

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ «ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. К.А. ВАЛИЕВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

Сидоров Федор Алексеевич

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ СУХОГО  
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ТРАВЛЕНИЯ**

Специальность XX.XX.XX —  
«XXX»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Рогожин Александр Евгеньевич

Долгопрудный — 2023

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение . . . . .</b>	<b>3</b>
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>8</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>12</b>
<b>Публикации автора по теме диссертации . . . . .</b>	<b>14</b>

## Введение

### Актуальность темы исследования

Формирование трехмерных микро- и наноструктур является востребованным во множестве областей, таких как микроэлектроника, дифракционная оптика и нанофотоника, микро- и нанофлюидика и др. В настоящее время существует множество подходов к решению этой задачи, однако такие преимущества метода, как универсальность, высокая производительность и доступность зачастую оказываются взаимоисключающими. Универсальные методы с высоким разрешением (например, полутонная литография [1], двухфотонная литография [2] или сканирующая зондовая литография [3]) предполагают использование сложного высокоточного оборудования и обладают при этом достаточно низкой производительностью. Более производительные и доступные методы позволяют получить только периодические структуры (интерференционная литография [4]), либо структуры определенного вида (наноимпринтная литография [5]). Таким образом, в настоящее время отсутствует метод получения произвольных микро- и наноструктур, являющийся одновременно высокопроизводительным и простым в реализации.

Ввиду этого внимания заслуживает метод сухого электронно-лучевого травления резиста (СЭЛТР) — относительно новый одностадийный литографический метод формирования рельефа в слое позитивного резиста, основанный на цепной реакции деполимеризации полимерного резиста и самопроявлении изображения непосредственно в процессе электронно-лучевого экспонирования резиста, проводимого при температурах выше его температуры стеклования [6; 7]. Отличительными особенностями метода являются исключительно высокая чувствительность резиста, высокое разрешение по вертикали и возможность формирования рельефа без этапа проявления, а также скругленные стенки профиля линии. Высокая чувствительность резиста обеспечивает производительность метода в сотни раз превышающую производительность обычной электронно-лучевой литографии. Благодаря этим особенностям метод может быть использован для формирования дифракционных оптических элементов, различных трехмерных микро- и наноструктур или масок. Также возможной областью его применения является формирование каналов для использования в микро- и нанофлюидике,

поскольку отсутствие острых углов в сечении канала положительно скажется на его гидравлическом диаметре.

Однако, латеральное разрешение метода ограничено, и в настоящее время при использовании электронно-лучевых систем с диаметром электронного луча около 10-15 нм удастся получать линии шириной 300-400 нм. Область применения метода могла бы быть существенно расширена, если бы удалось повысить его латеральное разрешение. В силу одновременного протекания в процессе СЭЛТР множества различных процессов точный механизм формирования конечного профиля линии не был понятен, что не позволяло выявить пути оптимизации данного метода. Таким образом, целесообразным является разработка физической модели метода СЭЛТР, что позволит определить возможности метода и оптимизировать его для применения в различных областях.

### **Степень разработанности темы исследования**

Первые шаги в изучении метода микролитографии на основе термической деполимеризации резиста описываются в работе [8]. В ней приводятся результаты инициированной  $\gamma$ -излучением деполимеризации ПММА в виде нанометрового слоя, адсорбированного на поверхности пор силохрома. Несмотря на то, что в данной работе термическая деполимеризация не использовалась для формирования структуры в резисте, а исследовалась в общем, результаты работы позволили определить особенности потенциально возможного метода микроструктурирования на основе этого явления. Так, например, были получены оценки для времени диффузии мономера в слое ПММА после разрушения молекулы и длины кинетической цепи деполимеризации, сделаны выводы о масштабах протекания процессов передачи активного центра деполимеризации на мономер и полимер. Также было установлено, что при термической деполимеризации ПММА при температурах 120–180 °С влияние процессов реполимеризации пренебрежимо мало.

Впоследствии были проведены эксперименты по изучению термической деполимеризации полиметилметакрилата (ПММА), протекающей при экспонировании электронным лучом, а также впервые были продемонстрированы двумерные и трехмерные структуры, полученные в ПММА в этом процессе [6].

Наиболее актуальные на сегодняшний день экспериментальные результаты по исследованию метода сухого электронно-лучевого травления резиста приведены в работах [7; 9]. Помимо вышеописанных ступенчатых профилей, в этих работах исследовались периодические профили, полученные при экспонировании резиста электронным лучом вдоль серии параллельных линий. Было продемонстрировано, что при таком экспонировании результирующий профиль приобретает практически синусоидальную форму, что является аргументом в пользу применения метода СЭЛТР для формирования дифракционных оптических элементов [10]. Также была продемонстрирована возможность переноса профиля, полученного в ПММА, в вольфрам или кремний за счет сухого травления в реакторе индуктивно-связанной плазмы. Этот факт теоретически позволяет использовать метод СЭЛТР для формирования, например, штампов для термической наноимпринтной литографии.

### **Цели и задачи**

Целью данной работы является ...

1. ...

### **Положения, выносимые на защиту**

1. ...

### **Научная новизна**

1. ...

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы состоит в том, что впервые была создана модель формирования рельефа в резисте за счет совместного воздействия основных процессов, характерных для метода СЭЛТР – электронно-стимулированной деструкции резиста при повышенных температурах, термической деполимеризации резиста, диффузии мономеров слое резиста и растекания профиля линии за счет пониженной вязкости. Практическая значимость работы заключается в том, что был разработан алгоритм, позволяющий промоделировать форму профиля линии, получаемой методом СЭЛТР при различных условиях экспонирования и определить оптимальные условия для каждой конкретной задачи.

## **Методология и методы исследования**

Основным методом исследования основных процессов СЭЛТР являлось математическое моделирование; Для моделирования рассеяния электронного пучка использовался Монте-Карло алгоритм с дискретными потерями энергии. Моделирование слоя ПММА производилось на основе модели идеальной цепи; Моделирование диффузии мономера в слое ПММА проводилось путем численного решения уравнения диффузии; Для моделирования растекания профиля линии применялся аналитический подход, основанный на решении уравнения Навье-Стокса для периодического профиля в резисте с однородной вязкостью и численный подход на основе метода конечных элементов.

## **Степень достоверности и апробация результатов**

Поскольку на конечный профиль линии, получаемой методом СЭЛТР, влияет сразу несколько процессов, точность их описания проверялась на каждом этапе. Так, при моделировании рассеяния электронного пучка в системе ПММА/Si сечения упругих и неупругих процессов вычислялись с использованием наиболее современных моделей взаимодействия излучения с веществом (моттовские дифференциальные сечения упругого рассеяния и сечения, полученные с использованием диэлектрической функции Мермина и модели обобщенных осцилляторов для неупругого рассеяния). Механизмы разрыва молекул ПММА при комнатной и повышенной температуре определялись на основе моделирования радиационно-химического выхода разрывов, вычисляемого экспериментально из распределения молекулярной массы. Полученные значения для длины кинетической цепи при деполимеризации ПММА при различных температурах согласуются с опубликованными значениями, рассчитанными на основе констант деполимеризации и обрыва кинетической цепи деполимеризации в кинетических моделях термической деструкции ПММА. Диффузия мономеров в слое ПММА моделировалась с коэффициентами диффузии, соответствующим различным значениям температур и локальной массы ПММА. Полученная в результате оценка сверху для времени диффузии привела к значению, пренебрежимо малому по сравнению с характерным временем протекания других процессов. Подход, использующийся для моделирования растекания профиля линии в процессе СЭЛТР, эффективно применяется в смежной области – моделировании растекания структур, полученных методом нанопринтной литографии, и его

точность отмечена в ряде работ. Все вышеперечисленное вкупе с соответствием между экспериментальными и промоделированными профилями обеспечивает достоверность полученных результатов.

Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях:

- 60-я всероссийская научная конференция МФТИ, Долгопрудный (2016);
- International conference on information technology and nanotechnology (ITNT), Самара (2017, 2018, 2020, 2022);
- III International Conference on modern problems in physics of surfaces and nanostructures (ICMPSN17), Ярославль (2017);
- Micro- and Nanoengineering (MNE), Копенгаген (2018), Родос (2019);
- International School and Conference "Saint-Petersburg OPEN" on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, Санкт-Петербург (2019, 2020).

Диссертация состоит из трёх глав, основные результаты которых изложены в статьях [A1–A9]. Все статьи опубликованы в рецензируемых международных журналах, включённых в библиографические базы (РИНЦ, Scopus, Web of Science).

### **Личный вклад автора**

Общая постановка задачи осуществлялась научным руководителем автора Рогожиным А. Е. Для верификации результатов моделирования были использованы структуры, полученные методом СЭЛТР М. А. Бруком, А. Е. Рогожиным и Е. Н. Жихаревым. Все результаты, изложенные настоящей диссертации, получены автором лично.

## Заключение

В данной работе проводится изучение относительно нового метода формирования трехмерных микро- и наноструктур – сухого электронно-лучевого травления резиста (СЭЛТР). В основе данного метода лежит цепная реакция деполимеризации, которая протекает при экспонировании позитивного резиста электронным лучом в условиях повышенной температуры (выше температуры стеклования резиста). Свободный мономер, образующийся в слое резисте при экспонировании в дальнейшем покидает объем травления, что приводит к образованию микрополостей. В условиях экспонирования вязкость резиста снижается до значений, при которых становится возможным растекание резиста, что приводит к заполнению микрополостей и формированию профиля линии непосредственно на стадии экспонирования. Таким образом, метод СЭЛТР является одностадийным, при этом он может быть реализован в большинстве электронно-лучевых систем с минимальными модификациями – необходимо обеспечить возможность нагрева образца и эффективное выведение или захват образующегося мономера. По сравнению с существующими методами микро- и наноструктурирования его преимущества заключаются в простоте и высокой производительности, обеспечиваемой цепной деполимеризации резиста.

До настоящего времени проводилось лишь экспериментальное исследование возможностей данного метода, которые выявили характерные особенности данного метода – сглаженный профиль всех получаемых структур и ограниченное латеральное разрешение и контраст получаемого в резисте изображения. В большинстве экспериментов проводилось экспонирование резиста “в кадр” с промежутком между линиями в несколько микрон, что продемонстрировало возможность получить в резисте волнообразный профиль глубиной в несколько сотен нанометров. Также проводились эксперименты с экспонированием по площади, в результате которых были получены ступенчатые структуры. Было продемонстрировано, что в текущем виде метод СЭЛТР может быть использован для формирования дифракционных оптических элементов, однако, низкое латеральное разрешение ограничивало область применимости метода. Поскольку при сухом электронно-лучевом травлении резиста профиль линии формируется под влиянием нескольких одновременно протекающих процессов, определение



влияния каждого из них на результирующий профиль, разработка методов оптимизации метода СЭЛТР и оценка его возможностей на основе лишь экспериментальных исследований было затруднительным. Таким образом, целесообразным являлась разработка физической модели данного метода, верифицированной на основе имеющихся экспериментальных данных и позволяющей определить предельное разрешение метода, а также оценить возможность его применения для формирования необходимых структур.

Основными процессами, протекающими при СЭЛТР, являются рассеяние электронного пучка в резисте и подложке, электронно-стимулированные разрывы молекул резиста, цепная деполимеризация резиста, диффузия мономера и растекание резиста. Несмотря на то, что их совместное в процессе микроструктурирования до настоящего момента не исследовалось, большинство из них являются относительно хорошо изученными. Так, существует детальная теория упругого и неупругого рассеяния электронного пучка в веществе, различные кинетические модели термической деполимеризации полимеров, несколько способов расчета значения коэффициента диффузии мономера в слое полимера и два основных подхода к моделированию растекания полимеров. Однако, в до настоящего времени отсутствовала модель электронно-стимулированных разрывов полимерных молекул при различных температурах, модель электронно-стимулированной термической деполимеризации полимеров, а также подход к моделированию растекания полимера с неоднородным профилем вязкости, что привело к необходимости их разработки.

В основе разработанной в данной работе модели метода СЭЛТР лежит алгоритм моделирования рассеяния электронного пучка в резисте и подложке методом Монте-Карло. Используемая в нем модель для неупругого рассеяния позволяет моделировать акты электрон-электронного рассеяния, электрон-фононного рассеяния и электрон-поляронного рассеяния. В качестве приводящих к разрыву полимерных молекул рассматривались акты электрон-электронного рассеяния, и для моделирования электронно-стимулированных разрывов молекул была введена вероятность разрыва при электрон-электронном рассеянии. Ее значение для различных температур было определено путем моделирование эксперимента по определению радиационно-химического выхода разрывов на основе анализа распределения молекулярной массы проэкспонированного резиста. Моделирование слоя резиста и актов электрон-электронного рассеяния в нем позволило

про моделировать распределение молекулярной массы проэкспонированного резиста при различных значениях вероятности разрыва и для каждой температуры подобрать значение, обеспечивающее соответствие между промоделированным и экспериментальным радиационно-химического выхода разрывов.

Полученный алгоритм моделирования электронно-стимулированных разрывов молекул резиста позволил промоделировать константу процесса инициирования деполимеризации в различных областях резиста. Ее значения в различные моменты времени в дальнейшем использовалось для численного решения системы дифференциальных уравнений, описывающих распределение молекулярной массы резиста, что позволило промоделировать изменение локальной среднечисловой молекулярной массы резиста в ходе экспонирования. Учитывая, что среднечисловая молекулярная масса резиста определяет как коэффициент диффузии мономера в слое резиста, так и его вязкость, это позволило определить локальный коэффициент диффузии мономера в слое резиста и локальную вязкость резиста для каждого момента времени при экспонировании резиста. На основе рассчитанных значений коэффициента диффузии мономера в резисте установлено, что временем диффузии мономера из слоя резиста можно пренебречь по сравнению со временем экспонирования.

Неоднородность профиля экспонирования в методе СЭЛТР приводит к неоднородному профилю вязкости резиста, и для описания растекания резиста в методе СЭЛТР была основана модель на основе численного подхода. Для различных значений вязкости резиста были рассчитаны соответствующие значения подвижности вершин его поверхности, что позволило в дальнейшем задать распределение необходимое распределение подвижности вершин при моделировании эволюции поверхности резиста методом конечных элементов. При этом для упрощения задачи слой резиста со внутренними микрополостями представлялся в виде пилообразной структуры, объем зубьев которой под поверхностью резиста равнялся объему микрополостей.

Модели отдельных процессов, протекающих при СЭЛТР были объединены в модель метода СЭЛТР – все время экспонирования разделялось на промежутки времени величиной 1 с, и в течении одного промежутка последовательно моделировались вышеописанные процессы. При этом после экспонирования также моделировалось растекание резиста при его остывании. Для верификации разработанной модели были изготовлены образцы, полученные за счет экспони-

рования резиста “в кадр” в растровом электронном микроскопе при различных значениях температуры в времени экспонирования. Сравнение экспериментальных и промоделированных профилей продемонстрировало высокую точность разработанной модели, а также позволило установить среднюю длину цепи деполимеризации при различных температурах в условиях метода СЭЛТР. Важной особенностью получаемых профилей

Разработанная модель позволяет промоделировать профиль линии, получаемой методом СЭЛТР, при различных параметрах экспонирования и последующего охлаждения образца, что было использовано для детального изучения метода СЭЛТР. Было определено влияние флуктуаций параметров экспонирования и охлаждения на результирующий профиль линии, а также установлено, что предельное разрешение метода и угол наклона профиля составляют около 300 нм и  $70^\circ$ , соответственно. Было продемонстрировано, что при выборе оптимальных параметров экспонирования метод СЭЛТР может быть использован для получения отражательных дифракционных решеток с практически идеальным синусоидальным профилем, плотностью штрихов до 1600 1/мм и отношением  $d/\lambda$  в диапазоне 0-0.3. Также в качестве демонстрации возможностей разработанного алгоритма моделирования были приведены профили линий, полученных в резисте при экспонировании с различными распределениями дозы экспонирования по области линии, что указывает на возможность использования алгоритма для определения параметров экспонирования, необходимых для получения структур с заданным профилем.

### Список литературы

1. Grayscale lithography—automated mask generation for complex three-dimensional topography / J. Loomis [и др.] // Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS. — 2016. — т. 15, № 1. — с. 013511.
2. Additive-Free All-Carbon Composite: A Two-Photon Material System for Nanopatterning of Fluorescent Sub-Wavelength Structures / A. Jaiswal [и др.] // ACS Nano. — 2021. — т. 15, № 9. — с. 14193—14206.
3. Plow and ridge nanofabrication / W. Shim [и др.] // Small. — 2013. — т. 9, № 18. — с. 3058—3062.
4. Large-area magnetic metamaterials via compact interference lithography / N. Feth [и др.] // Optics Express. — 2007. — т. 15, № 2. — с. 501.
5. Chou S. Y. Nanoimprint lithography // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. — 1996. — т. 14, № 6. — с. 4129.
6. A new method of formation of the masking image (relief) directly during the electron-beam exposure of the resist / М. А. Брук [и др.] // Russian Microelectronics. — 2013. — т. 42, № 5. — с. 261—269.
7. Formation of micro- and nanostructures with well-rounded profile by new e-beam lithography principle / М. Брук [и др.] // Microelectronic Engineering. — 2016. — т. 155. — с. 92—96.
8. др. Б. М. и. Радиационная деполимеризация полиметилметакрилата, адсорбированного на силохроме // Высокомолекулярные соединения, Серия А. — 1999. — № 2. — с. 256—262.
9. Некоторые Особенности Нового Метода Формирования Микрорельефа Путём Прямого Электронно-Лучевого Травления Резиста / М. Брук [и др.] // Компьютерная оптика (Computer Optics). — 2015. — т. 39, № 2. — с. 204—210.
10. Mitreska Z., Veljanoski B. Diffraction of a Hermite - Gaussian laser beam on a thin sinusoidal phase grating // Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A. — 1997. — т. 6, № 3. — с. 405—412.



**Публикации автора по теме диссертации**

- A1. Nanophotonic structure formation by dry e-beam etching of the resist: resolution limitation origins / A. Rogozhin, M. Bruk, E. Zhikharev, F. Sidorov // *Computer Optics*. — 2017. — т. 41, № 4. — с. 499—503.
- A2. Fabrication of microlens arrays and planar photonic crystals using thermal amplification of resist / F. Sidorov, M. Bruk, E. Zhikharev, A. Rogozhin. — 2018.
- A3. Simulation of dry e-beam etching of resist and experimental evidence / A. Rogozhin, F. Sidorov, M. Bruk, E. Zhikharev. — 2019.
- A4. *Sidorov F., Rogozhin A.* Detailed Monte-Carlo simulation of PMMA chain scissions in e-beam lithography. — 2019.
- A5. *Rogozhin A., Sidorov F.* E-beam lithography simulation techniques // *Russian Microelectronics*. — 2020. — т. 49, № 2. — с. 108—122.
- A6. Direct Monte-Carlo simulation of dry e-beam etching of resist / F. Sidorov, A. Rogozhin, M. Bruk, E. Zhikharev // *Microelectronic Engineering*. — 2020. — т. 227. — с. 111313.
- A7. *Sidorov F., Rogozhin A.* Microscopic simulation of e-beam induced PMMA chain scissions with temperature effect. — 2020.
- A8. *Sidorov F., Rogozhin A.* New microscopic approach to e-beam lithography simulation. — 2020.
- A9. *Isaev A., Sidorov F., Rogozhin A.* Influence of Resist Spreading during Its Dry Electron-Beam Etching on a Lateral Resolution // *Russian Microelectronics*. — 2021. — т. 50, № 1. — с. 19—23.