρους που πρέπει να ικανοποιεί μια τεχνολογία λιθογραφίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για την επίτευξη μικρής πλευρικής τραχύτητας και διακύμανσης της κρίσιμης διάστασης κυρίαρχες παράμετροι είναι το μέγεθος των μορίων του φωτοευαίσθητου υλικού καθώς και η ευαισθησία του. Οι διαστάσεις των μορίων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες, με τα μοριακά υλικά να φαίνονται καταλληλότερα για αυτό το σκοπό. Η ευαισθησία του υλικού έχει άμεση σχέση με το απαιτούμενο μήκος διάχυσης του οξέος κατά το στάδιο του ΡΕΒ. Μείωση του μήκους διάχυσης με ταυτόχρονη επίτευξη μεγάλης διακριτικής ικανότητας απαιτεί αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοευαίσθητοποιητή στο υμένιο. Η σύγκριση της παραγόμενης τραχύτητας μεταξύ των περιπτώσεων μίγματος πολυμερούς / PAG και με τα μόρια του PAG ως μέρος των πολυμερικών αλυσίδων, έδειξε ότι η δεύτερη περίπτωση οδηγεί σε μείωση της τραχύτητας, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας.

Από πειραματικής σκοπιάς, μελετήθηκαν τόσο εμπορικά φωτοευαίσθητα υλικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, όσο και μοριακά υλικά τα οποία αναπτύχθηκαν στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Για τη μελέτη αυτή αναπτύχθηκε λογισμικό κατάλληλο για την επεξεργασία φασμάτων ανάκλασης από υμένια κατά το στάδιο της εμφάνισης. Το λογισμικό αυτό κάνει χρήση αλγορίθμων προσαρμογής αναλυτικών σχέσεων σε πειραματικά δεδομένα, και είναι σε θέση να μελετήσει την εξέλιξη του πάχους του υμενίου του φωτοευαίσθητου υλικού με το χρόνο.

Τόσο ο στοχαστικός προσομοιωτής, όσο και το λογισμικό προσαρμογής φασμάτων ανάκλασης, που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάση για τη περαιτέρω μελέτη της επίδρασης των συνθηκών της διεργασίας στην παραγόμενη πλευρική τραχύτητα. Ο προσομοιωτής σχεδιάστηκε με γνώμονα την ταχύτητα χωρίς όμως να θυσιάζεται η ευελιξία του. Αυτό σημαίνει ότι με το ίδιο υπόβαθρο μπορούν να μελετηθούν νέοι αλγόριθμοι εμφάνισης (όπως παρουσιάστηκε για την περίπτωση της αναλυτικής σχέσης του ρυθμού εμφάνισης με το βάθος στο υμένιο), πιο πολύπλοκοι αλγόριθμοι διάχυσης του οξέος και αντίδρασης με τον αναστολέα, καθώς και η χρήση αναλυτικών μοντέλων για την προσομοίωση της έκθεσης, κάτι το οποίο θα τον μετατρέψει σε αυτόνομο και ολοκληρωμένο προσομοιωτή λιθογραφίας.

Ο στοχαστικός προσομοιωτής χρησιμοποιήθηκε και στα πλαίσια των ερευνητικών προγραμμάτων CMOS-NANO και MD<sup>3</sup> για τη μελέτη της επίδρασης νέων μεθόδων αποτύπωσης νανο-δομών στην παραγόμενη πλευρική τραχύτητα. Μία από αυτές τις μεθόδους είναι η μέθοδος του pattern – doubling (Fuhrmann, et al. 2008) η οποία αναπτύχθηκε για την αποτύπωση δομών μικρότερων των 32nm. Η προσομοίωση έδειξε ότι η συγκεκριμένη μέθοδος έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη πλευρική τραχύτητα στην παραγόμενη δομή, κάτι το οποίο επιβεβαιώθηκε και πειραματικά.

Περαιτέρω ανάπτυξη της στοχαστικής προσομοίωσης της δομής φωτοευαίσθητων υλικών θα απαιτούσε τη χρήση αλγορίθμων μοριακής δυναμικής για την τοποθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων και των μορίων στο πλέγμα. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα τη μετατροπή του στατικού πλέγματος σε δυναμικό, κάτι το οποίο θα έδινε τη δυνατότητα



μελέτης της επίδρασης των διαφόρων σταδίων της θέρμανσης, στο πάχος του υμενίου, στον ελεύθερο όγκο του καθώς και στη συγκέντρωση του φωτοευαισθητοποιητή, λόγω φαινομένων αποσύνθεσης κατά τη θέρμανση.

## 9 Βιβλιογραφία

- [1]. TexasInstruments. *The chip that Jack built*. 2008 [cited 2009 01/01]; Available from: <http://www.ti.com/corp/docs/kilbyctr/jackbuilt.shtml>.
- [2]. IEEE, G. H. N. *Robert N. Noyce Oral History*. 2008 [cited 2009 01/01]; Available from: [http://www.ieeeahn.org/wiki/index.php/Robert N. Noyce Oral History](http://www.ieeeahn.org/wiki/index.php/Robert_N._Noyce_Oral_History).
- [3]. Moore, G. E., *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics Magazine, 1965. **38**(8).
- [4]. Intel, C. *Excerpts from a conversation with Gordon Moore: Moore's Law*. 2005 [cited 2008 01/01]; Available from: [ftp://download.intel.com/museum/Moores\\_Law/Video-Transcripts/Excepts A Conversation with Gordon Moore.pdf](ftp://download.intel.com/museum/Moores_Law/Video-Transcripts/Excepts_A_Conversation_with_Gordon_Moore.pdf).
- [5]. Kanellos, M. *Moore's Law to roll on for another decade*. 2003 [cited 2008 01/01]; Available from: <http://news.cnet.com/2100-1001-984051.html>.
- [6]. Liddle, D. E., *The Wider Impact of Moore's Law*. Solid-State Circuits, 2006(Sept. 2006).
- [7]. Turing, A. M., *Computing Machinery and Intelligence*. Mind, 1950. **LIX**(236): p. 433 - 460.
- [8]. IEEE, *The Technical Impact of Moore's Law*. IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter, 2006. **20**(3).
- [9]. Mollick, E., *Establishing Moore's Law*. IEEE Annals of the History of Computing, 2006. **28**(3): p. 62-75.
- [10]. Lemon, S. and Krazit, T. *With chips, Moore's Law is not the problem*. 2005 [cited 2009 01/01]; Available from: [http://www.infoworld.com/article/05/04/19/HNmooreslaw\\_1.html](http://www.infoworld.com/article/05/04/19/HNmooreslaw_1.html).
- [11]. Mallozzi, J. *Building a Sustainable Future for Photomasks*. 2004 [cited 2009 01/01]; Available from: <http://www.rdmag.com/ShowPR.aspx?PUBCODE=014&ACCT=1400000100&ISSUE=0406&RELTYPE=PR&ORIGRELTYPE=CVS&PRODCODE=00000000&PRODLETT=AB&CommonCount=0>.
- [12]. Erdmann, A. and Henke, W. *Simulation of optical lithography. Selected Papers from International Conference on Optics and Optoelectronics '98*, Dehradun, India, 1999
- [13]. ITRS. *International Technology Roadmap of Semiconductors web page*. Site; Available from: <http://www.itrs.net/>.
- [14]. ITRS, *ITRS 2008 Update*. 2008.
- [15]. Lorusso, G. F., Leunissen, L. H. A., Gustin, C., Mercha, A., Jurczak, M., Marchman, H. M. and Azordegan, A. *Impact of line width roughness on device performance. Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XX*, San Jose, CA, USA, 2006
- [16]. ITRS, *ITRS 2000 Update*. 2000.
- [17]. Oldiges, P., Lin, Q., Petrillo, K., Sanchez, M., leong, M., Hargrove, M. and IBM SRDC, H. *Modeling line edge roughness effects in sub 100 nanometer gatelength devices*, 2000
- [18]. Gogolides, E., Constantoudis, V., Patsis, G. P. and Tserepi, A., *A review of line edge roughness and surface nanotexture resulting from patterning processes*. Microelectronic Engineering, 2006. **83**(4-9): p. 1067-1072.
- [19]. Osborne, M. *Carl Zeiss SMT's 'PROVE' handles mask pattern alignment and registration at 32nm* 2008 [cited 2009 01/01]; Available from: [http://www.fabtech.org/product\\_briefings/a/new\\_product\\_carl\\_zeiss\\_smts\\_prove\\_handles\\_mask\\_pattern\\_alignment\\_and\\_regist/](http://www.fabtech.org/product_briefings/a/new_product_carl_zeiss_smts_prove_handles_mask_pattern_alignment_and_regist/).
- [20]. Brunner, T. A., *Why optical lithography will live forever*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003. **21**(6): p. 2632-2637.
- [21]. Dill, F. H., *Optical lithography*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1975. **22**(7): p. 440-444.

- [22]. Dill, F. H., Hornberger, W. P., Hauge, P. S. and Shaw, J. M., *Characterization of positive photoresist*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1975. **22**(7): p. 445-452.
- [23]. Konnerth, K. L. and Dill, F. H., *In-situ measurement of dielectric thickness during etching or developing processes*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1975. **22**(7): p. 452-456.
- [24]. Dill, F. H., Neureuther, A. R., Tuttle, J. A. and Walker, E. J., *Modeling projection printing of positive photoresists*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1975. **22**(7): p. 456-464.
- [25]. Oldham, W. G., Nandgaonkar, S. N., Neureuther, A. R. and O'Toole, M., *A general simulator for VLSI lithography and etching processes: Part I&#8212;Application to projection lithography*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1979. **26**(4): p. 717-722.
- [26]. Mack, C. A. *PROLITH: A COMPREHENSIVE OPTICAL LITHOGRAPHY MODEL*. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Santa Clara, CA, USA, 1985
- [27]. Van Zant, P., *Microchip fabrication : a practical guide to semiconductor processing*. 5th ed. 2004, New York: McGraw-Hill. xiii, 642 p.
- [28]. Ito, H. and Willson, C. G., *CHEMICAL AMPLIFICATION IN THE DESIGN OF DRY DEVELOPING RESIST MATERIALS*. Polymer Engineering and Science, 1983. **23**(18): p. 1012-1018.
- [29]. Tsiartas, P. C., Flanagan, L. W., Henderson, C. L., Hinsberg, W. D., Sanchez, I. C., Bonnacaze, R. T. and Willson, C. G., *The mechanism of phenolic polymer dissolution: A new perspective*. Macromolecules, 1997. **30**(16): p. 4656-4664.
- [30]. Sensu, Y., Sekiguchi, A., Mori, S. and Honda, N. *Profile simulation of SU-8 thick film resist*. Advances in Resist Technology and Processing XXII, San Jose, CA, USA, 2005
- [31]. Lyons, D., Beauchemin, J. B. T. and Garrard, S. *Unique spin coat process for positive photoresists*. Advances in Resist Technology and Processing XII, Santa Clara, CA, USA, 1995
- [32]. Bornside, D. E., Macosko, C. W. and Scriven, L. E., *Modeling of Spin Coating*. Journal of imaging technology, 1987. **13**(4): p. 122-130.
- [33]. Meyerhofer, D., *Characteristics of resist films produced by spinning*. Journal of Applied Physics, 1978. **49**(7): p. 3993-3997.
- [34]. Pain, L., Cornec, C. L., Rosilio, C. and Paniez, P. J. *Free volume variations during exposure and PEB of DUV positive resists: effect on dissolution properties*. Advances in Resist Technology and Processing XIII, Santa Clara, CA, USA, 1996
- [35]. Beauchemin, J. B. T., Ebersole, C. E. and Daraktchiev, I. S. *Influence of retained and absorbed solvent on novolak- and resist- film dissolution and thermal behavior*. Advances in Resist Technology and Processing XI, San Jose, CA, USA, 1994
- [36]. Salamy, T. E., Brzozowy, D., Fitzgerald, E., Sienko, G. and Wakefield, P. *Solvent effects in positive photoresists*. Proceedings - The Electrochemical Society, 1989
- [37]. Frank, C. W., Rao, V., Despotopoulou, M. M., Pease, R. F. W., Hinsberg, W. D., Miller, R. D. and Rabolt, J. F., *Structure in Thin and Ultrathin Spin-Cast Polymer Films*. Science, 1996. **273**(5277): p. 912-915.
- [38]. Fadda, E., Clarisse, C. and Paniez, P. J. *Bake mechanisms in novolak-based photoresist films: investigation by contact angle measurements*. Advances in Resist Technology and Processing XIII, Santa Clara, CA, USA, 1996
- [39]. Paniez, P. J., Rosilio, C., Mouanda, B. and Vinet, F. *Origin of delay times in chemically amplified positive DUV resists*. Advances in Resist Technology and Processing XI, San Jose, CA, USA, 1994
- [40]. Paniez, P. J., Festes, G. and Chollet, J.-P. E. *Physical description of lithographic processes: correlation between bake conditions and photoresist contrast*. Advances in Resist Technology and Processing IX, San Jose, CA, USA, 1992

- [41]. Tollkóhn, B., *Neue Methoden zur automatischen Kalibrierung von Modellparametern für die Simulation optischer Lithographieprozesse*. 2006: Erlangen.
- [42]. Koshiba, M., Murata, M., Matsui, M. and Harita, Y., *Thermally Induced and Base Catalyzed Reactions of Naphthoquinone Diazides*. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 1988. **920**: p. 364-371.
- [43]. Ito, H., Breyta, G., Hofer, D. C., Fischer, T. and Prime, R. B. *Influence of acid generator structure on T-top formation in high-temperature bake processes for environmental stabilization*. *Advances in Resist Technology and Processing XII*, Santa Clara, CA, USA, 1995
- [44]. Mack, C. A., DeWitt, D. P., Tsai, B. K. and Yetter, G. *Modeling of solvent evaporation effects for hot plate baking of photoresist*. *Advances in Resist Technology and Processing XI*, San Jose, CA, USA, 1994
- [45]. Dammel, R., *Diazonaphthoquinone-based resists*. 1993: SPIE Press.
- [46]. Fedynshyn, T., *Resist with reduced line edge roughness*. 2005, Google Patents.
- [47]. Meiring, J. E., Michaelson, T. B., Jamieson, A. T., Schmid, G. M. and Willson, C. G. *Using mesoscale simulation to explore photoresist line edge roughness*. *Advances in Resist Technology and Processing XXII*, San Jose, CA, USA, 2005
- [48]. Lin, E. K., Soles, C. L., Goldfarb, D. L., Trinque, B. C., Burns, S. D., Jones, R. L., Lenhart, J. L., Angelopoulos, M., Willson, C. G., Satija, S. K. and Wu, W. L., *Direct measurement of the reaction front in chemically amplified photoresists*. *Science*, 2002. **297**(5580): p. 372-375.
- [49]. Jakatdar, N. H., Bao, J., Spanos, C. J., Subramanian, R. and Rangarajan, B. *Physical modeling of deprotection-induced thickness loss*. *Advances in Resist Technology and Processing XVI*, Santa Clara, CA, USA, 1999
- [50]. Schmid, G. M., Stewart, M. D., Burns, S. D. and Willson, C. G., *Mesoscale Monte Carlo Simulation of Photoresist Processing*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004. **151**(2): p. G155-G161.
- [51]. Ocola, L. E., *Soluble site density model for negative and positive chemically amplified resists*. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2003. **21**(1): p. 156-161.
- [52]. Eugene, H. and Alfred, A., *Optics*. 1987, Massachusetts: Addison-Wesley
- [53]. Jenkins, F. and White, H., *Fundamentals of Optics*. 1981: McGraw-Hill INC.
- [54]. Goodman, J., *Introduction to Fourier optics*. 2005: Roberts & Co.
- [55]. Mack, C. *Understanding focus effects in submicron optical lithography*, 1988
- [56]. Bernard, D., *Simulation of focus effects in photolithography*. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 1988. **1**(3): p. 85-97.
- [57]. Middlehoek, S., *Projection Masking, Thin Photoresist Layers and Interference Effects*. *IBM Journal of Research and Development*, 1970. **14**(2): p. 117-124.
- [58]. Korka, J. E., *Standing Waves in Photoresists*. *Appl. Opt.*, 1970. **9**(4): p. 969-970.
- [59]. Widmann, D. W., *Quantitative Evaluation of Photoresist Patterns in the 1 -  $\mu$ m Range*. *Appl. Opt.*, 1975. **14**(4): p. 931-934.
- [60]. Skoog, D. A., *Fundamentals of analytical chemistry*. 8th ed. 2004, Belmont, CA: Thomson-Brooks/Cole. 1 v. (various pagings).
- [61]. Mack, C. A., *Analytical expression for the standing wave intensity in photoresist*. *Appl. Opt.*, 1986. **25**(12): p. 1958-1961.
- [62]. Shaw, J. M., Frisch, M. A. and Dill, F. H., *Thermal Analysis of Positive Photoresist Films by Mass Spectrometry*. *IBM Journal of Research and Development*, 1977. **21**(3): p. 219-226.
- [63]. Mack, C. A., *Absorption and exposure in positive photoresist*. *Appl. Opt.*, 1988. **27**(23): p. 4913-4919.
- [64]. Albers, J. and Novotny, D. B., *Intensity Dependence of Photochemical Reaction Rates for Photoresists*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1980. **127**(6): p. 1400-1403.

- [65]. Diamond, J. J. and Sheats, J. R., *Simple algebraic description of photoresist exposure and contrast enhancement*. Electron Device Letters, IEEE, 1986. **7**(6): p. 383-386.
- [66]. Babu, S. V. and Barouch, E., *Exact solution of Dill's model equations for positive photoresist kinetics*. Electron Device Letters, IEEE, 1986. **7**(4): p. 252-253.
- [67]. Fujita, H., Kishimoto, A. and Matsumoto, K., *Concentration and temperature dependence of diffusion coefficients for systems polymethyl acrylate and n-alkyl acetates*. Transactions of the Faraday Society, 1960. **56**: p. 424-437.
- [68]. Bornside, D. E., Macosko, C. W. and Scriven, L. E., *Spin Coating of a PMMA/Chlorobenzene Solution*. Journal of The Electrochemical Society, 1991. **138**(1): p. 317-320.
- [69]. MacDonald, S. A., Clecak, N. J., Wendt, H. R., Willson, C. G., Snyder, C. D., Knors, C. J., Deyoe, N. B., Maltabes, J. G., Morrow, J. R., McGuire, A. E. and Holmes, S. J. *Airborne chemical contamination of a chemically amplified resist. Advances in Resist Technology and Processing VIII*, 1991
- [70]. Dean, K. and Carpio, R., *Contamination of Positive Deep-UV Photoresists*. OCG Interface, 1994. **94**.
- [71]. Ohfujii, T., Timko, A. G., Nalamasu, O. and Stone, D. R. *Dissolution rate modeling of a chemically amplified positive resist. Advances in Resist Technology and Processing X*, San Jose, CA, USA, 1993
- [72]. Incropera, F. P., *Fundamentals of heat and mass transfer*. 6th ed. 2007, Hoboken, NJ: John Wiley. xxv, 997 p.
- [73]. Koyler, J., *Thermal Properties of Positive Photoresist and Their Relationship to VLSI Processing*. Proceedings, Kodak Microelectronic Interface, 1979. **79**: p. 150-165.
- [74]. Dill, F. H. and Shaw, J. M., *Thermal Effects on the Photoresist AZ1350J*. IBM Journal of Research and Development, 1977. **21**(3): p. 210-218.
- [75]. Johnson, D. *Thermolysis of positive photoresists*, 1986
- [76]. Mack, C. and Carback, R. *Modeling the effects of prebake on positive resist processing*, 1985
- [77]. Walker, E. J., *Reduction of photoresist standing-wave effects by post-exposure bake*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1975. **22**(7): p. 464-466.
- [78]. Narasimham, M. and Lounsbury, J. *Dissolution Characterization of Some Positive Photoresist Systems*, 1977
- [79]. Mack, C. A., *Development of Positive Photoresists*. Journal of The Electrochemical Society, 1987. **134**(1): p. 148-152.
- [80]. Mack, C. A., *New Kinetic Model for Resist Dissolution*. Journal of The Electrochemical Society, 1992. **139**(4): p. L35-L37.
- [81]. Deok Jung, K., Oldham, W. G. and Neureuther, A. R., *Development of positive photoresist*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1984. **31**(12): p. 1730-1736.
- [82]. Pampalone, T., *Novolac resins used in positive resist systems*. Solid State Technology, published, 1984: p. 115-120.
- [83]. Neureuther, A. and Dill, F., *Photoresist modeling and device fabrication applications*. Optical And Acoustical Micro-Electronics, Polytechnic Press (New York: 1974) pp, 1974: p. 233-249.
- [84]. Stover, H. L., Nagler, M., Bol, I. and Miller, V. *SUBMICRON OPTICAL LITHOGRAPHY: I-LINE LENS AND PHOTORESIST TECHNOLOGY. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Santa Clara, CA, USA, 1984
- [85]. Bol, I. I. *HIGH-RESOLUTION OPTICAL LITHOGRAPHY USING DYED SINGLE-LAYER RESIST. Kodak Publication*, San Diego, CA, USA, 1985
- [86]. Levenson, M. D., Viswanathan, N. S. and Simpson, R. A., *Improving resolution in photolithography with a phase-shifting mask*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1982. **29**(12): p. 1828-1836.

- [87]. Levenson, M. D., Goodman, D. S., Lindsey, S., Bayer, P. W. and Santini, H. A. E., *The phase-shifting mask II: Imaging simulations and submicrometer resist exposures*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1984. **31**(6): p. 753-763.
- [88]. Prouty, M. and NEUREUTHER, A., *Optical imaging with phase shift masks*. SPIE milestone series, 2004. **178**: p. 397-401.
- [89]. Mack, C. A. *Algorithm for optimizing stepper performance through image manipulation*. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, San Jose, CA, USA, 1990
- [90]. Thane, N. S., Mack, C. A. and Sethi, S. S. *Lithographic effects of metal reflectivity variations*. *Integrated Circuit Metrology, Inspection, and Process Control VII*, San Jose, CA, USA, 1993
- [91]. Yoshino, H., Ohfuji, T. and Aizaki, N. *Process window analysis of the ARC and TAR systems for quarter-micron optical lithography*. *Advances in Resist Technology and Processing XI*, San Jose, CA, USA, 1994
- [92]. Katz, B. A., Rogoff, R., Foster, J., Rericha, W. T., Rolfson, J. B., Holscher, R. D., Sager, C. B. and Reynolds, P. *Lithographic performance at sub-300-nm design rules using a high-NA I-line stepper with optimized NA and ( $\sigma$ ) in conjunction with advanced PSM technology*. *Optical/Laser Microlithography VII*, San Jose, CA, USA, 1994
- [93]. Deshpande, V. A., Holland, K. L. and Hong, A. *Isolated-grouped linewidth bias on SVGL Micrascan*. *Optical/Laser Microlithography*, San Jose, CA, USA, 1993
- [94]. Henderson, R. C. and Otto, O. W. *Correcting for proximity effect widens process latitude*. *Optical/Laser Microlithography VII*, San Jose, CA, USA, 1994
- [95]. Engstrom, H. L. and Beacham, J. E. *On-line photolithography modeling using spectrophotometry and Prolith/2*. *Integrated Circuit Metrology, Inspection, and Process Control VIII*, San Jose, CA, USA, 1994
- [96]. Kasahara, J. S., Dusa, M. V. and Perera, T. *Evaluation of a photoresist process for 0.75-micron g-line lithography*. *Optical/Laser Microlithography IV*, 1991
- [97]. Puttlitz, E. A., Collins, J. P., Glynn, T. M. and Linehan, L. L. *Characterization of profile dependency on nitride substrate thickness for a chemically amplified I-line negative resist*. *Advances in Resist Technology and Processing XII*, Santa Clara, CA, USA, 1995
- [98]. Mahoney, P. F. and Mack, C. A. *Cost analysis of lithographic characterization: an overview*. *Optical/Laser Microlithography*, San Jose, CA, USA, 1993
- [99]. Patsis, G. P. and Gogolides, E., *Material and process effects on line-edge-roughness of photoresists probed with a fast stochastic lithography simulator*. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2005. **23**(4): p. 1371-1375.
- [100]. Patsis, G. P. and Gogolides, E., *Effects of model polymer chain architectures and molecular weight of conventional and chemically amplified photoresists on line-edge roughness*. *Stochastic simulations*. *Microelectronic Engineering*, 2006. **83**(4-9 SPEC. ISS.): p. 1078-1081.
- [101]. Cormen, T. H., *Introduction to algorithms*. 2nd ed. 2001, Cambridge, Mass.: MIT Press. xxi, 1180.
- [102]. Drygiannakis, D., Patsis, G. P., Raptis, I., Niakoula, D., Vidali, V., Couladouros, E., Argitis, P. and Gogolides, E., *Stochastic simulation studies of molecular resists*. *Microelectronic Engineering*, 2007. **84**(5-8): p. 1062-1065.
- [103]. Lee, C.-T., Henderson, C. L., Wang, M., Gonsalves, K. E. and Yueh, W. *Effects of photoacid generator incorporation into the polymer main chain on 193 nm chemically amplified resist behavior and lithographic performance*, 2007
- [104]. Flanagan, L. W., McAdams, C. L., Hinsberg, W. D., Sanchez, I. C. and Willson, C. G., *Mechanism of phenolic polymer dissolution: importance of acid-base equilibria*. *Macromolecules*, 1999. **32**(16): p. 5337-5343.

- [105]. Burns, S. D., Schmid, G. M., Tsiartas, P. C., Willson, C. G. and Flanagan, L., *Advancements to the critical ionization dissolution model*. Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2002. **20**(2): p. 537-543.
- [106]. Drygiannakis, D., Raptis, I., Patsis, G. P., Boudouvis, A. and vanWerden, K., *Processing effects on the dissolution properties of thin chemically amplified photoresist films*. Microelectronic Engineering, 2008. **85**(5-6): p. 955-958.
- [107]. Atsushi Sekiguchi, M. K. T. M. Y. M., *Measuring system for simulation parameters of chemical amplification resist systems*. Electronics and Communications in Japan (Part II: Electronics), 1999. **82**(2): p. 30-38.
- [108]. Sohn, Y. S., Oh, H. K. and An, I., *Parameter extraction for 193 nm chemically amplified resist from refractive index change*. Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2001. **19**(6): p. 2077-2081.
- [109]. Bunday, B. D., Bishop, M., McCormack, J. D. W., Villarrubia, J. S., Vladar, A. E., Dixon, R., Vorburger, T. V., Orji, N. G. and Allgair, J. A. *Determination of optimal parameters for CD-SEM measurement of line-edge roughness*. Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XVIII, Santa Clara, CA, USA, 2004
- [110]. Leunissen, L. H. A., Lorusso, G. F., Ercken, M., Croon, J. A., Yang, H., Azordegan, A. and DiBiase, T. *Full spectral analysis of line width roughness*. Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XIX, San Jose, CA, USA, 2005
- [111]. Yoshimura, T., Nakayama, Y. and Okazaki, S. *Acid-diffusion effect on nanofabrication in chemical amplification resist*. Proceedings of the 36th International Symposium on electron, iron, and photon beams, Orlando, Florida (USA), 1992
- [112]. Masuda, S., Ma, X., Noya, G. and Pawlowski, G. *Lithography and line-edge roughness of high-activation-energy resists*. Advances in Resist Technology and Processing XVII, Santa Clara, CA, USA, 2000
- [113]. Patsis, G. P. and Gogolides, E., *Effects of model polymer chain architectures of photoresists on line-edge-roughness: Monte Carlo simulations*. Journal of Physics: Conference Series, 2005. **10**: p. 389-392.
- [114]. Constantoudis, V., Patsis, G. P. and Gogolides, E. *Photoresist line-edge roughness analysis using scaling concepts*. Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XVII, Santa Clara, CA, USA, 2003
- [115]. Linton, T., Chandhok, M., Rice, B. and Schrom, G. *Determination of the line edge roughness specification for 34 nm devices*, 2002
- [116]. Marschner, T., Lee, A., Fuchs, S., Voelkel, L. and Stief, C. *193-nm resist roughness characterization and process propagation investigation using a CD-SEM*, 2004
- [117]. Constantoudis, V., Gogolides, E., Roberts, J. and Stowers, J. K. *Characterization and modeling of line width roughness (LWR)*. Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XIX, San Jose, CA, USA, 2005
- [118]. Constantoudis, V., Patsis, G. P., Tserapi, A. and Gogolides, E., *Quantification of line-edge roughness of photoresists. II. Scaling and fractal analysis and the best roughness descriptors*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003. **21**(3): p. 1019-1026.
- [119]. Leunissen, L., Lawrence, W. and Ercken, M., *Line edge roughness: experimental results related to a two-parameter model*. Microelectronic Engineering, 2004. **73**: p. 265-270.
- [120]. Bunday, B., Bishop, M., Villarrubia, J. and Vladar, A. *CD-SEM measurement line-edge roughness test patterns for 193-nm lithography*, 2003
- [121]. Yao, N. and Wang, Z., *Handbook of microscopy for nanotechnology*. 2005: Kluwer Academic Publishers.
- [122]. Bhushan, B. and Fuchs, H., *Applied Scanning Probe Methods II: Scanning Probe Microscopy Techniques*. 2006: Springer.

- [123]. Shin, J., Ma, Y. and Cerrina, F., *Depth dependence of resist line-edge roughness: Relation to photoacid diffusion length*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2002. **20**: p. 2927.
- [124]. Ma, Y. and Cerrina, F., *Effect of a surface inhibition layer on line edge roughness*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2005. **23**: p. 1096.
- [125]. Foucher, J., Fabre, A. and Gautier, P. *CD-AFM versus CD-SEM for resist LER and LWR measurements*, 2006
- [126]. Chou, S. Y., Krauss, P. R. and Renstrom, P. J., *Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution*. Science, 1996. **272**(5258): p. 85-87.
- [127]. Lasagni A., Holzapfel C., Weirich T. and F., M., *Laser interference metallurgy: A new method for periodic surface microstructure design on multilayered metallic thin films*. Applied Surface Science, 2007. **253**(19): p. 8070-8074.
- [128]. Tsikrikas, N., Drygiannakis, D., Patsis, G. P., Kokkoris, G., Raptis, I. and Gogolides, E. *Stochastic simulation of material and process effects on the patterning of complex layouts. Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXI*, San Jose, CA, USA, 2007
- [129]. Tsikrikas, N., Drygiannakis, D., Patsis, G. P., Raptis, I., Gerardino, A., Stavroulakis, S. and Voyiatzis, E. *Pattern matching, simulation, and metrology of complex layouts fabricated by electron beam lithography*, 2007
- [130]. Tsikrikas, N., Drygiannakis, D., Patsis, G., Raptis, I., Stavroulakis, S. and Voyiatzis, E., *Stochastic simulation of material and process effects on the patterning of complex layouts*. Japanese Journal of Applied Physics, 2007. **46**(9B): p. 6191-6197.
- [131]. Tsikrikas, N., Drygiannakis, D., Valamontes, E. S., Raptis, I. and Patsis, G. P., *Simulation of E-beam Edge Acuity Effect on the Resolution and LER of Chemically Amplified Resists*, in *Micro-Nano Conference*. 2008: Japan.
- [132]. DrLitho. *Dr.Litho: Lithography Simulation*. Available from: <http://www.drlitho.com/cms/website.php>.
- [133]. Abeles, F., *\*SUR LA PROPAGATION DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES DANS LES MILIEUX STRATIFIES*. Annales De Physique, 1948. **3**(4): p. 504-520.
- [134]. Born, M., *Optik; ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*. 2., unveränderte Aufl. ed. 1965, Berlin, New York,: Springer-Verlag. viii, 591 p.
- [135]. Vasicek, A., *\*Sur La Reflexion De La Lumiere Sur Des Verres Supportant Des Couches Minces Multiples*. Journal De Physique Et Le Radium, 1950. **11**(7): p. 342-345.
- [136]. Forouhi, A. and Bloomer, I., *Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics*. Physical review B, 1986. **34**(10): p. 7018-7026.
- [137]. Levenberg, K., *A method for the solution of certain non-linear problems in least squares*. Q. Appl. Math, 1944. **2**(2): p. 164-168.
- [138]. Marquardt, D., *An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters*. Soc. Indust. Appl. Math, 1963. **11**(2).
- [139]. Snyman, J., *Practical mathematical optimization: an introduction to basic optimization theory and classical and new gradient-based algorithms*. 2005: Springer.
- [140]. Raptis, I., Niakoula, D., Tegou, E., Bellas, V., Gogolides, E., Argitis, P., Papadokostaki, K. G. and Ioannidis, A., *Resist process issues related to the glass transition changes in chemically amplified resist films*. Microelectronic Engineering, 2003. **67-68**: p. 283-291.
- [141]. Hinsberg, W., Houle, F. A., Lee, S. W., Ito, H. and Kanazawa, K., *Characterization of reactive dissolution and swelling of polymer films using a quartz crystal microbalance and visible and infrared reflectance spectroscopy*. Macromolecules, 2005. **38**(5): p. 1882-1898.
- [142]. Toriumi, M., Santillan, J., Itani, T., Kozawa, T. and Tagawa, S. *Dissolution characteristics and reaction kinetics of molecular resists for extreme-ultraviolet lithography*, 2007



- [143]. Gogolides, E., Argitis, P., Couladouros, E. A., Vidali, V. P., Vasilopoulou, M., Cordoyiannis, G., Diakoumakos, C. D. and Tserepi, A., *Photoresist etch resistance enhancement using novel polycarbocyclic derivatives as additives*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003. **21**(1): p. 141-147.
- [144]. Vannuffel, C., Djian, D., Tedesco, S., Niakoula, D., Argitis, P., Vidali, V. P., Couladouros, E. and Solak, H. *Exposure of molecular glass resist by e-beam and EUVIL*. *Advances in Resist Materials and Processing Technology XXIV*, San Jose, CA, USA, 2007
- [145]. Landauer, R., *Electrical conductivity in inhomogeneous media*. AIP Conference Proceedings, 1978. **40**(1): p. 2-45.
- [146]. Fuhrmann, J., Fiebach, A., Uhle, M., Erdmann, A., Szmanda, C. R. and Truong, C., *A model of self-limiting residual acid diffusion for pattern doubling*. Microelectronic Engineering, 2008. **In Press, Corrected Proof**.

## 10 Παράρτημα Α

### Αρχείο περιγραφής του μορίου M21

```
Group(1){CanBeDeprotected = false; }
Group(2){CanBeDeprotected = false; }
Group(3){CanBeDeprotected = true; }
Node{ Group = 1;
  Node{ Group = 1; }
  Node{ Group = 1; }
  Node{ Group = 1; }
  Node{ Group = 1; }
  Node{ Group = 1;
    Node{ Group = 2;
      Node{ Group = 2; }
      Node{ Group = 2; }
      Node{ Group = 2;
        Node{ Group = 3;
          }
        }
      }
    }
  }
}
Node{ Group = 1;
  Node{
    Group = 2;
    Node{ Group = 2; }
    Node{ Group = 2; }
    Node{ Group = 2;
      Node{ Group = 3; }
    }
  }
}
Node{ Group = 1;
  Node{ Group = 2;
    Node{ Group = 2; }
    Node{ Group = 2; }
    Node{ Group = 2;
      Node{ Group = 3; }
    }
  }
}
Node{ Group = 1;
  Node{ Group = 2;
    Node{ Group = 2; }
    Node{ Group = 2; }
    Node{ Group = 2;
      Node{ Group = 3; }
    }
  }
}
}
```

## 11 Παράρτημα Β

### Ολοκληρωμένος αλγόριθμος ανάπτυξης αλυσίδων στο πλέγμα

```
GrowChains(lattice, freeVolume, molDesc)
{
    Array<bool> cellCheckedForStartPos(lattice.m_Width,
lattice.m_Height, lattice.Depth);
    Array<bool> cellCheckedThisChain(lattice.m_Width,
lattice.m_Height, lattice.m_Depth);

    while(lattice.FreeVolume() > freeVolume)
    {
        status = InsertOneChain(molDesc, lattice,
cellCheckedForStartPos, cellCheckedThisChain);
        if(status == CHAIN_INSERTED_OK)
            continue;
        else if(status == CHAIN_FAILED || status == CHAIN_ERROR)
            break;
    }
}
```

```
ErrorCode InsertOneChain(molDesc, lattice, cellCheckedForStartPos,
cellCheckedThisChain)
{
    MarkFirstEmptyCell(lattice, cellCheckedForStartPos);

    while(true)
    {
        int x, y, z;
        if(!GetNewChainPosition(lattice, x, y, z,
cellCheckedForStartPos, cellCheckedThisChain))
        {
            return CHAIN_FAILED;
        }

        ChainID chainID = AddNewChainToLattice(lattice, x, y, z);
        if(chainID == INVALID_CHAIN_ID)
            return CHAIN_ERROR;

        cellCheckedForStartPos[x,y,z] = true;

        bool success = true;
        for(each child attached to root)
        {
            status = AddNodeToChain(chainID, child, x, y, z,
lattice, cellCheckedForStartPos, cellCheckedThisChain);
            if(status == CHAIN_ERROR)
                return CHAIN_ERROR;
            else if(status == CHAIN_FAILED)
            {
                RemoveChainFromLattice(chainID);
                success = false;
                break;
            }
        }

        if(success)
```

```

        break;
    }

    return CHAIN_INSERTED_OK;
}

ErrorCode AddNodeToChain(chainID, node, parentPos, lattice,
cellCheckedForStartPos, cellCheckedThisChain)
{
    unsigned int movementHistory = 0;
    while(true)
    {
        direction = SelectMovementDirection(lattice, parentPos,
movementHistory, position, dirVec);

        // Choose direction
        if(direction == DIR_UNKNOWN)
            return CHAIN_FAILED;

        if(!AddMonomerToChain(lattice, chainID, position,
dirVec))
            return CHAIN_ERROR;

        cellCheckedThisChain[position] = true;

        movementHistory |= direction;

        bool success = true;
        for(each child attached to this node)
        {
            status = AddNodeToChain(chainID, child, position,
lattice, cellCheckedForStartPos, cellCheckedThisChain);
            if(status == CHAIN_ERROR)
                return CHAIN_ERROR;
            else if(status == CHAIN_FAILED)
            {
                // Remove all children add so far...
                RemoveChainSubTree(lattice, chainID,
position);

                success = false;
                break;
            }
        }

        if(success)
            break;
    }

    return CHAIN_INSERTED_OK;
}

```

## 12 Παράρτημα Γ

### Η μέθοδος Levenberg – Marquardt

```
FitParams_LevMar(inout Vector params, in Func f, in int maxIter, in
float2 xyData[], in float threshold)
{
    float x2 = CalcError(f, params, xyData);
    float lamda = 0.001;

    Matrix alphaMat;
    Vector betaVec;
    Vector da;

    while(iter < maxIter)
    {
        {alphaMat, betaVec} = CalcAlphaBeta(f, params, lamda);
        da = SolveSystem(alphaMat, betaVec);

        Vector tempParams;
        tempParams = params + da;
        float new_x2 = CalcError(f, tempParams, xyData);
        if(new_x2 > x2)
            lamda = lamda * 10;
        else
        {
            x2 = new_x2;
            lamda = lamda * 0.1;
            params = tempParams;

            if(x2 < threshold)
                return;
        }
    }
}
```