

На правах рукописи

Сидоров Федор Алексеевич

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ СУХОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ТРАВЛЕНИЯ

Специальность:

2.2.2 — Электронная компонентная база микро- и
наноэлектроники, квантовых устройств

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук»

Научный руководитель: **Рогожин Александр Евгеньевич**,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник, руководитель
лаборатории технологий электронной и оптической
литографии Физико-технологического института им.
К.А. Валиева РАН

Официальные оппоненты: **Зайцев Сергей Иванович**,
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
теоретической физики Института проблем
технологии микроэлектроники и особочистых
материалов РАН

Чесноков Сергей Артурович,
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник, заведующий
лабораторией фотополимеризации и полимерных
материалов Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева РАН

Ведущая организация: Научно-производственный
комплекс «Технологический центр»

Защита диссертации состоится «___» _____ 2023 г. в ___ часов
___ минут на заседании диссертационного совета 24.2.326.07 в РТУ МИРЭА
по адресу: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, 78.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РТУ МИРЭА по
адресу: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, 78. Автореферат диссертации
размещен на сайте РТУ МИРЭА www.mirea.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.326.07
доктор физико-математических наук, доцент

Л.Ю. Фетисов

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Формирование трехмерных микро- и наноструктур является ключевым процессом во множестве областей, таких как микроэлектроника, микро- и наноинженерия, дифракционная оптика и нанофотоника, микро- и нанофлюидика и др. Несмотря на то, что в настоящее время существует множество методов микро- и наноструктурирования, для отдельно взятого метода такие преимущества, как универсальность, высокая производительность и доступность зачастую оказываются взаимоисключающими. Универсальные методы с высоким разрешением (например, полутонная литография, двухфотонная литография или сканирующая зондовая литография) предполагают использование сложного высокоточного оборудования и обладают при этом крайне низкой производительностью. В свою очередь, более производительные и доступные методы позволяют получить только периодические структуры (интерференционная литография) либо структуры определенного вида (наноимпринтная литография).

Ввиду вышеперечисленных особенностей основных существующих методов микроструктурирования внимания заслуживает новый одностадийный литографический метод формирования рельефа в слое позитивного резиста – сухое электронно-лучевое травление резиста (СЭЛТР). В основе данного метода лежит реакция цепной термической деполимеризации позитивного полимерного резиста, протекающая в процессе его экспонирования электронным лучом при температурах, превышающих температуру стеклования резиста, и обеспечивающая формирование рельефа непосредственно на стадии экспонирования [1; 2]. Отличительными особенностями метода СЭЛТР являются исключительно высокая чувствительность резиста, высокое разрешение по вертикали, возможность формирования рельефа без этапа проявления, а также скругленный профиль получаемого рельефа. Высокая чувствительность резиста обеспечивает производительность метода, в десятки раз превышающую производительность обычной электронно-лучевой литографии. Благодаря этим особенностям метод СЭЛТР может быть использован для формирования различных микро- и нано-электромеханических систем, оптоэлектронных приборов, дифракционных и голографических оптических элементов, различных трехмерных микро- и наноструктур или масок. Также возможной областью его применения является формирование каналов для микрофлюидных устройств, поскольку сглаженный профиль канала положительно скажется на его гидравлическом диаметре.

Однако, латеральное разрешение метода СЭЛТР и аспектное отношение структур, получаемых этим методом, ограничены. До настоящего времени при использовании электронно-лучевых систем с диаметром луча около 10 нм методом СЭЛТР удавалось получать канавки с минимальной шириной 300-400 нм и максимальным углом наклона стенок около 20° . В силу одновременного протекания при СЭЛТР множества различных процессов точный механизм формирования конечного профиля линии не был понятен, что не позволяло выявить пути оптимизации данного метода. Таким образом, целесообразным являлось создание физической модели метода СЭЛТР, которая позволила бы определить возможности метода и оптимизировать его для применения в различных областях.

Степень разработанности темы исследования

Первые шаги в изучении метода микролитографии на основе радиационно-стимулированной термической деполимеризации резиста описываются в работе [3]. В ней проводилось исследование иницируемой γ -излучением термической деполимеризации полиметилметакрилата (ПММА), адсорбированного на поверхности пор силихрома. Несмотря на то, что в данной работе термическая деполимеризация не использовалась для формирования рельефа 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 средней длины кинетической цепи при деполимеризации ПММА и времени диффузии свободного мономера, образующегося в слое ПММА в этом процессе. Также были сделаны выводы о масштабах протекания процессов передачи активного центра деполимеризации на мономер и полимерную молекулу. Впоследствии были проведены эксперименты по изучению термической деполимеризации ПММА, протекающей при его экспонировании электронным лучом, а также впервые были продемонстрированы двумерные и трехмерные структуры, полученные в этом процессе [1].

Наиболее актуальные на сегодняшний день результаты экспериментальных исследований процесса сухого электронно-лучевого травления резиста приведены в работах [2; 4]. В частности, в данных работах исследовалось протекание процесса СЭЛТР при экспонировании резиста вдоль серии параллельных линий. Было установлено, что получаемый при таком экспонировании рельеф имеет профиль, близкий к синусоидальному, что является аргументом в пользу применения метода СЭЛТР для формирования различных дифракционных и голографических оптических элементов. Также была продемонстрирована возможность переноса профиля, полученного мето-

дом СЭЛТР в слое ПММА, в вольфрам или кремний путем сухого травления в реакторе индуктивно-связанной плазмы, что теоретически позволяет использовать данный метод для формирования штампов для термической наноимпринтной литографии.

Цель и задачи работы

Целью данной работы является создание модели процесса сухого электронно-лучевого травления резиста и разработка на ее основе метода, позволяющего оценить параметры процесса для формирования необходимого профиля. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Выделить основные процессы, влияющие на профиль линии в методе СЭЛТР.
2. Разработать модели этих процессов и модель их совместного протекания.
3. Провести экспериментальную верификацию разработанной модели СЭЛТР.
4. Используя созданную модель, разработать метод определения параметров СЭЛТР (тока, энергии и профиля электронного пучка, температуры подложки, скорости охлаждения подложки) для формирования необходимого профиля.

Положения, выносимые на защиту

1. Впервые создана модель сухого электронно-лучевого травления резиста, учитывающая рассеяние электронного пучка, электронно-стимулированные разрывы молекул резиста, процессы деполимеризации, диффузии и растекания и позволяющая определить профиль линии, получаемый при заданных условиях процесса.
2. Определены минимальная ширина и максимальный угол наклона стенок канавки, получаемой методом СЭЛТР при экспонировании в линию – 300 нм и 70° соответственно.
3. Определено влияние флуктуаций параметров процесса СЭЛТР на конечную форму профиля, продемонстрирована возможность формирования методом СЭЛТР синусоидальных дифракционных и голографических элементов.

Научная новизна

1. Впервые проведено исследование процесса формирования канавки с помощью электронно-стимулированной термической деполимеризации резиста и показано, как параметры процесса влияют на профиль канавки.

2. Предложена модель температурной зависимости радиационно-химического выхода разрывов (G_s) молекул ПММА – увеличение G_s с ростом температуры от 0 до 200 °С может быть описано за счет увеличения вероятности разрыва молекулы при электрон-электронном рассеянии от 0.045 до 0.105.
3. Разработан подход к моделированию растекания резиста с неоднородным профилем вязкости, состоящий в определении подвижности вершин поверхности резиста μ на основе его вязкости η (в Па·с) по формуле: $\mu \approx 26.14/\eta$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в том, что впервые была создана модель формирования рельефа в резисте за счет совместного протекания основных процессов, характерных для метода СЭЛТР – рассеяния электронного пучка, электронно-стимулированных разрывов молекул резиста, термической деполимеризации резиста, диффузии мономера и растекания резиста.

Практическая значимость работы заключается в том, что был разработан метод определения тока, энергии и профиля электронного пучка, температуры подложки и скорости охлаждения подложки в методе СЭЛТР для формирования произвольных трехмерных структур с профилем, задающимся дифференцируемой функцией.

Методология и методы исследования

Основным методом исследования процесса СЭЛТР являлось математическое моделирование. Для моделирования рассеяния электронного пучка использовался алгоритм на основе метода Монте-Карло. Моделирование слоя ПММА проводилось на основе модели идеальной цепи. Для моделирования термической деполимеризации ПММА использовалась кинетическая модель, учитывающая изменение количества молекул различной степени полимеризации за счет основных процессов, протекающих при деполимеризации. Моделирование диффузии мономера в слое ПММА проводилось путем численного решения уравнения диффузии. При моделировании растекания резиста применялся аналитический подход, основанный на решении уравнения Навье-Стокса для периодической структуры в резисте с однородным профилем вязкости, и численный подход на основе метода конечных элементов.

Степень достоверности и апробация результатов

При моделировании рассеяния электронного пучка в системе ПММА/Si использовались сечения упругих и неупругих процессов, полученные на основе наиболее современных подходов (моттовские сечения упругого рассеяния и сечения неупругого

рассеяния, рассчитанные из функции потерь энергии). Вероятность разрыва молекулы ПММА при электрон-электронном рассеянии вычислялась путем моделирования значений радиационно-химического выхода разрывов, полученных экспериментально. Для описания цепной реакции термической деполимеризации ПММА использовалась кинетическая модель, учитывающая основные процессы, протекающие при деполимеризации. Константа скорости инициирования кинетической цепи была промоделирована на основе разработанного подхода к описанию электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА при различных температурах. При моделировании диффузии мономера в слое ПММА использовались значения коэффициентов диффузии, согласующиеся с экспериментальной зависимостью потока мономера из слоя ПММА от времени при ионно-стимулированной деполимеризации ПММА. Подходы, на основе которых была разработана модель растекания резиста в методе СЭЛТР, эффективно применяются для моделирования растекания структур, полученных методами наноимпинтной литографии и полутонковой электронно-лучевой литографии, и их точность отмечена в ряде работ. Все вышеперечисленное вкуче 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, 2023);
- 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 четырех глав, основные результаты которых изложены в статьях [A1–A10]. Все статьи опубликованы в рецензируемых международных журналах, включенных в библиографические базы (РИНЦ, Scopus, Web of Science).

Личный вклад автора

Общая постановка задачи осуществлялась научным руководителем автора А.Е. Рогожиным. Для верификации результатов моделирования использовались структуры, полученные методом СЭЛТР М.А. Бруком, А.Е. Рогожиным и Е.Н. Жихаревым. Все результаты, изложенные в диссертационной работе, получены автором лично.

Содержание работы

В данной работе описывается разработка физической модели нового высокопроизводительного метода формирования трехмерных микро- и наноструктур – сухого электронно-лучевого травления резиста (СЭЛТР).

В начале первой главы приводится описание основных методов микро- и наноструктурирования, существующих в настоящее время. Исходя из их преимуществ и недостатков делается заключение о том, что в настоящее время отсутствует метод формирования произвольных трехмерных структур, который являлся бы одновременно высокопроизводительным и относительно простым в реализации.

Далее рассматривается концепция микролитографии на основе локальной электронно-стимулированной термической деполимеризации резиста и описываются первые шаги в разработке метода СЭЛТР. Проведенные в работе [2] эксперименты демонстрируют высокую производительность данного метода, а также сглаженный профиль получаемых структур (рисунок 1). При этом в работе отмечается низкое латеральное разрешение метода СЭЛТР, значительно ограничивающее область применения метода. Поскольку в методе СЭЛТР профиль линии формируется под действием нескольких одновременно протекающих процессов, определение влияния каждого из них на результирующий профиль, выявление путей оптимизации метода и оценка его возможностей на основе лишь экспериментальных исследований представлялись затруднительными. Основные процессы, протекающие при СЭЛТР, по отдельности являются относительно хорошо изученными, но их совместное протекание в процессе микроструктурирования до настоящего момента не исследовалось. Таким образом, целесообразным являлось создание физической модели сухого электронно-лучевого травления резиста, которая позволила бы определить предельное разрешение метода СЭЛТР, а также оценить возможность его применения для формирования различных необходимых структур.

Вторая глава посвящена описанию существующих моделей и методов моделирования процессов, протекающих при СЭЛТР. Основными процессами, влияющими на профиль линии в методе СЭЛТР, являются рассеяние электронного пучка в резисте и подложке, электронно-стимулированные разрывы молекул резиста, электронно-стимулированная термическая деполимеризация резиста, диффузия мономера и растекание резиста. Некоторые из этих процессов достаточно хорошо изучены – так, в настоящее время существуют высокоточные модели упругого и неупругого рассеяния электронного пучка в веществе. В то же время, некоторые процессы являются изученными относительно слабо – например, для описания электронно-стимулированных разрывов молекул резиста существует только макроскопический подход, основанный



Рисунок 1 — Профили периодических структур, полученных методом СЭЛТР в слое ПММА толщиной 900 нм при экспонировании вдоль серии параллельных линий при температуре 160 °С: а) трехмерное изображение; б), в), г) профили, полученные при дозах экспонирования 0.05, 0.2 и 0.87 мкКл/см² соответственно; д) изображение профиля в) в масштабе 1:1 [2].

на анализе распределения энергии, выделившейся в слое резисте [5]. Кинетические модели термической деполимеризации полимеров, в свою очередь, требуют задания различных констант, значения которых приведены в литературе лишь для некоторых частных случаев [6; 7]. В отдельную группу можно выделить процессы диффузии мономера и растекания резиста – для них существуют достаточно простые и в то же время точные модели [8–10], однако, эти модели не могут быть использованы в исходном виде в силу неоднородности резиста в методе СЭЛТР. Таким образом, для описания процессов, протекающих при сухом электронно-лучевом травлении резиста, требуется существенная доработка существующих моделей либо разработка на их основе новых моделей.

В третьей главе описываются методы, которые использовались при разработке и верификации модели сухого электронно-лучевого травления резиста. В соответствии с проведенными ранее экспериментами в данной работе в качестве резиста был выбран полиметилметакрилат (ПММА), в качестве материала подложки – кремний (Si).

Для моделирования рассеяния электронного пучка в системе ПММА/Si был реализован алгоритм на основе метода Монте-Карло. Для описания упругих процессов использовались моттовские сечения упругого рассеяния, сечения неупругого электрон-электронного рассеяния рассчитывались из функций потерь энергии ПММА и кремния. Для повышения точности моделирования также учитывались неупругие процессы электрон-фононного и электрон-поляронного рассеяния в слое ПММА [11].

Для описания электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА при повышенной температуре была разработана оригинальная микроскопическая модель. В качестве приводящих к разрыву полимерных молекул в ней рассматривались процессы электрон-электронного рассеяния, и для моделирования электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА была введена вероятность разрыва при электрон-электронном рассеянии p_s . При заданной вероятности разрыва p_s акты электрон-электронного рассеяния, приводящие к разрыву молекул, моделировались методом Монте-Карло:

$$\begin{aligned}\xi < p_s &\Rightarrow \text{разрыв молекулы} \\ \xi \geq p_s &\Rightarrow \text{нет разрыва,}\end{aligned}\tag{1}$$

где ξ – случайное число из промежутка $[0, 1)$. Значения p_s для различных температур были найдены путем моделирования эксперимента по вычислению радиационно-химического выхода разрывов молекул ПММА G_s . Значение G_s , определяемое как число разрывов молекул, происходящих при выделении в слое полимерного резиста энергии 100 эВ, вычисляется экспериментально на основе значений среднечисловой молекулярной массы резиста до и после экспонирования [5]. Для моделирования экспериментального значения G_s сначала на основе модели идеальной цепи проводилось моделирование слоя ПММА. Далее моделировались акты электрон-электронного рассеяния, которые впоследствии сопоставлялись конкретным мономерам в модели слоя ПММА. Это позволило при каждом значении p_s промоделировать распределение молекулярной массы ПММА после экспонирования и затем промоделировать экспериментальное значение G_s . Так, для каждой температуры было подобрано значение p_s , обеспечивающее соответствие между промоделированным и экспериментальным [12] значениями G_s . Было установлено, что экспериментально зарегистрированное увеличение G_s ростом температуры от 0 до 200 °С может быть описано за счет увеличения вероятности разрыва молекулы ПММА при электрон-электронном рассеянии от 0.045 до 0.105.

Для моделирования электронно-стимулированной термической деполимеризации ПММА в процессе СЭЛТР использовалась кинетическая модель термической деполимеризации при возникновении активных центров деполимеризации в произвольных точках внутри полимерной молекулы [6]. В случае постоянной концентрации радикализованных молекул эта модель приводит к системе уравнений вида

$$\frac{dM_i}{dt} = k_s \left(\frac{2}{i+1} - 1 \right) M_{i+1} + \frac{dM_0}{dt} - k_s M_1 - \frac{i}{\gamma} \left(k_s M_i + \frac{dM_{i-1}}{dt} \right) \quad (i \geq 1), \tag{2}$$

где k_s – константа скорости инициирования кинетической цепи при деполимеризации (число активных центров деполимеризации, появляющихся за 1 с, приходящееся на один мономер), $1/\gamma$ – средняя длина кинетической цепи (среднее число свободных мономеров, образующихся вследствие возникновения одного активного центра деполимеризации), M_i – момент i -го порядка молекулярно-массового распределения полимера (P_n – число молекул степени полимеризации n):

$$M_i = \sum_{n=2}^{\infty} n^i P_n. \quad (3)$$

Данная система решалась численно для каждой ячейки размерами $100 \times 100 \times 5$ нм³ внутри слоя ПММА в предположении, что молекулярно-массовое распределение ПММА описывалось функцией распределения Шульца-Цимма. При этом значение k_s в каждой ячейке вычислялось исходя из предположения, что число активных центров деполимеризации, появлявшихся за 1 с в данной ячейке, равнялось числу промоделированных разрывов полимерных молекул в ячейке. Значения средней длины кинетической цепи при деполимеризации ПММА были взяты из работы [7]. Такой подход позволил промоделировать распределения среднечисловой молекулярной массы ПММА в различные моменты процесса СЭЛТР (рисунок 2).

Моделирование диффузии мономера, образующегося в слое ПММА в процессе деполимеризации, проводилось путем численного решения уравнения диффузии. Для определения значений коэффициента диффузии мономера в слое ПММА использовались промоделированные распределения среднечисловой молекулярной массы ПММА, а также значения и зависимости, приведенные в работах [8; 13]. Моделирование показало, что за первые несколько секунд процесса СЭЛТР коэффициент диффузии снижается до значений, при которых время диффузии мономера, образующегося за 1 с экспонирования, из слоя ПММА толщиной в несколько сотен нанометров составляет менее 1 с. Ввиду этого в дальнейшем считалось, что весь мономер, образующийся в процессе деполимеризации, мгновенно покидает слой ПММА, что приводит к образованию микрополостей.

Для моделирования растекания слоя ПММА в процессе СЭЛТР был разработан подход на основе метода конечных элементов. В данном подходе растекание слоя рассматривалось как процесс эволюции его поверхности под действием сил поверхностного натяжения. При этом было необходимо учесть, что вследствие неоднородного распределения среднечисловой массы ПММА в процессе СЭЛТР вязкость ПММА также будет иметь неоднородное распределение [9]. За счет этого различные участки поверхности слоя ПММА будут двигаться с различной скоростью

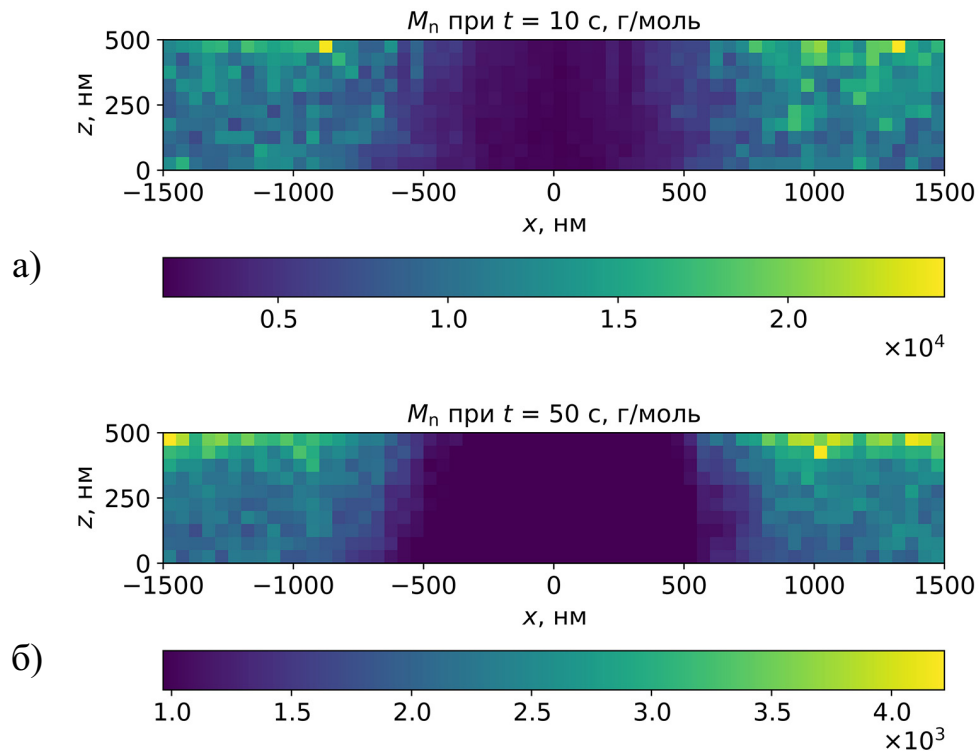


Рисунок 2 — Промоделированные распределения среднечисловой молекулярной массы ПММА при его экспонировании электронным лучом вдоль серии параллельных линий с расстоянием между линиями 3 мкм. Начальная среднечисловая молекулярная масса ПММА составляет примерно 271000, плотность тока экспонирования на единицу длины линии – 30 пА/см, начальная энергия электронного пучка – 20 кэВ, толщина слоя ПММА – 500 нм, температура образца – 130 °С. Время экспонирования составляло 10 с (а) и 50 с (б). Моделирование проводилось в пределах одной линии с периодическими граничными условиями.

под действием одной и той же силы. Для учета этого эффекта вершинам поверхности слоя ПММА приписывались различные значения подвижности, определяющие связь между силой, действующей на вершину, и скоростью вершины. Соотношение между локальным значением коэффициента вязкости ПММА и подвижностью вершин его поверхности было определено путем моделирования растекания прямоугольных решеток с однородным профилем вязкости аналитическим [9] и численным [14] методами. Для значений коэффициента вязкости в диапазоне 10^2 – 10^6 Па·с были подобраны значения подвижности вершин поверхности решеток, обеспечивающие соответствие между результатами моделирования, полученными обоими методами. В результате было установлено, что подвижность вершин поверхности слоя ПММА μ может быть рассчитана из вязкости ПММА η (в Па·с) по формуле

$$\mu \approx \frac{26.14}{\eta}. \quad (4)$$

Полученное соотношение позволяло рассчитать значения подвижности для вершин поверхности сплошной структуры в слое ПММА с известным распределением вязкости и в дальнейшем численно промоделировать растекание этой структуры.

Однако, в методе СЭЛТР слой ПММА не является сплошным, и процессы растекания протекают за счет действия сил поверхностного натяжения как на поверхности слоя, так и на границах микрополостей внутри него. Поэтому при моделировании процессов растекания использовалось приближение, состоящее в преобразовании слоя ПММА в сплошную структуру. Слой ПММА разделялся в плоскости XY на участки размерами $100 \times 100 \text{ нм}^2$, и для каждого участка на основе промоделированного распределения разрывов молекул ПММА и средней длины кинетической цепи при деполимеризации рассчитывались положения и объемы микрополостей (рисунок 3а). Далее точки поверхности слоя ПММА, соответствующие середине каждого участка по оси X , сдвигались вниз таким образом, чтобы объем призмы, образующейся под поверхностью слоя, был равен суммарному объему микрополостей на этом участке (рисунок 3б). Подвижности вершин полученной пилообразной структуры рассчитывались из распределения вязкости ПММА, после чего растекание структуры моделировалось численно в течение нужного промежутка времени.

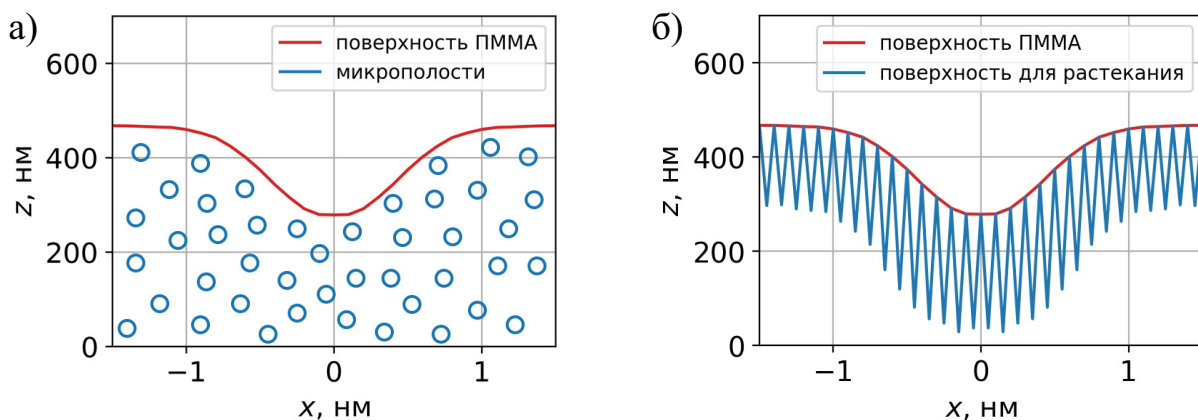


Рисунок 3 — Иллюстрация подхода к моделированию растекания слоя ПММА со внутренними микрополостями.

Объединение моделей рассеяния электронного пучка, электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА, электронно-стимулированной термической деполимеризации ПММА, диффузии мономера и растекания слоя ПММА позволило создать модель сухого электронно-лучевого травления резиста. На ее основе был разработан алгоритм моделирования профиля линии, получаемой методом СЭЛТР при произвольных параметрах процесса. В данном алгоритме все время экспонирования разделялось на промежутки величиной 1 с, и на каждом промежутке последовательно выполнялись следующие действия:

1. Моделирование рассеяния электронного пучка в системе ПММА/Si;
2. Моделирование электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА;
3. Моделирование термической деполимеризации ПММА;
4. Определение значений подвижности вершин поверхности слоя ПММА;
5. Вычисление положений и объемов микрополостей в слое ПММА;
6. Преобразование слоя ПММА в сплошную пилообразную структуру;
7. Моделирование растекания пилообразной структуры;
8. Определение нового положения поверхности слоя ПММА.

По истечении времени экспонирования моделировалось растекание слоя ПММА при его охлаждении.

В четвертой главе приводятся результаты диссертационной работы. Описывается верификация разработанной модели сухого электронно-лучевого травления резиста, а также ее применение для определения предельного разрешения метода СЭЛТР. Помимо этого, разработанная модель используется для исследования влияния флуктуаций параметров процесса СЭЛТР на конечный профиль получаемой линии, а также для определения параметров процесса СЭЛТР для формирования синусоидальных дифракционных и голографических элементов.

Для верификации разработанной модели методом СЭЛТР были получены периодические структуры в слое ПММА на кремниевой подложке. Экспонирование производилось в рабочей камере растрового электронного микроскопа CAMSCAN S-4, который был модифицирован для возможности нагрева образца, начальная толщина слоя ПММА составляла 500 нм. Давление в камере микроскопа поддерживалось на уровне 10^{-5} мбар, энергия электронного пучка составляла 20 кэВ, диаметр пучка – около 600 нм. Экспонирование резиста производилось “в кадр” (вдоль серии параллельных линий), размеры кадра составляли 2.4×1.9 мм², число линий в кадре равнялось 625. Ток экспонирования I находился в диапазоне 4.56–5.62 нА, время экспонирования t_{exp} варьировалось от 100 до 200 с, таким образом, доза экспонирования на единицу длины линии D_1 составляла 3.00–7.38 нКл/см. Температура подложки образцов при экспонировании T варьировалась от 130 до 150 °С, скорость охлаждения подложки после экспонирования составляла около 0.2 °С/с. Профили линий были получены методом атомно-силовой микроскопии с использованием микроскопа Nanopics 2100.

Для снижения требуемого машинного времени моделирование проводилось для участка одной линии длиной 100 нм, влияние соседних линий учитывалось за счет использования периодических граничных условий. Число разрывов молекул ПММА, локальная среднечисловая молекулярная масса ПММА и объемы микрополостей вы-

числялись для ячеек размерами $100 \times 100 \times 5 \text{ нм}^3$ (по осям X , Y и Z , соответственно). Для учета стохастической природы алгоритма моделирования для каждого набора параметров экспонирования проводилось 100 независимых моделирований. Далее на основе 100 полученных профилей рассчитывался усредненный промоделированный профиль (слово “усредненный” в дальнейшем будет опускаться). Сравнение экспериментальных и промоделированных профилей приведено на рисунке 4. Высокая степень воспроизведения экспериментальных профилей указывает на достоверность разработанной модели процесса СЭЛТР.

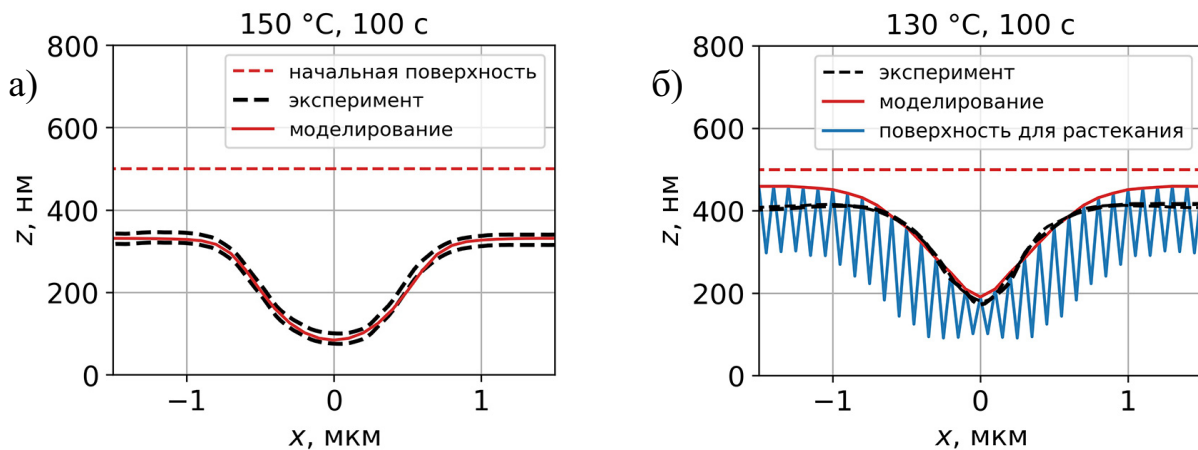


Рисунок 4 — Верификация разработанной модели процесса СЭЛТР – сравнение экспериментальных профилей, полученных при экспонировании “в кадр”, с промоделированными профилями для следующих условий экспонирования: а) $T = 150 \text{ °C}$, $t_{\text{exp}} = 100 \text{ с}$, $D_1 = 3.00 \text{ нКл/см}$; б) $T = 130 \text{ °C}$, $t_{\text{exp}} = 100 \text{ с}$, $D_1 = 3.12 \text{ нКл/см}$. В обоих случаях начальная энергия электронного пучка составляла 20 кэВ, диаметр пучка – около 600 нм, скорость охлаждения подложки после экспонирования – примерно 0.2 °C/с . Черная пунктирная линия обозначает профили, полученные в эксперименте, красная пунктирная линия – начальное положение поверхности ПММА, синяя линия – пилообразную поверхность, использовавшуюся при моделировании растекания слоя ПММА со внутренними микрополостями.

На основе разработанной модели были выявлены два пути увеличения разрешения метода СЭЛТР. Во-первых, латеральное разрешение метода может быть увеличено за счет использования узкого высокоэнергетического пучка. Малый диаметр пучка позволит локализовать большинство разрывов молекул резиста в центре линии, что вызовет интенсивную деполимеризацию, образование микрополостей и снижение вязкости резиста в этой области. Помимо этого, за счет высокой энергии пучка будет снижено число разрывов на краях линии, вызванных обратно отраженными электронами. При этом будет необходимо подобрать время экспонирования так, чтобы на момент остывания образца микрополости в центре линии заполнились, а микрополости на краях – остались незаполненными. Во-вторых, использование узкого

низкоэнергетического пучка также может увеличить латеральное разрешение метода СЭЛТР. При низкой энергии первичных электронов все разрывы полимерных молекул будут происходить вблизи центра линии за счет относительно небольшой глубины проникновения электронов. В этом случае микрополости будут формироваться только в ограниченной области вблизи центра линии, что исключит проседание краев линии. На рисунке 5 приведены результаты моделирования профилей, полученных методом СЭЛТР с латеральным разрешением, увеличенным обоими вышеописанными способами. На основе результатов моделирования было установлено, что минимальная ширина на полувысоте и максимальный угол наклона стенок канавки, получаемой методом СЭЛТР при экспонировании в линию, составляют около 70° .

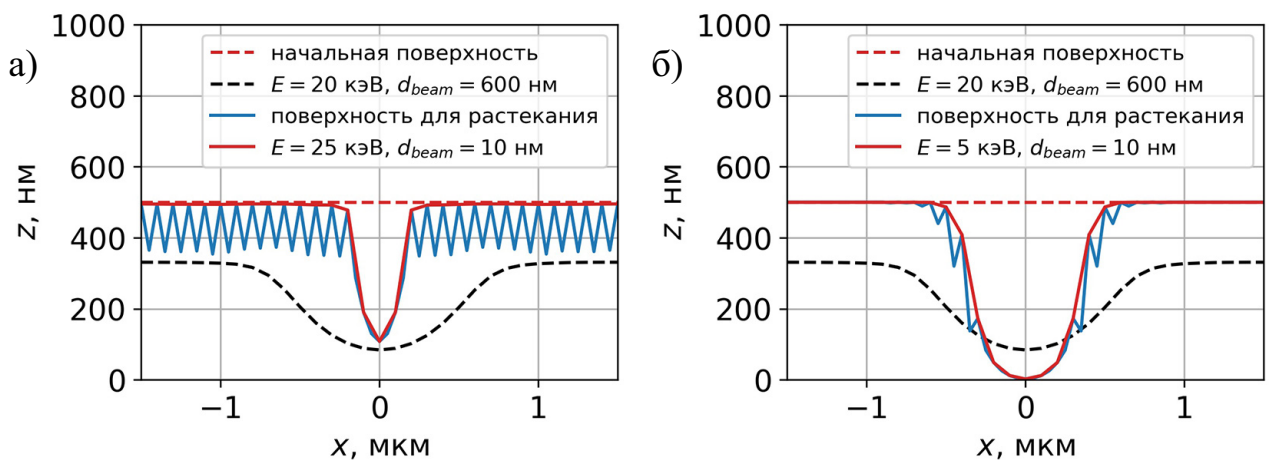


Рисунок 5 — Моделирование линий, полученных методом СЭЛТР при использовании узкого пучка с энергией 25 кэВ (а) и 5 кэВ (б). Диаметр пучка составлял 10 нм, температура образцов – $150^\circ\text{C}/\text{с}$, начальная толщина слоя ПММА – 500 нм.

Экспонирование производилось вдоль одиночной линии, плотность тока экспонирования на единицу длины линии составляла 30 пА/см, скорость охлаждения образцов – $10^\circ\text{C}/\text{с}$.

Разработанный алгоритм моделирования профиля линии, получаемой методом СЭЛТР, также был использован для исследования влияния флуктуаций параметров экспонирования на профиль линии. Это позволило сформулировать требования к стабильности параметров экспонирования в методе СЭЛТР: для получения необходимого профиля флуктуации энергии пучка, тока экспонирования и температуры образца должны составлять не более 0.5 кэВ, 0.1 нА и 1°C соответственно. Такие флуктуации параметров экспонирования приводят к флуктуациям высоты точек промоделированного профиля, сопоставимым со среднеквадратичным отклонением высоты точек при моделировании (около 2 нм). Максимально допустимая флуктуация скорости охлаждения образца, определенная аналогичным образом, составляет $0.1^\circ\text{C}/\text{с}$.

Проведенные эксперименты показали, что при экспонировании резиста в методе СЭЛТР “в кадр” профиль получаемого рельефа имеет волнообразную форму. Вследствие этого целесообразным является изучение возможности использования метода СЭЛТР для формирования синусоидальных голографических решеток, широко применяющихся в оптике. На основании результатов моделирования можно заключить, что методом СЭЛТР в слое ПММА могут быть получены синусоидальные решетки с плотностью штрихов до 2000 1/мм. Как показано на рисунке 6, синусоидальный профиль рельефа может быть получен как при наличии микрополостей в слое ПММА на момент остывания образца (рисунки 6а, 6б), так и при их отсутствии (рисунки 6в, 6г). При этом среднеквадратичное отклонение промоделированных профилей от графика функции синус составляет менее 5% от глубины решетки. Полученные в ПММА синусоидальные решетки могут быть в дальнейшем покрыты металлом или перенесены в металл путем травления в реакторе индуктивно-связанной плазмы [2], что может быть использовано для формирования отражательных синусоидальных голографических решеток.

Приведенные выше промоделированные профили относятся к структурам, получаемым методом СЭЛТР при экспонировании вдоль серии параллельных линий либо вдоль одиночной линии. Однако, при моделировании может быть заложено произвольное распределение плотности тока по области экспонирования (рисунок 7). За счет этого разработанные в данной работе модель СЭЛТР и алгоритм моделирования профиля линии, получаемой в этом процессе, могут использоваться при определении параметров для формирования методом СЭЛТР необходимого профиля. В самом деле, для получения методом СЭЛТР рельефа, профиль которого согласуется с предельным разрешением метода, параметры экспонирования и последующего охлаждения образца могут быть подобраны путем многократного моделирования конечного профиля с учетом выявленных особенностей метода.

Заключение

В данной работе была разработана физическая модель нового высокопроизводительного метода формирования трехмерных микро- и наноструктур – сухого электронно-лучевого травления резиста (СЭЛТР). В разработанной модели учитываются основные процессы, влияющие на профиль линии в методе СЭЛТР – рассеяние электронного пучка, электронно-стимулированные разрывы молекул резиста, электронно-стимулированная термическая деполимеризация резиста, диффузия мономера и растекание резиста. На основе данной модели был разработан алгоритм моделирования

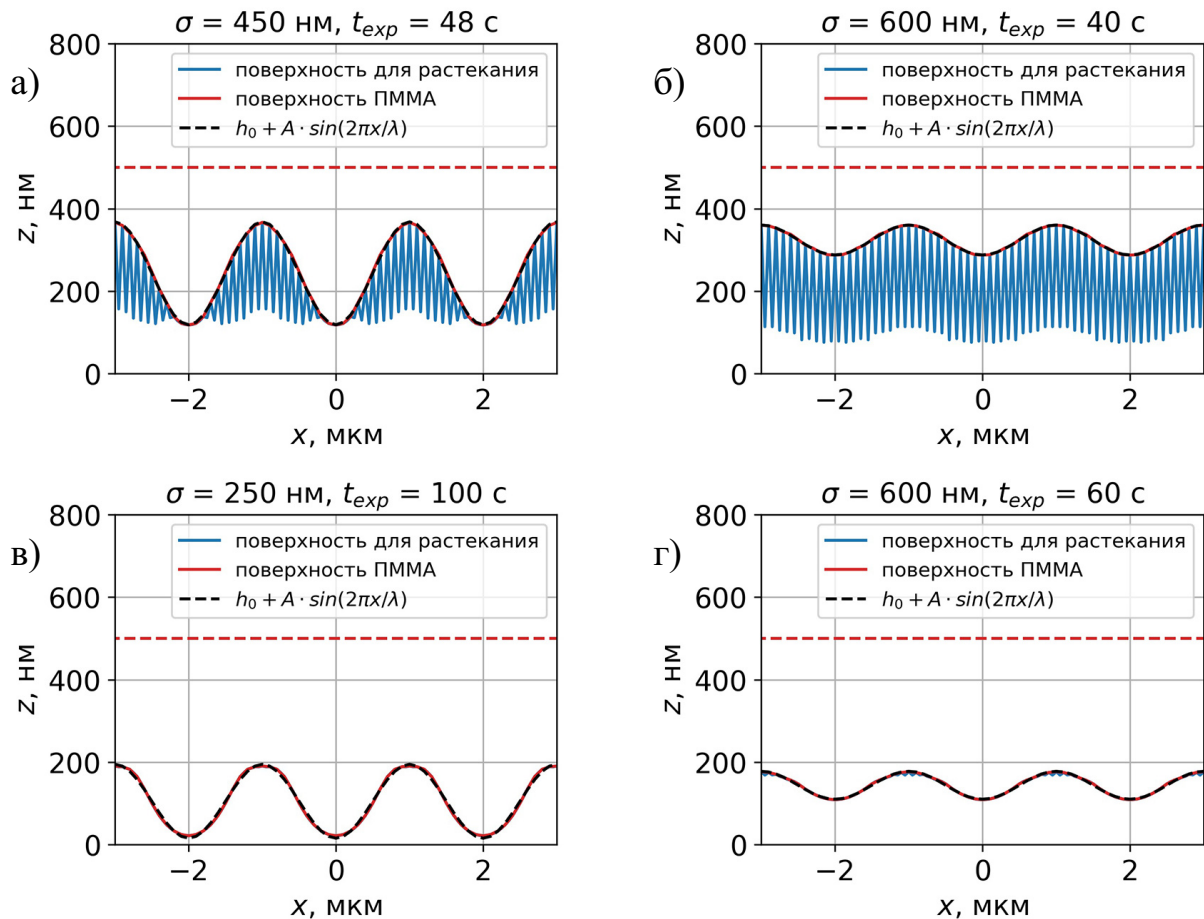


Рисунок 6 — Промоделированные синусоидальные профили с пространственным периодом $\lambda = 2$ мкм, полученные методом СЭЛТР в слое ПММА с начальной толщиной 500 нм. Температура образцов при экспонировании составляла 150°C , плотность тока экспонирования на единицу длины линии – 30 пА/см , начальная энергия электронного пучка – 20 кэВ , распределение плотности тока в пучке считалось нормальным со среднеквадратичным отклонением σ . Значения σ и t_{exp} были подобраны для получения синусоидального профиля. После экспонирования образец а) охлаждался со скоростью 10°C/с , образцы б)-г) – со скоростью 1°C/с . Черная пунктирная линия обозначает аппроксимацию промоделированного профиля функцией синус.

профиля линии, получаемой методом СЭЛТР при произвольных параметрах экспонирования и последующего охлаждения образца, что было использовано для детального изучения этого метода. Было установлено, что минимальная ширина и максимальный угол наклона стенок канавки, получаемой методом СЭЛТР при экспонировании в линию, составляют около 300 нм и 70° соответственно. Было также исследовано влияние флуктуаций энергии пучка, тока экспонирования, температуры и скорости охлаждения образца на конечный профиль линии. За счет этого были определены максимально допустимые флуктуации этих параметров, при которых возможно получение в процессе СЭЛТР необходимого профиля. Помимо этого, была продемонстрирована возможность формирования методом СЭЛТР синусоидальных дифракционных и

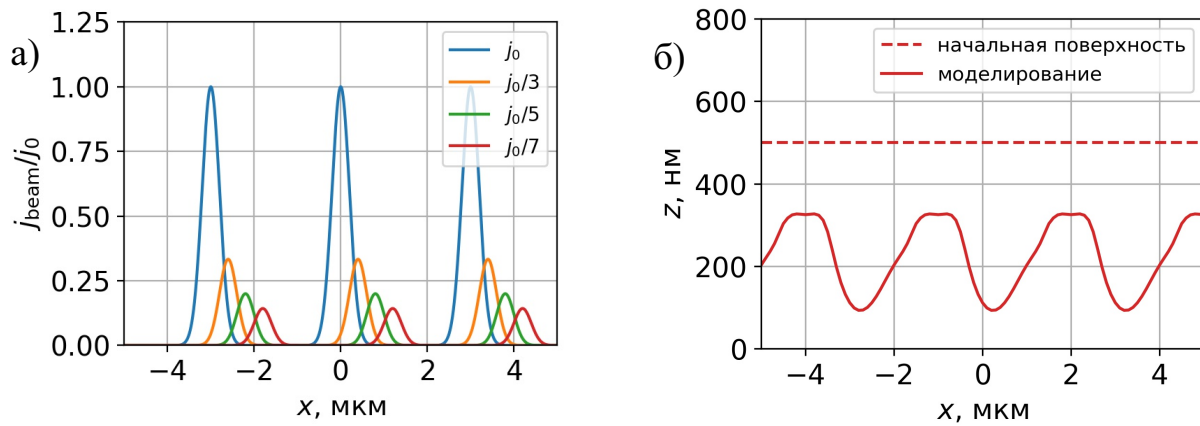


Рисунок 7 — Демонстрация возможностей разработанного алгоритма моделирования – моделирование профилей (б), полученных в слое ПММА с начальной толщиной 500 нм методом СЭЛТР при экспонировании по области с плотностью тока в пучке, описываемой суммой нескольких функций Гаусса (а). Температура образца при экспонировании – 150 °С/с, время экспонирования – 100 с, плотность тока экспонирования на единицу длины линии – 30 пА/см.

голографических элементов и был предложен метод определения параметров СЭЛТР для формирования необходимого профиля.

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 // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — т. 1096, № 1. — с. 012018.
- A3. [Simulation of dry e-beam etching of resist and experimental evidence](#) / A. Rogozhin, F. Sidorov, M. Bruk, E. Zhikharev // International Conference on Micro-and Nano-Electronics 2018. — 2019. — т. 11022. — с. 440—444.
- A4. *Sidorov F., Rogozhin A.* [Detailed Monte-Carlo simulation of PMMA chain scissions in e-beam lithography](#) // Journal of Physics: Conference Series. — 2019. — т. 1410, № 1. — с. 012243.
- A5. *Рогожин А. Е., Сидоров Ф. А.* [Моделирование процессов электронно-лучевой литографии](#) // Микроэлектроника. — 2020. — т. 49, № 2. — с. 116—132.

- 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](#) // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — т. 1695, № 1. — с. 012202.
- A8. [Sidorov F., Rogozhin A. New microscopic approach to e-beam lithography simulation](#) // 2020 International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT). — 2020. — с. 1–4.
- A9. [Исаев А. Г., Сидоров Ф. А., Рогожин А. Е. Влияние растекания резиста при его сухом электронно-лучевом травлении на латеральное разрешение](#) // Микроэлектроника. — 2021. — т. 50, № 1. — с. 21–26.
- A10. [Рогожин А. Е., Сидоров Ф. А. Сечения процессов рассеяния при электронно-лучевой литографии](#) // Микроэлектроника. — 2023. — т. 52, № 2. — с. 110–126.

Список литературы

1. [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.
2. [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.
3. [Радиационная деполимеризация полиметилметакрилата, адсорбированного на силохроме](#) / М. А. Брук [и др.] // Высокомолекулярные соединения, Серия А. — 1999. — № 2. — с. 256–262.
4. [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.
5. [Greeneich J. S. Impact of electron scattering on linewidth control in electron-beam lithography](#) // Journal of Vacuum Science and Technology. — 1979. — т. 16, № 6. — с. 1749–1753.

6. *Boyd R. H., Lin T.-P. Theoretical Depolymerization Kinetics. III. The Effect of Molecular-Weight Distribution in Degrading Polymers Undergoing Random-Scission Initiation* // Journal of Chemical Physics. — 1966. — т. 45, № 3. — с. 778—781.
7. *Mita I., Obata K., Horie K. Photoinitiated Thermal Degradation of Polymers II. Poly(methyl methacrylate)* // Polymer Journal. — 1990. — т. 22, № 5. — с. 397—410.
8. *Modeling of low-temperature depolymerization of poly (methyl methacrylate) promoted by ion beam* / A. Raudino [и др.] // Journal of Chemical Physics. — 1999. — т. 111, № 4. — с. 1721—1731.
9. *Thin polymer films viscosity measurements from nanopatterning method* / T. Leveder [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology B. — 2010. — т. 28, № 6. — с. 1251—1258.
10. *Kirchner R., Schift H. Mobility based 3D simulation of selective, viscoelastic polymer reflow using surface evolver Mobility based 3D simulation of selective, viscoelastic polymer reflow* // Journal of Vacuum Science & Technology B. — 2014. — т. 32, № 6. — 06F701.
11. *Dapor M., Ciappa M., Fichtner W. Monte Carlo modeling in the low-energy domain of the secondary electron emission of polymethylmethacrylate for critical-dimension scanning electron microscopy* // Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS. — 2010. — т. 9, № 2. — с. 023001.
12. *Charlesby A., Moore N. Comparison of gamma and ultra-violet radiation effects in polymethyl methacrylate at higher temperatures* // The International Journal of Applied Radiation and Isotopes. — 1964. — т. 15, № 12. — с. 703—708.
13. *Berens A., Hopfenberg H. Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, polystyrene, and PMMA* // Journal of Membrane Science. — 1982. — т. 10, № 2/3. — с. 283—303.
14. *Brakke K. A. The Surface Evolver* // Experimental Mathematics. — 1992. — т. 1, № 2. — с. 141—165.