

基于热模光刻的灰度曝光优化

张文雅

上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海

收稿日期: 2024年4月23日; 录用日期: 2024年5月22日; 发布日期: 2024年5月30日

摘要

相变材料以其卓越的光热稳定性和可擦写特性, 展现出了极大的应用潜力。在相变过程中, 这些材料的光学参数会发生变化。通过调整激光功率, 我们能够实现对相变材料晶化状态的精准控制。膜系设计软件Macleod仿真也验证了这一特性。但由于材料自身的限制, 可以得到的参数变化数量十分有限, 在曝光时不能完全保留图片的灰度信息。因此提出利用模拟灰度曝光, 只用一个激光功率实现多个灰度级的图片曝光。在GS薄膜上曝光了十七级灰度图片, 并对其进行显影以增加灰度对比度。最后曝光了“罗小黑战记”图片, 实现了该图片的高保真曝光。

关键词

相变, 灰度, 光存储, 折射率

Optimization of Grayscale Exposure Based on Heat-Mode Lithography

Wenya Zhang

School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Apr. 23rd, 2024; accepted: May. 22nd, 2024; published: May. 30th, 2024

Abstract

Phase change materials, with their excellent optical and thermal stability as well as erasable characteristics, have demonstrated tremendous application potential. During the phase transition process, the optical parameters of these materials undergo changes. By adjusting the laser power, we can achieve precise control of the crystallization state of phase change materials. This characteristic has also been verified through simulations using the film system design software Macleod. However, due to limitations inherent in the materials themselves, the number of parameter

changes that can be achieved is quite limited, and it is not possible to fully retain the grayscale information of the image during exposure. Therefore, the idea of using simulated grayscale exposure has been proposed, which allows for the exposure of multiple grayscale levels of images using only one laser power. A seventeen-level grayscale image was exposed on a GS film, and it was developed to increase grayscale contrast. Finally, the image of "Luo Xiaohei Chronicles" was exposed, achieving a high-fidelity exposure of the image.

Keywords

Phase Transitions, Grayscale, Optical Storage, Refractive Index

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在我们的日常生活中，我们周围充满了各式各样的物品，它们展现着五彩斑斓的色彩和形态。我们常常采用图像这一形式捕捉并保留这些物品的信息。而图像的格式选择，实际上影响着我们所保留信息的完整性和精确度。灰度图片介于彩色和黑白之间，它只包含不同级别的灰色调。这种图片类型常用于表示图像的亮度信息，特别是在需要强调图像的明暗对比时。它虽然没有彩色图片那么鲜艳，也没有黑白图片那么简洁，但却能够以一种独特的方式展现出图像的细节和层次感。

在制造半导体芯片的过程中，光刻是一项至关重要的步骤。传统的掩模光刻使用掩模版来转移图形，但这种方法制作过程复杂，成本高昂，并且难以精确对准进行多次操作。为了实现更灵活的光刻过程，无掩膜光刻技术应运而生[1] [2]。其中，激光直写光刻技术在常规环境下能够快速加工大面积任意图形，具有高分辨率和低制造成本的特点[3]。激光直写光刻技术主要利用激光束对薄膜材料进行热处理[4]来完成曝光，并通过后续的干法或湿法显影技术制备图案。

GeSb 作为一种二元相变合金材料，历来以其独特的性质在科研与应用领域受到广泛关注[5] [6]。其构成元素简单，使得其在制备和加工过程中具有更高的可控性和稳定性[7]。相变过程迅速[8]，同时相变温度的阈值适中，这些特点使得它在高密度光信息存储以及相变存储器(PCRAM) [9] [10] [11]等领域有着深入的应用与研究。基于 GeSb 的卓越相变特性，本文中我们决定选用它作为热模光刻的材料，并借助激光热模光刻技术，开展了对其图形化的深入研究。通过本研究的开展，我们期望能够进一步挖掘 GeSb 在热模光刻领域的应用潜力，为我在高密度光信息存储、相变存储器等领域的应用，提供更加坚实的理论支持和技术保障。

灰度光刻技术在制造三维(3D)微结构、微流体装置以及衍射和折射微透镜阵列有广泛应用。但这些技术和设备成本高昂，对光刻胶的灵敏度以及工艺的稳定性要求也非常苛刻。因此，创建低成本的灰度模式具有重要意义。2009年 Chuan Fei Guo 通过激光直接写入锡纳米膜，显示出取决于写入功率的连续色调灰度水平。产生灰阶的机制是由于金属和在激光诱导热过程中形成的氧化物共存[12]。2014年，王睿等人在硫系相变薄膜 Sb_2Te_3 上利用激光脉冲诱导凹凸结构的形成，通过改变激光能量来精确控制凹凸的高度和大小。不同高度和大小的凸起具有不同的光学反射和透射光谱，从而导致不同的灰度[13]。2016年，Wei 等人使用 $Ge_2Sb_2Te_5$ 薄膜作为多层次灰度图像记录材料，利用激光诱导的结构演化特性，在 $Ge_2Sb_2Te_5$ 薄膜上记录了高分辨率的灰度图像[14]。这些都是基于不同剂量的激光作用在材料上时，材料自身的变化性质。

本文将利用模拟灰度的形式使用单一的激光功率在热膜光刻胶 GeSb 上实现不同程度的灰度。

2. 原理与设计

当我们在热模光刻材料上曝光图片以存储信息时，我们希望尽可能多地保留图片本身的信息。当激光聚焦在热模相变材料上，热模相变材料吸收激光的热量发生相变，从沉积态转变为不同程度的晶化态。热模相变材料的不同晶化状态对应着不同的光学常数，在刻写图形时表现为不同的激光功率对应不同的灰度，也表现为各区域反射率的不同。因此可以控制激光与热模材料的相互作用，使曝光后的热模材料表现更多的灰度级。我们知道不同温度下 GS 薄膜的光学常数[6]，利用该参数在膜系设计软件 Macleod 上设计 70 nm 厚的 GS 光刻胶薄膜，模拟其在不同温度下的反射率，结果如图 1 所示。

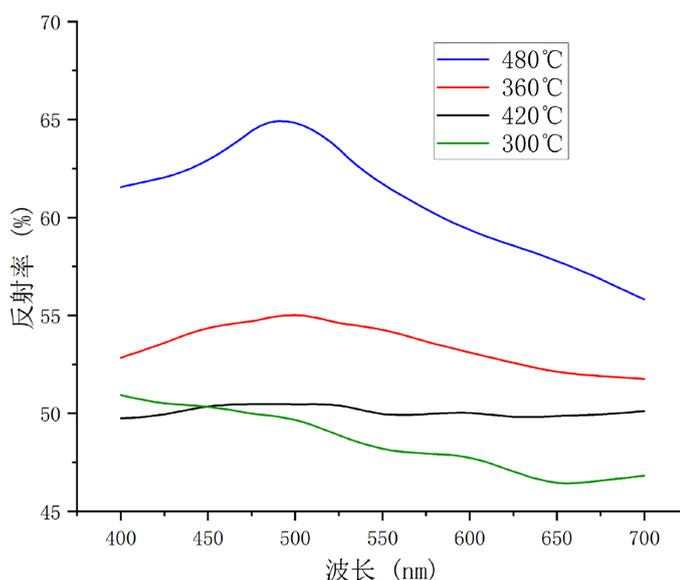


Figure 1. The reflectivity of GS photoresist films at different temperatures

图 1. 不同温度下 GS 光刻胶薄膜的反射率

其中，GS 光刻胶薄膜在 300°C 时为稳定的非晶态，在 360°C、420°C、480°C 时为不同程度的晶态，当温度越高时可以认为此时的激光功率越高。结果表明当激光功率不同时，GS 光刻胶薄膜表现出的反射率是不同的，激光功率越高反射率越高，可以在刻写时实现不同等级的灰度，从而实现灰度图片的曝光。但是由于光刻胶材料自身的限制，所能获得的灰度级通常十分有限。在本文中，将采用一种模拟灰度的方式来曝光灰度图片。这种方式不需要精确调节激光功率，只需要两种灰度值即可在宏观上表现出多种灰度值。

数字图像在计算机中通常以矩阵的形式表示，通过对这个矩阵中的数值进行调整和处理，我们可以对图像进行各种复杂的操作和分析，如滤波、增强、分割、识别等。这些操作不仅可以帮助我们改善图像的视觉效果，还可以提取出图像中的信息，以满足不同领域和应用的需求。二值图像或者黑白图像的矩阵中只有 2 个数值，通常用表示 0 黑色，用 1 表示白色。

$$f = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

以上式矩阵为例，与之相对应的二值图片如图 2 所示。

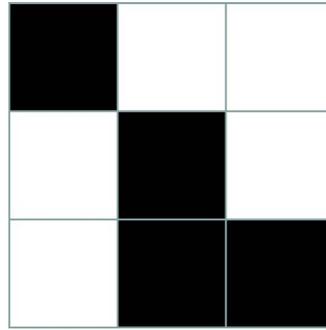


Figure 2. Binary image representation
图 2. 二值图像表示

灰度图像所用的灰度级一般为 8 位，既可以取 0 到 255 之间的任意整数来代表，也可以根据精度要求拓展为 10 位、12 位或者更高，位数越高，图片的精度就越高。

在光刻领域中，可以在热敏光刻胶上存储图像。对于颜色较少的系统，可以牺牲部分分辨率通过颜色值的抖动来实现灰度的表示。即通过控制黑白两色的疏密程度来控制不同的灰度级。当人眼从远距离观察图像时，会自动平均局部小区域的灰度值并反馈给大脑。抖动矩阵的原理是将原图像的一个像素扩展为一个 $n \times n$ 的像素矩阵，将每个像素对应的 $n \times n$ 的矩阵中的像素分别赋予黑或白，以此表示原图像像素本身的颜色。最终可以使用有限的色彩来表达更多程度的色调。

抖动矩阵即 Bayer 抖动算法最早由 Limb 在 1969 年提出[15]，标准图案(指其中每个数值是从 0 到 255 的整数矩阵)的递推公式为：

$$M_{n+1} = \begin{bmatrix} 4M_n & 4M_n + 2U_n \\ 4M_n + 3U_n & 4M_n + U_n \end{bmatrix}$$

其中 M_n 为当前图案矩阵，它是一个 $2n \times 2n$ 的矩阵， M_{n+1} 为下一个图案矩阵， U_n 表示和当前图案大小相同的各个元素都为 1 的矩阵。那么根据算法可以得到：

$$M_1 = \begin{bmatrix} 0 & 2 \\ 3 & 1 \end{bmatrix}$$

该矩阵可以用来表示 5 级模拟灰度，用图形来表示如图 3。

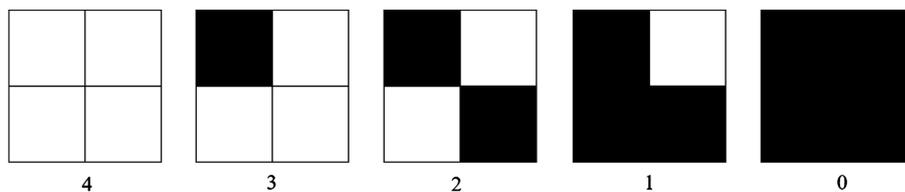


Figure 3. 5-level analog grayscale
图 3. 5 级模拟灰度

2 阶抖动矩阵可以用来表示 17 级模拟灰度，通过递推关系得到该矩阵为：

$$M_2 = \begin{bmatrix} 0 & 8 & 2 & 10 \\ 12 & 4 & 14 & 6 \\ 3 & 11 & 1 & 9 \\ 15 & 7 & 13 & 5 \end{bmatrix}$$

以此类推，3阶的抖动矩阵可以用来表示65级模拟灰度，该矩阵得到为：

$$M_3 = \begin{bmatrix} 0 & 32 & 8 & 40 & 2 & 34 & 10 & 42 \\ 48 & 16 & 56 & 24 & 50 & 18 & 58 & 26 \\ 12 & 44 & 4 & 36 & 14 & 46 & 6 & 38 \\ 60 & 28 & 52 & 20 & 62 & 30 & 54 & 22 \\ 3 & 35 & 52 & 20 & 1 & 33 & 54 & 22 \\ 51 & 19 & 11 & 43 & 49 & 17 & 9 & 41 \\ 15 & 47 & 7 & 39 & 13 & 45 & 5 & 37 \\ 63 & 31 & 55 & 23 & 61 & 29 & 53 & 21 \end{bmatrix}$$

4阶的抖动矩阵也可以很容易得到。它是一个 16×16 的矩阵，数值范围从0到255，代表将图片灰度值分为了256级，可以表示257级模拟灰度图片，受限于篇幅不在此处列出。抖动矩阵阶数越高，抖动矩阵越大；扩展后的图片也越大，但获得的模拟灰度图片也更加精细，人眼观察起来更舒适，不会有模糊或者边界感。

3. 分析与讨论

实际上，17级灰度图片已经可以描绘图片中的大部分细节，因此我们将以十七级灰度图片为例进行曝光，并对其显影以提高灰度对比度。图4为该十七级灰度图片的原始图片，以及经过抖动矩阵后不同灰度区域内部值为1和0的分布示意图。原始图片中标注的数值为该区域的灰度值。可以看到在原始图片中256级灰度被均匀的分为了17阶，其中第256级为全1纯白色(在十七级灰度图片中为第十七级)。该区域并不参与曝光，表现为光刻胶薄膜本身的颜色，同时为了图片的规整性，此处并没有标记出这块区域。

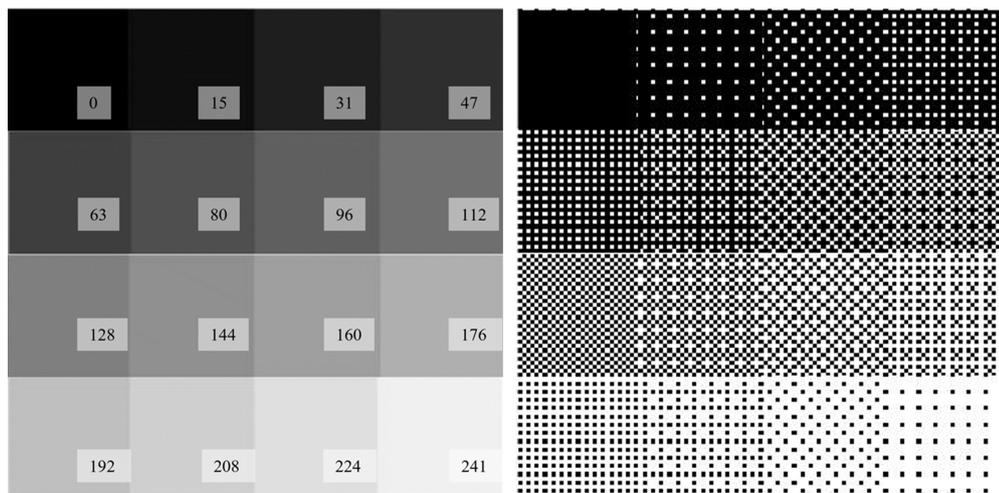


Figure 4. Original image of a seventeen-level grayscale picture and schematic diagram of dithering matrix
图 4. 十七级灰度图片的原图与抖动矩阵示意图

将该原始图片经抖动、切分后输入曝光机在任意图模式下进行曝光，使用的激光功率为80 mw；脉冲周期为9，脉冲宽度为9；光刻胶薄膜GS厚度为50 nm；用光学显微镜观察，放大倍数为5 \times ，细节图部分为10 \times 。曝光结果如图5所示，小图为其中区域的局部放大细节图。在图中标注了各区域的灰度值。每个区域的灰度值有所区别，但对比度不够高。这可能是因为在相同功率下曝光光刻胶薄膜的晶化程度是相同的，即使内部各灰度区域的曝光密度不同也不能引起很大的对比度。在原始图中，右下角位置是

灰度值较高的，但曝光后的灰度值却相较于其他区域更低，这是因为曝光前的区域相比曝光后的区域灰度值更低，而在曝光后的图形中，右下角区域的曝光密度远小于左上角的曝光密度，因此右下角区域整体表现更加偏向于曝光前的灰度，灰度值相对于其他区域更低。

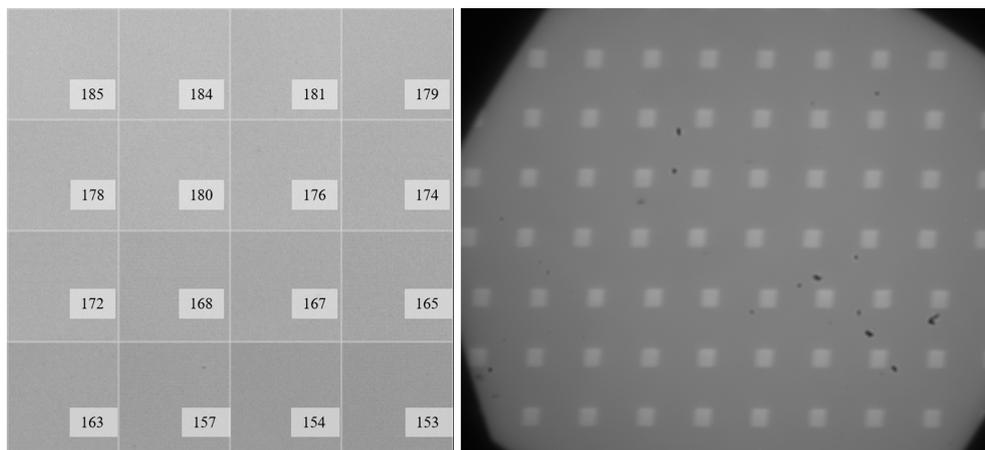


Figure 5. Exposure results of seventeen-level grayscale and detailed views of partial areas
图 5. 十七级灰度曝光结果及部分区域细节图

为了获得更大的对比度，将曝光好的十七级灰度图片进行湿法显影。图 6 为不同显影时间的显影结果，显影时间分别为 20 min、60 min、100 min，100 min 为完全显影时间。在 20 min、60 min 不完全显影时间里，某些区域因为显影的不均匀显得斑驳，比较黑的地方是已经显影的，比较亮的地方是仍然在显影中的。在图中标记了各区域的不同灰度值。随着显影时间逐渐变长，同一个区域的显影程度越来越完全，各对应区域的灰度值逐渐降低，灰度对比度也越来越高。完全显影时，各区域呈现良好的灰度梯度，各区域之间对比度较高。在灰度值较低的部分可以接近原始图片的灰度值；但在灰度值较高的部分，由于光刻胶薄膜本身有一定的灰度值，在曝光、显影后无法达到比较高的灰度值。

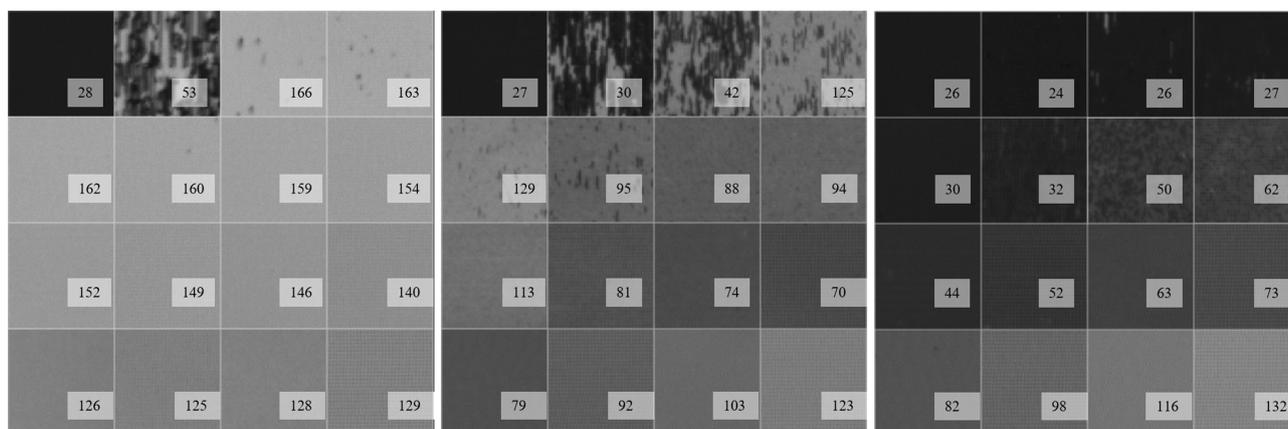


Figure 6. Exposure results of seventeen-level grayscale images with different development times, from left to right: 20 minutes, 60 minutes, and 100 minutes

图 6. 十七级灰度图片不同显影时间结果从左到右依次为 20 min、60 min、100 min

为了进一步验证用抖动矩阵实现模拟灰度的可行性，在 70 nm 厚 GS 光刻胶薄膜上曝光了“罗小黑战记”图片。图 7 为该图片的原图以及曝光完成后的实物图。从曝光结果来看，原图片的灰度信息得到

了很好的保留。



Figure 7. The original image of “Luo Xiaohai Chronicles” and the physical exposure result
图 7. “罗小黑战记” 图片的原图以及曝光后的实物图

4. 总结

综上所述，我们简单解释了利用光刻实现灰度输出工作的原理，激光能量的变化导致了薄膜的结构演变，结构的演化引起反射率的变化。仿真结果表明，薄膜的反射率随晶化程度的增加而增加。这种方法需要精细调节激光功率，保证各灰度阶之间的对比度。同时由于热敏光刻胶存在一定的结晶阈值和烧蚀阈值，使得可用的激光功率范围大大减少，只能得到有限的灰度阶数。所以通过控制曝光能量的灰度刻写，在刻写后的实验结果不太理想。本文将 GS 相变材料作为相变存储材料，在 MATLAB 上将图片转为灰度图片后利用抖动矩阵将其转变为模拟灰度，使其在曝光时可以仅使用一种激光功率来表示多级灰度。使得灰度曝光不再受限于激光功率的调节，工艺流程得以简化，灰度阶数大大增加。曝光并显影了十七级灰度图片，为了探究灰度、对比度和显影时间的关系，分别显影了 20 min、60 min 和 100 min。为了验证其有效性，最后曝光了“罗小黑战记”图片。曝光结果显示灰度级明显，实现了高保真的曝光。为图片曝光时的多级灰度表示提供了新思路。

参考文献

- [1] Kuwahara, M., Mihalcea, C., Atoda, N., *et al.* (2002) Thermal Lithography for 0.1 μm Pattern Fabrication. *Microelectronic Engineering*, **61-62**, 415-421. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(02\)00435-5](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(02)00435-5)
- [2] 李豪, 耿永友, 吴谊群. 无机激光热刻蚀材料的研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(1): 19-25.
- [3] Wang, S., Zhou, Z., Li, B., *et al.* (2021) Progresses on New Generation Laser Direct Writing Technique. *Materials Today Nano*, **16**, Article ID: 100142. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2021.100142>
- [4] Usami, Y., Watanabe, T., Kanazawa, Y., *et al.* (2009) 405 nm Laser Thermal Lithography of 40 nm Pattern Using Super Resolution Organic Resist Material. *Applied Physics Express*, **2**, Article ID: 126502. <https://doi.org/10.1143/APEX.2.126502>
- [5] Chen, Y.C., Rettner, C.T., Raoux, S., *et al.* (2006) Ultra-Thin Phase-Change Bridge Memory Device Using GeSb. *Proceedings of the IEEE International Electron Devices Meeting*, San Francisco, 11-13 December 2006, 1-4. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2006.346910>
- [6] Liu, C.C., Cao, X.R., Wang, J., *et al.* (2018) Investigation on the Optical Phase Change Properties of Intrinsic GeSb and Ti-doped GeSb. *Optical Materials Express*, **8**, 936-947. <https://doi.org/10.1364/OME.8.000936>
- [7] Gu, Y.F., Zhang, T., Song, Z.T., *et al.* (2010) Characterization of the Properties for Phase-Change Material GeSb. *Applied Physics A*, **99**, 205-209. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5498-2>
- [8] Mihara, T., Kojima, R., Tsuchino, A., *et al.* (2014) Crystallization Properties of Ge₂Bi₂Te₅ and Ge₁₀Sb₉₀ Amorphous Nanoparticles Subjected to Pulsed Laser Irradiation. *Applied Physics Express*, **7**, Article ID: 055001.

<https://doi.org/10.7567/APEX.7.055001>

- [9] Chong, T.C., Shi, L.P., Zhao, R., *et al.* (2006) Phase Change Random Access Memory Cell with Superlattice-Like Structure. *Applied Physics Letters*, **88**, Article ID: 122114. <https://doi.org/10.1063/1.2181191>
- [10] Fantini, P. (2020) Phase Change Memory Applications: The History, the Present and the Future. *Journal of Physics D-Applied Physics*, **53**, Article ID: 283002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab83ba>
- [11] Zhang, T., Song, Z.T., Liu, B., *et al.* (2008) Investigation of Environmental Friendly Te-Free SiSb Material for Applications of Phase-Change Memory. *Semiconductor Science and Technology*, **23**, Article ID: 055010. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/23/5/055010>
- [12] Guo, C.F., Cao, S.H., Jiang, P., *et al.* (2009) Grayscale Photomask Fabricated by Laser Direct Writing in Metallic Nano-Films. *Optics Express*, **17**, 19981-19987. <https://doi.org/10.1364/OE.17.019981>
- [13] Wang, R., Wei, J.S., Fan, Y.T. (2014) Chalcogenide Phase-Change Thin Films Used as Grayscale Photolithography Materials. *Optics Express*, **22**, 4973-4984. <https://doi.org/10.1364/OE.22.004973>
- [14] Wei, T., Wei, J.S., Zhang, K., *et al.* (2017) Grayscale Image Recording on Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films through Laser-Induced Structural Evolution. *Scientific Reports*, **7**, Article ID: 42712. <https://doi.org/10.1038/srep42712>
- [15] Limb, J.O. (1969) Design of Dither Waveforms for Quantized Visual Signals. *The Bell System Technical Journal*, **48**, 2555-2582. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1969.tb01187.x>