

УДК 004.353.24:621.315.504.975

СТРУЙНАЯ НАНОЛИТОГРАФИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДИСПЛЕЕВ НА ОСНОВЕ АВТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

И.А. ТИМОЩЕНКО

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220080, Беларусь**Поступила в редакцию 21 марта 2008*

В работе теоретически обоснована возможность создания последовательного метода нанолитографии с предельно достижимыми параметрами при использовании жидкостных наноструй из химически активных элементов для создания дисплеев с полевой эмиссией и дисплеев на основе эмиссии электронов с проводящей поверхности. В результате исследований предложена схема нанолитографической установки, сделано сравнение с существующими параллельными методами литографии, рассчитана ее возможная производительность.

Ключевые слова: нанотехнологии, нанолитография.

Введение

В последние годы множество усилий и средств в мире направлены на работы в области нанотехнологии, которая позволяет получать различные наноразмерные материалы и структуры. Одним из возможных и перспективных направлений применения наноструктур являются средства отображения информации. В настоящее время активно развивается технология дисплеев на основе структур с автоэлектронной эмиссией – семейства дисплеев FED (Field Emission Display — дисплей с полевой эмиссией) и SED (Surface-conduction Electron-emitter Display — дисплей на основе эмиссии электронов с проводящей поверхности). Эти дисплеи состоят из миллионов микроизлучателей с холодными катодами. Они содержат внутреннюю стеклянную подложку, на которую нанесен поверхностный проводящий слой эмиссии электронов с множеством холодных катодов и электродов с матричной разводкой проводников сканирования и др. На обращенную к подложке внутреннюю сторону стеклянного экрана наносятся спектральные фильтры, люминофоры и прозрачные аноды. Небольшой зазор (порядка 1 мм) между панелью экрана и подложкой, из которого удален воздух, обеспечивается перегородками.

Автоэлектронная эмиссия возникает на границе проводящего материала, например металла и вакуума при большой напряженности электрического поля между катодом и вытягивающим электродом. Существуют два основных варианта холодных катодов: острый (катоде Спиндта), представляющий собой сформированную на проводящей подложке систему, состоящую из тонкого острия диаметром порядка 100 нм и вытягивающего электрода, расположенного на расстоянии нескольких сотен или даже десятков нанометров от острия (FED); лезвийный – пленочный электрод, с обеих сторон которого сформированы вытягивающие электроды. При этом электроны испускает край пленки, подобный лезвию бритвы (SED). Главное преимущество SED — управление холодной эмиссией низким напряжением. Для этого в катодный слой введены управляющие электроды, расположенные на минимальном (несколько нанометров) расстоянии от катодов.

Основная задача при создании автокатодов на остриях – снижение чрезвычайно высокой стоимости технологии формирования острий субмикронных размеров, так как очень сложно сформировать однородные структуры на больших площадях. Это стимулировало изучение других структур, пригодных для получения автоэмиссии, в том числе пленочных углеродных структур, структур на основе углеродных нанотрубок, формируемых либо методом химического осаждения из паровой фазы, либо осаждаемых катафорезом из суспензии, либо наносимых традиционной накаткой пасты из нанотрубок.

Другой путь решения задачи – создание нового метода нанолитографии, позволяющего создавать нанострия размером порядка 5 нм-10 нм для FED или щели шириной 5 нм-10 нм в катодах для SED. При этом значительно более дешевого по сравнению с существующими методами литографии.

Анализ современных параллельных методов литографии

В настоящее время основные усилия направлены на разработку 32-нм и 22-нм методов литографии. Основными технологиями являются лазерная 193-нм литография, экстремальная ультрафиолетовая литография с длиной волны 13 нм (EUVL) и печатная (наноимпринт) литография

В лазерной 193-нм литографии, для увеличения разрешающей способности без уменьшения длины волны лазера перешли от сухих литографических процессов к иммерсионной литографии. В ней используется прозрачная жидкость — пространство между проекционными линзами системы литографии и полупроводниковой пластиной заполняется жидкостью с высоким коэффициентом преломления. Это позволяет повысить глубину фокуса и разрешающую способность проецирующей системы, что, в свою очередь, позволяет обеспечить более высокие характеристики полупроводниковых микросхем, а также снизить потери при производстве. Однако в любой жидкости существуют непреодолимые помехи – нанопузырьки, которые значительно увеличивают дефектность микросхем. Все эти попытки все более удорожают процесс литографии.

Основной проблемой EUVL является невозможность использования преломляющей оптики из-за поглощения ее элементами ультрафиолетового излучения (УФ) [1]. Отражающая оптика на основе многослойных Брэгговских зеркал неэффективна, так как на каждом зеркале происходит 30 процентная потеря мощности излучения. Это ограничивает число оптических элементов для возможного использования, а также заставляет применять асферические поверхности, что в свою очередь увеличивает трудность получения необходимого результата. EUVL требует использование мощных источников излучения, например, синхротронного, что резко увеличивает стоимость установки. Попытки использования дешевых плазменных источников УФ излучения приводят к сильному загрязнению зеркал и увеличению времени экспозиции из-за низкой яркости источника. Таким образом, без создания дешевого мощного источника УФ излучения в диапазоне 13.5 нм решение проблемы выпуска серийной EUVL с приемлемой производительностью невозможно. По прогнозам, в целом предприятие, использующее такой технологический цикл, может стоить не менее десяти миллиардов долларов. Все это подталкивает к поиску принципиально новых путей создания методов нанолитографии.

Одним из таких путей является предложение фирмы HP использовать не фотометоды, а типографские методы нанопечати [2]. Импринт-литография основана на применении изготовленных с помощью сканирующей электронно-лучевой технологии наностампов, формирующих под действием давления и температуры изображение в полимерных пленках. В настоящее время обработка полупроводниковой пластины происходит слишком медленно и речь о коммерческом использовании еще не идет. К тому же технология импринт-литографии может применяться только в однослойных процессах, что не позволяет получить многослойные структуры.

Все используемые на сегодняшний день высокопроизводительные методы литографии являются параллельными. При этом эти методы требуют последовательного механического совмещения слоев. Увеличение числа слоев резко усложняет и удорожает сам технологический процесс.

Поэтому мы предлагаем отказаться от параллельных методов нанолитографии и перейти к последовательным методам, где операции совмещения слоев можно выполнять при одной механически фиксированной установке подложки. Это на порядок удешевит всю процедуру нанолитографии.

Анализ современных существующих последовательных методов литографии

Основным узлом последовательных нанотехнологических установок является нанореактор, в котором под воздействием энергии зонда происходят локальные физико-химические процессы в областях нанометровых размеров. Сам зонд последовательно (построчно) сканирует поверхность. Сканирование осуществляется либо магнитным полем в случае нанометровых электронных или ионных пучков либо механически по типу сканирующих микроскопов STM, AFM, либо по типу сканирующего оптического микроскопа ближнего поля (SNOM).

Использование электронных или ионных пучков для сканирования позволяет получить большое поле обзора вплоть до квадратных сантиметров. Теоретически разрешающая способность такого пучка будет определяться длиной волны де Бройля частицы. Например, для 150 эВ электрона должны получить разрешение 0.1 нм. Но на практике для сканирующей электронной микроскопии достигнуто разрешение всего 5 нм - 10 нм при энергии электронного пучка до 100 КэВ. Это связано с тем, что электронные и ионные пучки представляют собой «газообразные» струи с высокими кулоновскими силами отталкивания одноименных частиц, что не позволяет достичь высокой плотности пучка. Сложность фокусировки таких пучков приводит к невозможности создать высокий ток в пучке (низкая яркость), и, как следствие, получается низкая производительность. Кроме того, из-за накопления заряда, для работы с ними требуется электропроводящая подложка. Таким образом, из-за низкой производительности - более часа, сканирование с помощью электронных и ионных пучков в нанолитографии можно использовать только для изготовления эталонных масок. К тому же, высокая энергия фокусируемых электронов приводит к значительному разрушению используемых материалов, что ограничивает пространственную разрешающую способность метода. Преимуществом же является возможность непосредственного наблюдения (контроля) за процессом изготовления маски в разных энергетических диапазонах по вторичным электронам или фотонам.

Использование методов сканирующей туннельной микроскопии для нанолитографии позволяет получить достаточно яркие (сильноточные) источники электронов для осуществления локальных химических реакций и получить высокую разрешающую способность менее 0.1 нм. Но здесь возникают другие проблемы. По существу, химические реакции осуществляются последовательно с отдельными атомами или молекулами, и время каждой реакции составляет 10^{-8} - 10^{-9} с. Из-за этого на создание одного пикселя рисунка размером $14,5 \times 14,5$ нм требуется $2 \cdot 10^4$ с. Тогда при сканировании только 1 см^2 с числом пикселей $4,7 \cdot 10^{11}$ потребуется несколько месяцев непрерывной работы. Из-за использования механических систем сканирования на пьезокерамике поле обзора имеет размеры всего в 10-100 мкм^2 . Кроме того, из-за механического гистерезиса пьезокерамики невозможно вернуть зондовую иглу микроскопа в начальную точку, что вызывает проблему совмещения. Аналогичные проблемы имеют AFM and SNOM. Кроме того, в этих системах контроль осуществляется после изготовления топологического рисунка, что значительно усложняет и удлинняет весь процесс.

Наноструйная литография

Как следует из вышесказанного, существует ряд проблем для последовательных способов нанолитографии, которые должны быть решены для возможности создания серийных установок. Необходимо увеличить площадь сканирования до $1\text{-}10 \text{ см}^2$ при увеличении производительности до 1-10 мин на создание одного слоя топологического рисунка интегральной схемы с разрешением 5 нм -10 нм. При этом необходимо осуществить возможность наблюдения и контроля за процессом изготовления в реальном режиме времени.

Возможным решением проблемы является использование в нанолитографии жидких струй с диаметром в несколько нанометров [3,4]. Однако теоретические расчеты движения на-

ноструи показывают, что наноструи при выходе из капилляра расширяются и распадаются, что делает их применение затруднительным на больших расстояниях от подложки. Кроме того, трудно сформировать наноструи из химически активного вещества, избегая реакций со стенками сопла, и покрытие их золотом также не дает должной эффективности.

Рассмотрим все факторы, воздействующие на нанострую при ее движении в капилляре и выходе ее в вакуум. Нашей целью является создание условий, когда струя при выходе из капилляра не будет распадаться на протяжении как минимум 10 см и сможет просканировать площадь 1-10 см². Для дальнейшего увеличения площади сканирования необходимо будет задавать сверхточное движение самой подложки.

Известно, что в жидкости при атмосферном давлении возникают наноразмерные пузырьки – бабстоны с диаметром 10 нм и плотностью до 10¹² штук на см³ [5]. Движение этих бабстонов в струе может вызвать нестационарные эффекты – распад струи и кавитационные процессы на поверхности подложки при попадании на нее струи. Это может привести к неконтролируемым процессам и дефектам при создании топологического рисунка. Капиллярное давление в бабстоне определяется соотношением

$$P = \sigma / 2\pi r_b,$$

где σ - поверхностное натяжение, а r_b – радиус бабстона. Например, для воды в нормальных условиях (ambient) $P = 15,7$ атм. При увеличении внешнего давления воды до давления порядка 16 атм. бабстоны исчезают. Поэтому, для создания однородной водяной наноструи необходимо создавать в ней давление, как минимум, 16 атм. [6].

Условие устойчивости струи, при выходе из капилляра, можно рассчитать из отношения коэффициента поверхностного натяжения σ к динамической вязкости жидкости η . Для диэлектрических жидкостей критическая скорость, при которой жидкость продолжает совершать ламинарное движение, не превышает

$$v_{cr} = \sigma / \eta.$$

Для воды это значение равно 72 м/с. Эксперименты показывают, что можно получить стабильную длинную струю только при учете этой критической скорости [7]. В работе [3] теоретически исследовалась струя при скорости 400 м/с, что на порядок превышает критическую скорость. Это явилось основной причиной невозможности получить ими устойчивой струи.

Процесс создания топологического рисунка подразумевает либо нанесение вещества на подложку, либо травление самой подложки. Причем для нанесения рисунка на различные подложки требуется широкий класс материалов, например проводники, полупроводники, диэлектрики. Для травления используются химически активные вещества, индивидуальные для каждого материала подложки. Поэтому надо найти способ, чтобы активное вещество минимально соприкасалось с капилляром.

Учитывая все вышеизложенные факторы, воздействующие на нанострую при ее движении в капилляре и выходе ее в вакуум мы предлагаем следующий метод создания наноструи [8-10].

На рис.1 показано, как жидкость под давлением, необходимым для схлопывания бабстонов, подается в сходящееся полое волокно из плавленого кварцевого стекла, в стенки которого запускается лазерный пучок. Сходящийся капилляр позволяет концентрировать энергию лазерного излучения в зоне активации жидкости в сопле капилляра. Оптическое излучение оказывает радиационное давление на вещество и препятствует его контакту со стенками. Волокно покрывается металлической пленкой, для того, чтобы излучение не покидало его пределов. Давление, создаваемое фотонами, будет определяться сечением поглощения атомами. Максимальное давление света создается при резонансном поглощении. Сила резонансного давления на атом F определяется как импульс, переданный потоком фотонов с плотностью N в единицу времени:

$$F = N\hbar k \vartheta,$$

где $\hbar k = 2\pi \hbar / \lambda$ - импульс одного фотона, $\vartheta \approx \lambda^2$ - сечение поглощения резонансного фотона, λ - длина волны света.

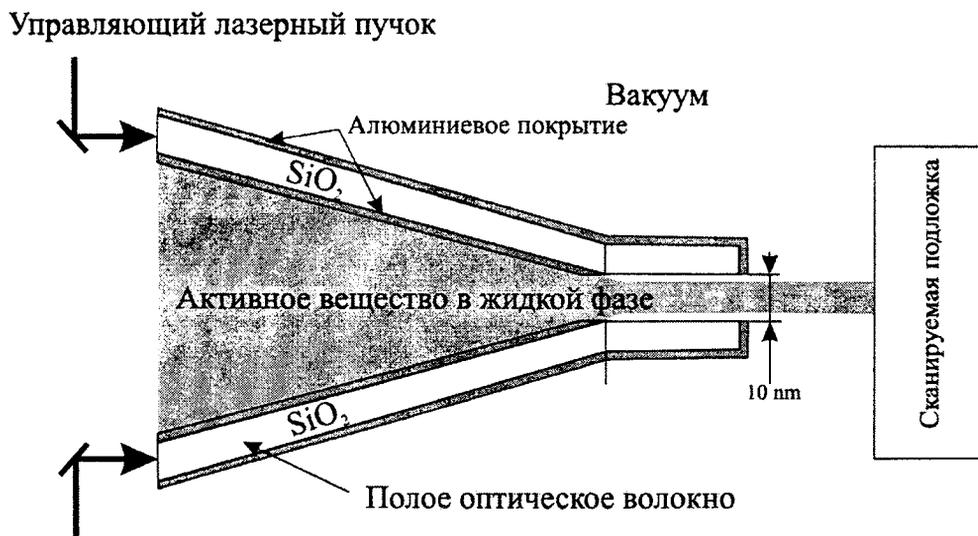


Рис. 1. Устройство капиллярного сопла.

При насыщении среды сила светового давления перестает зависеть от интенсивности и определяется скоростью спонтанных актов испускания. Для типичных значений скорости спонтанного испускания 10^{-8} с и длины волны света порядка 0,6 нм можно получить $F \approx 5 \cdot 10^{-3}$ эВ/см. Для стоячей лазерной волны давление света обуславливается действием пространственно неоднородного поля на наведенный им атомный диполь. Максимальная сила давления света по порядку величины равняется $F \approx Ekd$, где d – момент диполя.

Для $d \approx 1$ дебай, $\lambda \approx 0,6$ мкм, $E \approx 10^6$ В/см, сила $F \approx 5 \cdot 10^2$ эВ/см. Если в резонаторе создать две стоячие волны с небольшой расстройкой, то с помощью величины этой расстройки или интенсивности стоячих волн можно управлять направлением движения атомов, то есть существует возможность управлять наноструей – разворачивать ее в пространстве.

Для примера в качестве используемого вещества можно взять любой углеводород. Разрывая его С—Н связи, мы формируем радикалы, которые химически очень активны. Для разрыва такой связи нужна энергия 4,28 эВ, т.е. излучение длиной 289 нм. Для уменьшения стоимости установки можно использовать полупроводниковые лазеры (вторая гармоника или двухфотонный режим возбуждения молекул). Для отталкивания жидкости от стенок предлагается использовать это же излучение. Необходимые для создания нанолитографической маски радикалы можно создавать только в небольшой области на выходе из волокна. Скорость струи должна быть таковой, чтобы молекула успела поглотить фотон и не успела вступить в реакцию с другими молекулами. Для времен поглощения порядка $10^{-9} \div 10^{-8}$ с в нашей конфигурации это скорость 10-100 м/с, но она не должна превышать критическую скорость, при которой жидкость продолжает совершать ламинарное движение. Мощность излучения, достаточная для разрыва С—Н связей во всех молекулах составляет порядка $10^6 \div 10^7$ Вт/см², давление, создаваемое таким излучением может достигать 5 ГПа, что не превышает предельную прочность волокон на разрыв при растяжении.

При выходе наноструи из сопла, поверхностное натяжение совместно с радиальной силой, вызванной импульсами отдачи переизлучаемых молекулами фотонов создают пространственно устойчивую струю. Временное управление струей можно осуществлять длительностью лазерного импульса. Естественным затвором будет являться капиллярное давление капли жидкости на выходном отверстии сопла $P_s = 2\sigma / r_s$, где r_s – радиус сопла.

Например, для воды при $r_s = 7,25$ нм капиллярное давление на крае сопла $P_s \approx 200$ атм.

Формирующееся электромагнитное поле в ближневолновой зоне на выходе из волокна будет препятствовать расхождению наноструи. Для организации пространственного сканирования струи по подложке необходимо использовать два или четыре лазера с небольшой рас-

тройкой по частоте. За счет фазовой или амплитудной модуляции можно сформировать несимметричное поле, отклоняющее струю.

В процессе создания топологического рисунка в литографии значительное время уделяется процедуре контроля за качеством рисунка. Для сокращения этого времени в нашей схеме нанолитографии, показанной на рис.2, можно использовать всевозможные вторичные эффекты, сопровождающие процесс осаждения материала наноструи на подложку или ее травления.

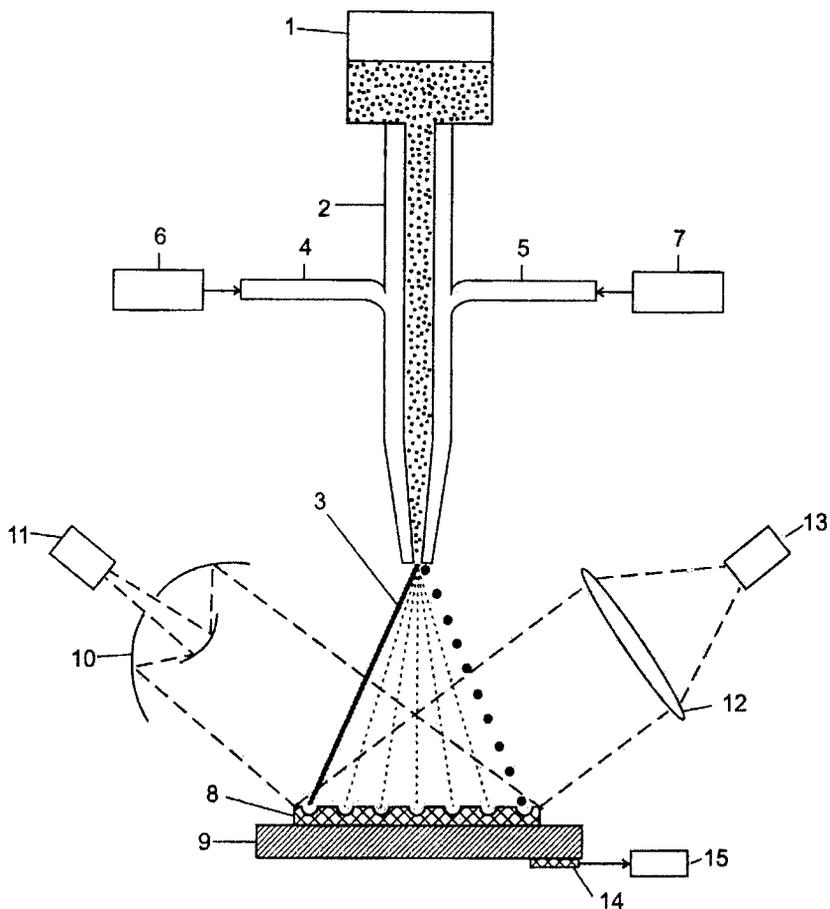


Рис.2. Схема сканирующего струйного нанолитографа.

На рис. 2 номером 1 обозначен резервуар с жидкостью под давлением. Жидкость поступает по сужающемуся капилляру 2 к соплу, которое формирует наноразмерную струю 3. Одновременно к соплу по световодам 4,5 подводятся два оптических сигнала, формируемых электрически управляемыми узкополосными источниками излучения 6,7. Путем электрической модуляции оптических сигналов, поступающих из 6,7 на выходе из сопла осуществляется формирование пространственно-неоднородного электромагнитного поля, которое осуществляет точное пространственное сканирование в плоскости x,y струи 3 по подложке. Подложка расположена на механически перемещаемом столе 9, с помощью которого осуществляется более грубое перемещение подложки в плоскости x,y . Струя 3 осуществляет травление и/или нанесение литографического рисунка на подложку 8. Контроль за процессом литографии осуществляется в разных энергетических диапазонах от звукового до ультрафиолетового. Сигнал возникает в зоне контакта струи с подложкой в результате механического соударения и протекания химических реакций. Сигнал в диапазоне от инфракрасного до ультрафиолетового снимается с помощью зеркальной оптики 10 и соответствующему этому диапазону детектору 11 или в оптическом диапазоне с помощью широкоапертурного объектива (система линз) 12 и соответствующего детектора 13. Для сбора акустического сигнала используется акустический преобразователь 14, соединенный акустически с подложкой, сигнал с которого поступает на акустиче-

ский детектор 15. Информация с детекторов обрабатывается компьютерным образом и выводится на дисплей

Например, при ударе струи о подложку со скоростью порядка 50 м/с происходит динамический удар с давлением 50 МПа. Это может приводить к возбуждению молекул с последующим переизлучением в видимой или инфракрасной области. Естественно, в зоне контакта струи с подложкой будут происходить химические реакции, которые также могут сопровождаться излучением в видимой или инфракрасной области, а остаточные радикалы в струе будут переизлучать в ультрафиолетовой области.

Анализ возможностей наноструйной литографии для создания FED и SED

Рассчитаем возможную производительность нанолитографической установки на основе наноструй. Для примера в качестве рабочей жидкости рассмотрим углеводород. Скорость течения струи – 50 м/с. Диаметр струи – 15 нм. Расстояние между элементами топологического рисунка на подложке – 7,25 нм. Топологический рисунок представим в виде строк длиной 1 см, шириной 15 нм и расстоянием между строками 10 нм. Тогда предельная плотность пикселей размером 15 нм на 1 см² будет $3,17 \cdot 10^{11}$ штук на см². Предельная частота модуляции струи по времени – $3,45 \cdot 10^9$ Гц, предельная частота строк в кадре – $4,6 \cdot 10^5$ Гц. Тогда время нанесения рисунка на 1 см² составит 1,5 мин. Такое быстроедействие вполне приемлемо для создания небольших FED дисплеев (карманных), когда струя непосредственно наносит однородную структуру из наноструй по всей площадке. Однако такой метод из-за невысокой производительности не годится для создания больших дисплеев (диагональ 1 м и выше). В этом случае выгоднее не разворачивать струю по XY, а двигать непосредственно подложку и с помощью струи протравливать щели с нанометровым разрешением для SED. Скорость формирования такой щели будет соизмерима со скоростью течения струи 50 м/с.

Заключение

Таким образом, мы теоретически обосновали возможность создания последовательного метода нанолитографии с предельно достижимыми параметрами при использовании наноструй из химически активных элементов для ускорения широкомасштабного внедрения методов нанотехнологий в производство FED и SED дисплеев.

Помимо возможности изготовления электродов для дисплеев на автоэлектронной эмиссии предложенный метод наноструйной литографии можно использовать для изготовления масок для EUVL установок, изготовления масок для нанопечати. Причем существует возможность использования установки в качестве микроскопа высокого разрешения для диэлектрических и проводящих объектов без их разрушения.

JET NANOLITHOGRAPHY FOR FIELD EMISSION AND SURFACE-CONDUCTION ELECTRON-EMITTER DISPLAYS

I.A. TIMOSHCHENKO

Abstract

The possibility of creation of sequential nanolithography technology with extreme achievable parameters by using liquid nanojets from reactive elements for producing for field emission and surface-conduction electron-emitter displays was theoretically proved.

In result the scheme of nanolithography device was introduced, comparison with present parallel nanolithography techniques was made and possible productivity was calculated.

Литература

1. *Kemp K., Wurm S.* // C. R. Physique. 2006. Vol. 7. P. 875.
2. *Chen Y., et al.* // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. P. 1610.
3. *Moseler M., Landman U.* // Science. 2000. Vol. 238. P. 1165.
4. *Eggers J.* // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 084502
5. *Бункин Н.Ф., Лобеев А.В.* // Письма ЖТФ. 1993. Т. 58(1). С. 91.
6. Механика разрушения жидкости. Сборник научных трудов Института гидродинамики. Новосибирск. 1992. Вып.104.
7. *Болога М.К.* Работает пустота. Кишинев: Штиинца. 1985 г., Стр. 18.
8. *Иванок А.М., Timoshchenko I.A.* Scanning jet nanolithograph, methods for operating thereof. PCT/BY2006/000007
9. *Иванок А.М., Timoshchenko I.A.* Scanning nanojet microscope, method for operating thereof. PCT/BY2006/000008
10. *Timoshchenko I. A.* // Proc. SPIE. 2007. Vol. 6937