

Оглавление

	Стр.
Глава 1. Методы формирования трехмерных микро- и наноструктур	3
1.1 Существующие методы микро- и наноструктурирования	3
1.1.1 Наноимпринтная литография	3
1.1.2 Двухфотонная лазерная литография	5
1.1.3 Интерференционная литография	6
1.1.4 Полутоновая литография	6
1.1.5 Сканирующая зондовая литография	8
1.1.6 Методы на основе цепной деполимеризации	9
1.2 Сухое электронно-лучевое травление резиста	10
1.2.1 Цепная термическая деполимеризация полимеров	11
1.2.2 Развитие метода микролитографии на основе термической деполимеризации резиста	13
1.2.3 Текущая стадия разработки метода сухого электронно-лучевого травления резиста	18
Глава 2. Методы моделирования	22
2.1 Моделирование рассеяния электронного пучка в веществе	22
2.1.1 Модели упругого рассеяния электронов в веществе	22
2.1.2 Модели квазиупругого рассеяния электронов в веществе . .	25
2.1.3 Модели неупругого рассеяния электронов в веществе . . .	26
2.1.4 Алгоритм моделирования на основе кинетической теории транспорта	33
2.1.5 Алгоритм моделирования методом Монте-Карло	37
2.2 Моделирование электронно-стимулированных разрывов полимерных молекул	41
2.2.1 Моделирование термической деполимеризации резиста . .	41
2.3 Диффузия мономера в слое полимера	47
2.3.1 Теория свободного объема	48
2.3.2 Вычисление коэффициента диффузии на основе модели выхода мономера из слоя полимера	51

2.4	Моделирование термического растекания резиста	53
2.4.1	Аналитический подход	53
2.4.2	Численный подход	56
2.5	Моделирование нагрева резиста при экспонировании	58
Глава 3.	Экспериментальные методы и методы моделирования	62
3.1	Экспериментальные методы	62
3.1.1	Растровая электронная микроскопия	62
3.1.2	Атомно-силовая микроскопия	68
3.2	Алгоритм моделирования рассеяния электронного пучка в системе ПММА/Si	70
3.3	Моделирование электронно-стимулированного разрыва молекул ПММА	71
3.4	Моделирование цепной деполимеризации ПММА	71
3.5	Моделирование диффузии мономера в слое ПММА	72
3.6	Определение подвижности вершин поверхности ПММА	73

Глава 1. Методы формирования трехмерных микро- и наноструктур

В настоящее время существует ряд областей, в который является необходимым формирование трехмерных микро- и наноструктур – микро- и наноэлектромеханических систем (МЭМС и НЭМС), микро- и наноканалов, дифракционных оптических элементов и др. Для решения этой задачи были разработаны различные методы – как принципиально новые, так и основанные на методах формирования бинарного рельефа. В первой части данной главы будет приведено описание основных существующих методов микро- и наноструктурирования, включая их преимущества и недостатки. Вторая часть главы будет посвящена описанию перспективного, но в настоящее время еще не достаточно хорошо изученного метода – сухого электронно-лучевого травления резиста.

1.1 Существующие методы микро- и наноструктурирования

1.1.1 Наноимпринтная литография

Наноимпринтная литография (НИЛ) – технология, предназначенная для переноса изображения наноструктуры или электронной схемы на полимерный материал путем прямого воздействия на него специальным штампом [0]. Существуют два основных метода НИЛ – термическая и ультрафиолетовая (УФ). В термической НИЛ штамп вдавливается в полимер, нагретый до температур выше температуры стеклования, затем происходит его охлаждение и извлечение штампа (рисунок 1.1а)). В ультрафиолетовой НИЛ штамп из материала, прозрачного в УФ области спектра, погружается в жидкий полимер, который отверждается под действием УФ излучения, после чего происходит извлечение штампа (рисунок 1.1б)). Штамп обычно изготавливается из металла или кремния (для термической НИЛ) и полимеров или кварца (для УФ НИЛ) с помощью электронно-лучевой литографии. Учитывая прямой контакт штампа с основным материалом, а также масштаб печати 1:1, к штампу предъявляются повышенные требования по плоскопарал-

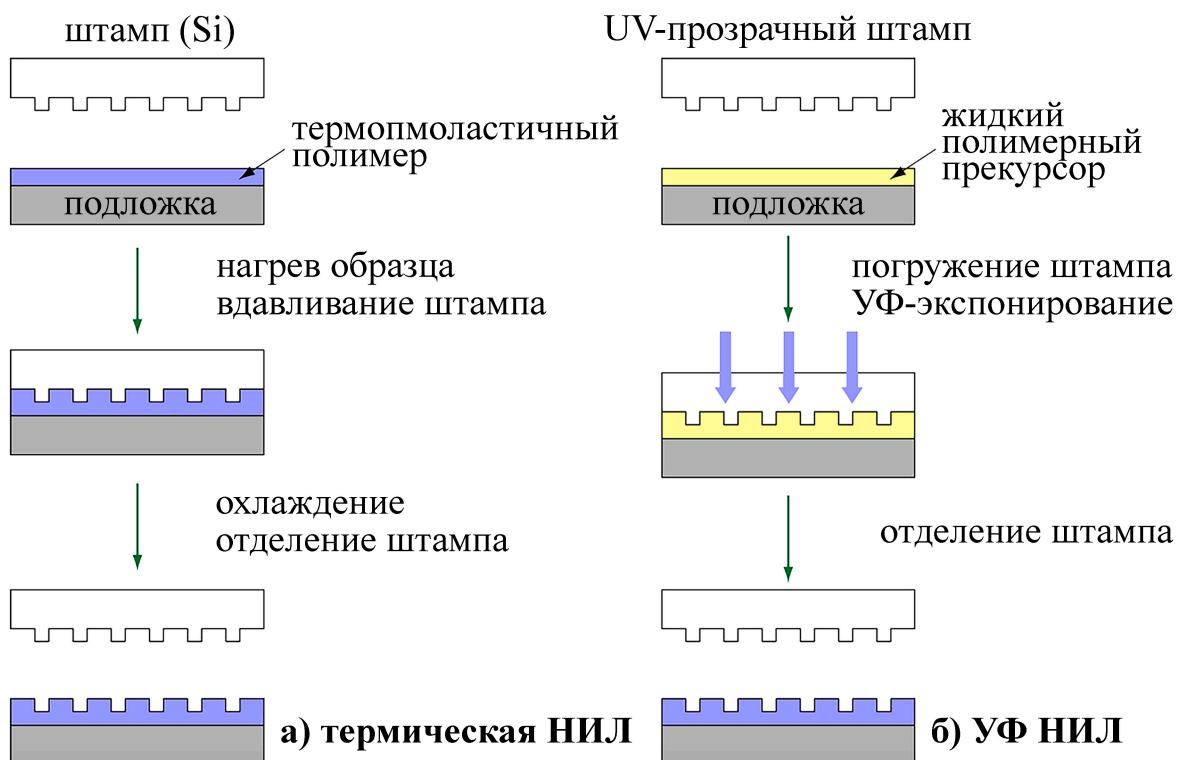


Рисунок 1.1 — Схематическое изображение метода термической и УФ НИЛ.

лельности и бездефектности. Перед проведением процесса НИЛ штамп покрывается специальным антиадгезионным покрытием, что позволяет избежать прилипания полимера к штампу при его отделении. Также после печати неизбежно остаётся тонкий остаточный слой полимера, который удаляют с помощью плазменного травления. Преимуществами НИЛ являются простота процесса (при наличии штампа), высокая производительность и возможность достижения высокого разрешения (менее 100 нм). К недостаткам этого метода относятся трудоемкость и дороговизна процесса изготовления штампа надлежащего качества, необходимость частого его обслуживания (удаления остатков основного материала), а также сложность совмещения штампа с низлежащим слоем. Несмотря на то, что технология НИЛ изначально создавалась как альтернатива фото- и электронно-лучевой литографии, она может применяться для получения трехмерных микро- и наноструктур, таких как фотонные кристаллы [0], микроканалы [0] и др. [0]

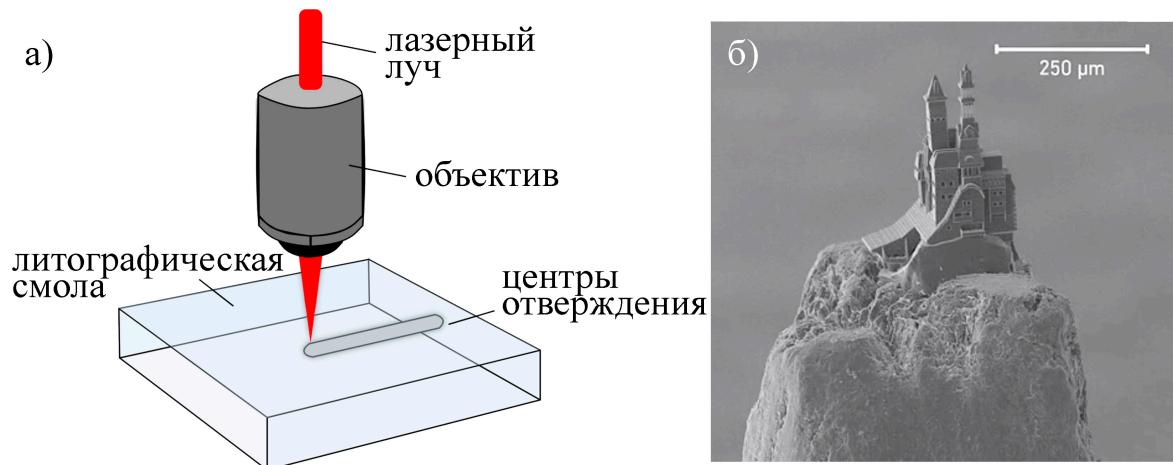


Рисунок 1.2 — Схематическое изображение метода двухфотонной литографии и пример структуры, полученной этим методом [0].

1.1.2 Двухфотонная лазерная литография

Двухфотонная лазерная литография (ДЛЛ) — технология создания микро- и наноструктур, основанная на двухфотонном поглощении внутри фокального объёма лазерного излучения [0]. Фотовозбуждение компонент литографической смолы приводящее к ее отверждению, происходит лишь в окрестности перетяжки сфокусированного лазерного излучения благодаря нелинейному характеру поглощения (рисунок 1.2а)). Процесс отверждения имеет пороговый характер, что позволяет регулировать размер отверждаемого объёма, изменяя дозу или плотность энергии поглощённого лазерного излучения. Последующее погружение смолы в растворитель приводит к удалению тех участков, которые не были подвергнуты воздействию излучения. В качестве источника излучения в ДЛЛ обычно используется фемтосекундный лазер, работающий в инфракрасном диапазоне, в качестве литографической смолы — вещество, содержащее реакционно-способные олигомеры и фотоинициатор. При точной фокусировке ДЛЛ способна обеспечить разрешение менее 1 мкм (рисунок 1.2б)). Поскольку в ДЛЛ положение центров отверждения может задаваться произвольно, эта технология нашла применение для формирования трехмерных во многих областях — микрофлюидике [0], биологии и медицине [0], оптике и нанофотонике [0], и др. При этом, силу своей природы, данная технология обладает низкой производительностью, что является ее главным недостатком.

1.1.3 Интерференционная литография

Интерференционная литография (ИЛ) – метод формирования периодической структуры в резисте, основанный на экспонировании резиста пространственно упорядоченным стоячим электромагнитным полем, возникающим при интерференции двух и более когерентных монохроматических или квазимонохроматических пучков излучения [0] (рисунок 1.3). Когерентность интерферирующих пучков обычно обеспечивается путем разделения исходного когерентного пучка на соответствующее число пучков с помощью различных интерференционных схем. При наноструктурировании ИЛ применяется для получения метаматериалов [0], нанофотонных и наноплазмонных устройств [0], биомедицинских объектов [0], изделий на основе выращиваемыхnanoэлементов и самоорганизующихся структур [0] и др. В оптическом и УФ-диапазонах используются зеркальные схемы (Френеля, Ллойда и др.), схемы на преломляющей оптике (бипризма Френеля, билинза Бийе) или комбинированные зеркально-линзовье схемы. В этих диапазонах в качестве источника исходного пучка с высокой степенью монохроматичности и когерентности используются мощные лазеры, позволяющие получить разрешение до 100 нм. Вопрос обеспечения высокого разрешения ИЛ решается путем перехода в область рентгеновского излучения [0]. Преимущества метода заключаются в относительной легкости формирования дву- и трехмерных структур, к недостаткам можно отнести не самую высокую производительность и возможность получения исключительно периодических структур.

1.1.4 Полутоновая литография

Полутоновая литография (ПЛ) – общее название для методов, позволяющих получить сложный трехмерный рельеф в резисте в литографическом процессе с одной стадией экспонирования [0]. В их основе лежит пространственная модуляция дозы при экспонировании, приводящая к локальному увеличению или уменьшению скорости растворения резиста при проявлении. Таким образом, конечный рельеф имеет ступенчатую форму и состоит из участков резиста, растворо-

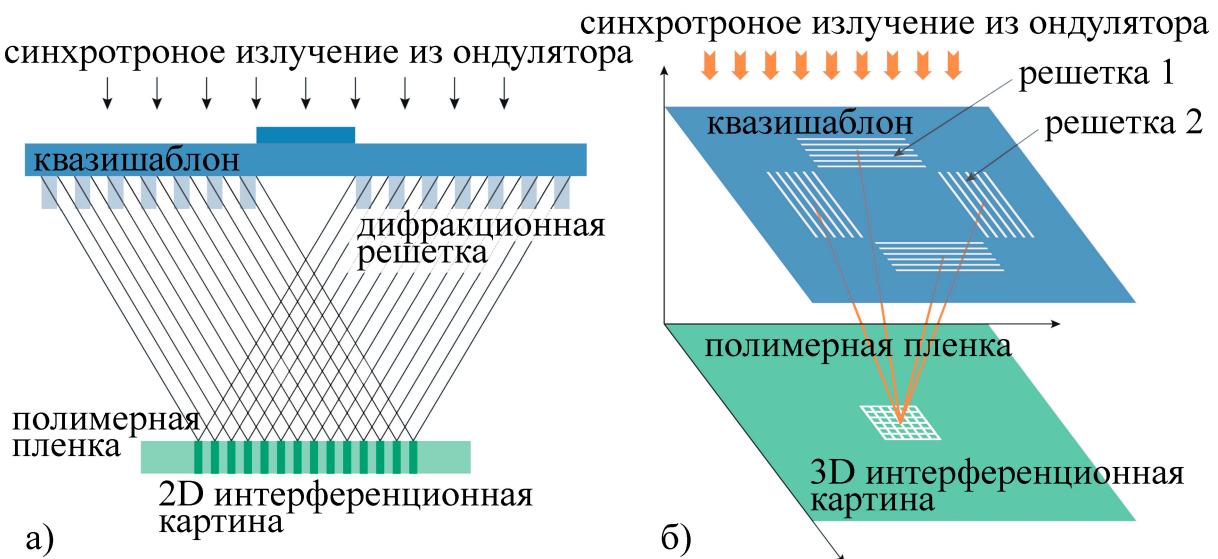


Рисунок 1.3 — Схематическое изображение процесса получения двумерных (а)) и трехмерных (б)) структур методом интерференционной литографии.

ренных в различной степени. Сглаживание границы между участками, проэкспонированных с различными дозами, может быть в дальнейшем достигнуто за счет оплавления образца при температурах вблизи его температуры стеклования (рисунок 1.4а)). При этом существующие методы моделирования эволюции поверхности полимеров при их оплавлении позволяют использовать этот процесс как дополнительный этап структурирования [0] (рисунок 1.4: б)-г)). Таким образом, полутоновая литография с последующим оплавлением образца является гибкой технологией микро- и наноструктурирования, использующейся в оптике и нанофотонике [0], микрофлюидике [0], формировании микроэлектромеханических систем [0] и других областях. Существует как электронно-лучевая, так и фото-ПЛ, однако, фото-ПЛ имеет некоторые ограничения, связанные с оплавлением резиста. Так, например, вязкость широко распространенного негативного фоторезиста SU-8 при экспонировании увеличивается, что усложняет процесс контролируемого оплавления [0]. Преимущества метода заключаются в его универсальности – путем вариации дозы экспонирования и последующего нагрева образца можно добиться получения практически произвольного рельефа. Недостатками метода являются его сложность и производительность, еще более низкая, чем при электронно-лучевой литографии (за счет дополнительной стадии нагрева образца).

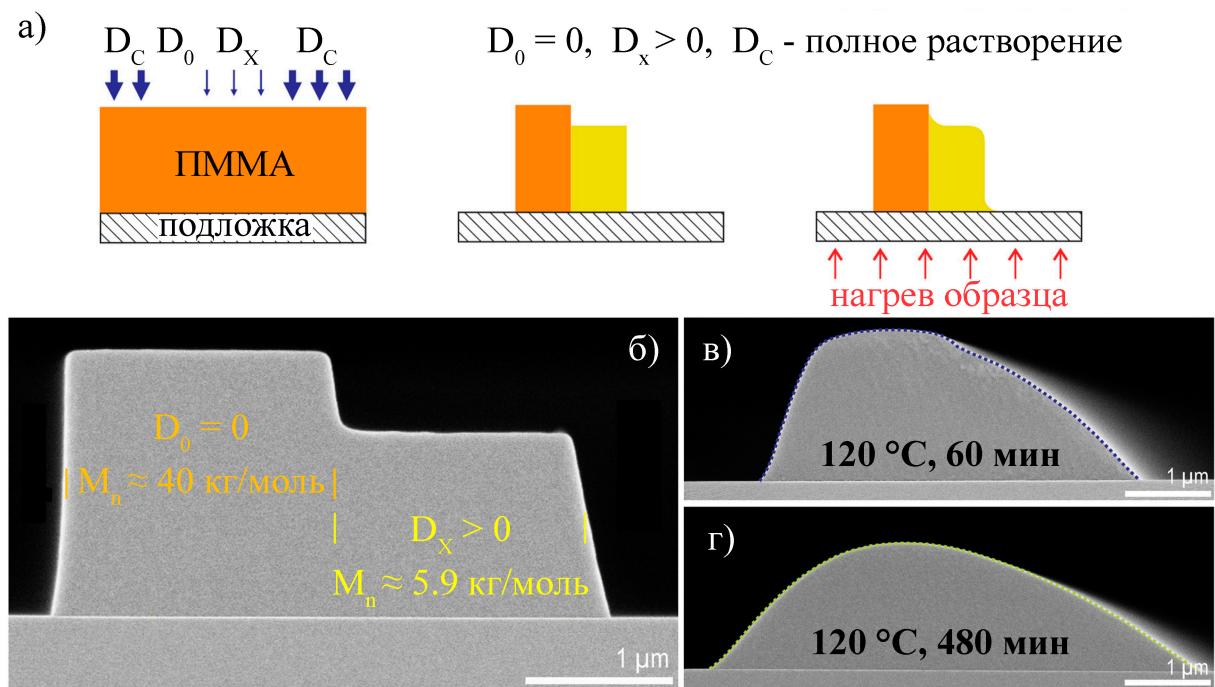


Рисунок 1.4 — Схематическое изображение процесса ПЛ с последующим оплавлением (а)) и примеры структуры в ПММА, полученной непосредственно при проявлении (б)) и при последующем нагреве (в) и г)) [0].

1.1.5 Сканирующая зондовая литография

Сканирующая зондовая литография (СЗЛ) включает в себя семейство технологий формирования структур с наноразмерным разрешением. Каждая из технологий основана на применении специального сканирующего зонда для воздействия на поверхность образца, приводящего к локальным изменениям поверхности. В зависимости от природы воздействия зонда на поверхность можно выделить следующие основные виды СЗЛ:

- механическая, в которой изменение поверхности образца происходит в результате механического воздействия зонда [0];
- термохимическая, в которой воздействие нагретого зонда на образец приводит к термической активации различных химических реакций в нем [0];
- СЗЛ с приложением напряжения, при которой высокая напряженность электростатического поля в области зонда приводит к разложению молекул жидкости [0] или газа [0], окружающего образец, и локальному отложению материала на образце;

- окислительная СЗЛ, основанная на модификации поверхности путем ее локального окисления [0];
- первая СЗЛ, в которой сканирующий зонд используется для нанесения на поверхность образца органических, полимерных или коллоидных на-ночертаний [0]

Поскольку сканирующий зонд воздействует только на поверхность образца, этот метод может быть использован только для послойного формирования рельефа (в отличие от, например, ДЛЛ). Однако, высокое разрешение этой технологии и возможность ее реализации с использованием различных материалов обеспечили ей широкое применение. При этом, как и ДЛЛ, производительность сканирующей зондовой литографии крайне низка.

1.1.6 Методы на основе цепной деполимеризации

Процесс цепной деполимеризации полимерных молекул [0], обратный процессу полимеризации, может быть использован для формирования рельефа в полимерном резисте. Цепная реакция деполимеризации резиста становится возможна при повышенных температуре (выше температуры стеклования резиста), и для инициирования этого процесса требуется нарушение целостности главной цепи полимерной молекулы, приводящее к радикализации концов молекулы в месте разрыва [0]. В процессе цепной деполимеризации резиста от полимерной молекулы последовательно отделяется большое число мономеров (по разным данным от нескольких сотен до нескольких тысяч [0]), который вследствие диффузии покидает область, в которой находилась молекула. Это приводит к образованию свободного пространства в резисте, что и позволяет использовать этот процесс для микро- и наноструктурирования.

Существуют два устоявшихся подхода в области формирования трехмерного рельефа в резисте на основе процесса цепной деполимеризации. В каждом из них нагревание резиста происходит локально, что ограничивает область деполимеризации резиста. Первый подход по своей сути является термической сканирующей зондовой литографией, в который для разрушения целостности полимерных молекул используется нагретый зонд [0]. Разрывы молекул в этом случае

происходят случайно за счет повышенной температуры резиста. Во втором подходе используется сфокусированный лазерный луч, который вызывает локальный нагрев резиста и разрушение в главной цепи его молекул [0].

Однако, существует еще один подход, основанный на нагреве всего образца, что позволяет реакции цепной деполимеризации протекать в любой его области, при условии возникновения активного центра деполимеризации. На нем основан метод термостимулированной электронно-лучевой литографии, в котором резист при температуре выше его температуры стеклования экспонируется электронным лучом [0]. Отличительными особенностями этого метода является высокая производительность и возможность формирования в резисте дву- и трехмерных структур со сглаженным профилем в простом одностадийном процессе. Описанию этого метода будет посвящена вторая часть этой главы.

1.2 Сухое электронно-лучевое травление резиста

Как было отмечено, в существующих методах микро- и наноструктурирования, основанных на термической деполимеризации резиста, нагревание резиста носит локальный характер – как по времени, так и в пространстве. В отличие от них в методе термостимулированной электронно-лучевой литографии резист остается полностью прогретым на протяжении всего процесса экспонирования. За счет этого метод обеспечивает производительность, в десятки раз превышающую таковую в классической электронно-лучевой литографии. Помимо этого, глобальный характер нагрева резиста приводит к тому, что важным фактором, определяющим форму профиля в резисте, становятся процессы оплавления резиста. Здесь наблюдается определенное сходство с вышеописанным методом полутоновой литографии, которая часто включает в себя стадию оплавления резиста для сглаживания границ различных участков. Однако, в методе термостимулированной электронно-лучевой литографии оплавление не является отдельной стадией, а происходит одновременно со всеми остальными процессами, такими как электронно-стимулированная деполимеризация резиста и диффузия мономера. Именно одновременное протекание всех процессов, определяющий форму линии в данном методе, делает его сложным

для теоретического исследования. До настоящего времени метод исследовался в большей степени экспериментально, и далее будут подробно описаны шаги, предшествовавшие настоящей работе.

1.2.1 Цепная термическая деполимеризация полимеров

В первых работах по изучению термической деполимеризации проводилось облучение виниловых полимеров ультрафиолетом при температурах выше их температуры стеклования (120–200 °C) [0]. Анализ молекуларно-массового распределения облученных полимеров, получаемого методом гель-проникающей хроматографии, и продуктов распада позволил сделать вывод о цепном характере реакции деполимеризации полимера и получить оценку длины цепи деполимеризации. Были установлены процессы, протекающие при термической деполимеризации полимеров – образование активного центра деполимеризации (инициирование кинетической цепи деполимеризации), его распространение вдоль молекулы (рост кинетической цепи) и возможный перенос на другую молекулу, а также исчезновение активного центра деполимеризации за счет различных эффектов. Были предложены кинетические уравнения, связывающие данные процессы с результатами эксперимента, что позволило оценить значения констант данных процессов.

На рисунке 1.5 приведены зависимости отношения среднечисловой молекуларной массы облученного полимера (M_n) к исходной среднечисловой молекуларной массе (M_{n0}) от степени деградации полимера. Как видно, для образцов высоким значением M_{n0} отношение M_n/M_{n0} уменьшается практически линейно, в то время как для образцов с более низким значением M_{n0} данное отношение на начальных этапах деградации практически не изменяется. Для обоснования этого явления было выдвинуто предположение о том, что реакция деполимеризации носит цепной характер. Длина цепи деполимеризации при этом такова, что длинные молекулы распадаются не до конца, что приводит к изменению M_n . В то же время относительно короткие (относительно длины цепи деполимеризации) молекулы распадаются полностью, что исключает их вклад в M_n .

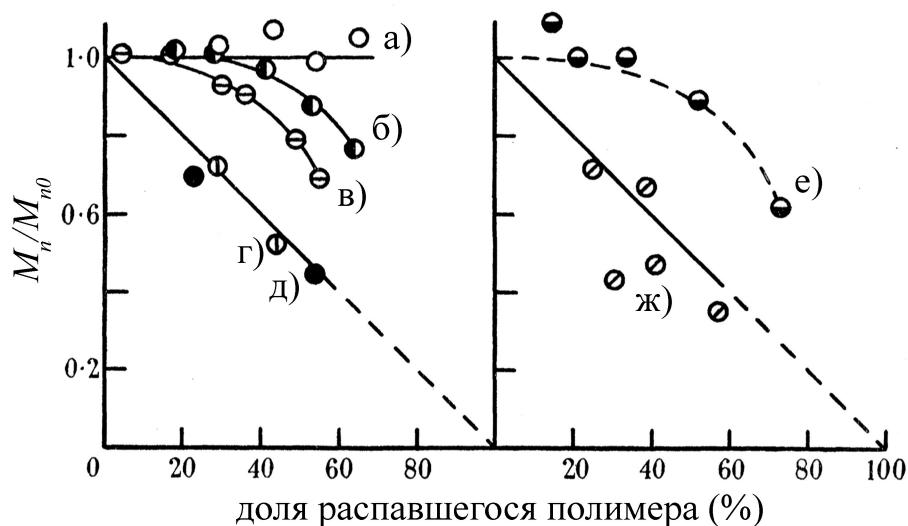


Рисунок 1.5 — Зависимость отношения M_n/M_{n0} от доли распавшегося полимера при термической (а-д)) и фотоинициированной (е-ж)) деполимеризации ПММА для различных значений M_{n0} : а) 44300, б) 94000, в) 179000, г) 650000, д) 725000, е) 125000, ж) 770000 [0].

Последующие исследования на основе Фурье-спектроскопии позволили более детально описать процесс термической деполимеризации. Так, например, анализ интенсивности отдельных полос спектра, соответствующим различным связям в полимерной молекуле, позволил определить основные механизмы радиационной деполимеризации [0] (см. рисунок 1.6). В дальнейшем, наиболее полная картина процессов термической деполимеризации была сформирована уже за счет применения методов молекулярной динамики [0].

Важной характерной особенностью процесса термической деполимеризации является тот факт, что энергия активации процесса термического образования активного центра деполимеризации превышает энергию активации процесса его распространения вдоль полимерной молекулы [0]. Это означает, что существует область температур, в которой цепная реакция деполимеризации может протекать только при условии, что активный центр деполимеризации был образован по механизму, отличному от термического. Таким механизмом может являться локальное воздействие внешнего излучения, что приводит к концепции метода микролитографии на основе термической деполимеризации, инициируемой локально.

Первое упоминание о возможном применении термической деполимеризации резиста в микро- и наноструктурировании встречается в работе, посвященной ионностимулированной термической деполимеризации полиметил-

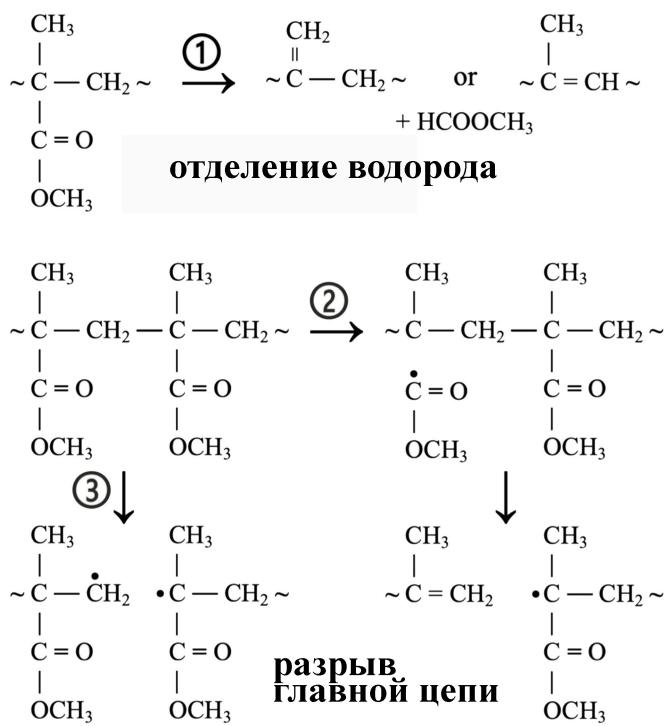


Рисунок 1.6 — Схематическое изображение основных реакций, протекающих в ПММА под действием внешнего излучения [0].

метакрилата (ПММА) [0]. В последующих работах этого автора была изложена подробная модель образования и выхода мономера из слоя полимера (ПММА) при ионностимулированной термической деполимеризации [0], однако, к идее микролитографии на основе данного метода он уже не возвращается.

1.2.2 Развитие метода микролитографии на основе термической деполимеризации резиста

Первые шаги в изучении метода микролитографии на основе термической деполимеризации резиста описываются в работе [0]. В ней приводятся результаты инициированной γ -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.

ния 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 [0]. Такой метод формирования получил название СЭЛТР – сухое электронно-лучевое травление резиста. Методика экспериментов была следующей:

1. На пластину монокристаллического кремния методом "spin-coating" из 2%-ного раствора в анизоле с последующей сушкой наносили слой ПММА-резиста марки 950К толщиной $L_0 = 80\text{-}85$ нм;
2. Полученные образцы помещали на специальный нагреватель, вводили в камеру электронного микроскопа Camscan или Ultra-55, разогревали до нужной температуры и в вакууме порядка 10^{-5} мбар подвергали экспонированию электронным лучом в режиме сканирования вдоль линии либо по заданной площади;
3. После экспонирования нагревательный элемент отключался, и резист остывал в камере электронного микроскопа в вакууме естественным образом; время остывания в зависимости от начальной температуры резиста составляло приблизительно 100-200 с;
4. Толщину слоя резиста до и после травления, а также форму получаемых пространственных фигур травления определяли методом атомно-силовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе марки Solver P47-SPM-MTD.

Энергия электронного пучка (E), ток при экспонировании (I) и диаметр сечения электронного луча (δ) составляли примерно 20 кэВ, 1 нА и 200 нм, соответственно, для электронного микроскопа Camscan и 15 кэВ, 1.5 пА и 10 нм, соответственно, для электронного микроскопа Ultra-55.

Одним из важных результатов работы стали кинетические кривые травления в методе СЭЛТР – зависимости нормализованной толщины слоя ре-

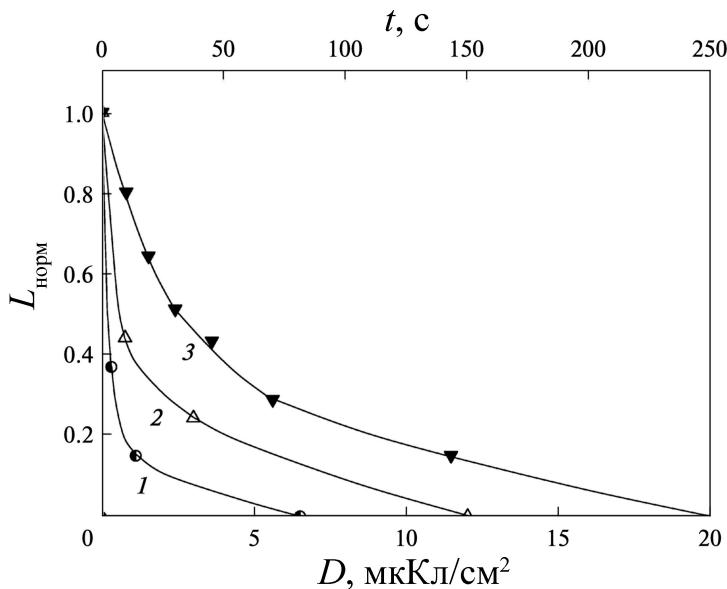


Рисунок 1.7 — Кинетические кривые травления ПММА в методе СЭЛТР, полученные для температур 125 °C (1), 150 °C (2) и 170 °C (3) [0].

зиста $L_{\text{норм}} = L/L_0$ (L – толщина слоя резиста в данный момент времени) от дозы экспонирования (рисунок 1.7). Было установлено, что доза полуэтравления $D_{0.5}$ (доза, необходимая для травления слоя толщиной, равной половине начальной) составляет приблизительно 2.5 мкКл/см², 0.8 мкКл/см² и 0.3 мкКл/см² для температур 125 °C, 150 °C и 170 °C, соответственно. Дозы полного травления слоя резиста D_1 для этих же температур составили приблизительно 20, 12 и 6.5 мкКл/см². Таким образом, дозы D_1 приблизительно в 10 раз (а дозы полуэтравления приблизительно в 100 раз) меньше доз D_1 и $D_{0.5}$, необходимых при формировании позитивной маски или рельефа в ПММА-резисте в стандартной электронно-лучевой литографии по "мокрой" технологии (для которой D_1 составляет примерно 100 мкКл/см²).

Было сделано предположение, что в условиях проведенных опытов процесс травления протекал одновременно по всей толщине слоя резиста, а формирование рельефа обусловлено объемной релаксацией полимера, которая протекает достаточно быстро по сравнению с временем эксперимента. Более того, считалось, что скорость процесса травления приблизительно одинакова по всей толщине слоя резиста, соответственно, она пропорциональна текущей толщине слоя и уменьшается по ходу процесса по мере уменьшения этой толщины. Это утверждение предполагает, что в проведенных опытах происходила эффективная диффузия образующихся молекул мономера из слоя резиста по всей его толщине, так что процесс диффузии мономера в газовую фазу не лимитировал скорость травления. Для

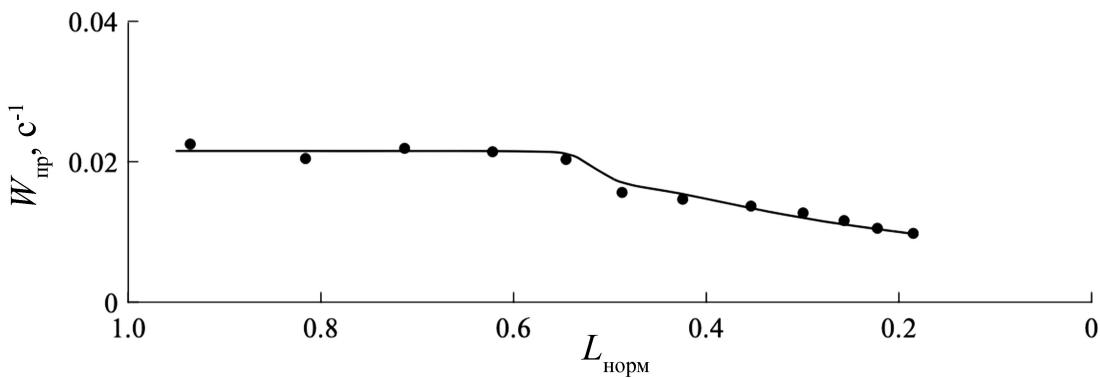


Рисунок 1.8 — Зависимость приведенной скорости травления W для ПММА в методе СЭЛТР при температуре 125 °C [0].

обоснования этих предположений была введена приведенная скорость травления $W_{\text{пр}}$ – отношение средней скорости травления в некоторой точке кинетической кривой (V_i) к соответствующей этой точке толщине слоя резиста (L_i):

$$W = V_i / L_i \quad (1.1)$$

На рисунке 1.8 приведена зависимость $W_{\text{пр}}$ от текущей нормированной толщины слоя резиста по ходу процесса травления при 125 °C. Характер этой зависимости показывает, что даже в начале травления, когда толщина слоя максимальна, диффузия мономера из пленки протекает достаточно быстро по всей глубине экспонированной области и не влияет на общую скорость травления. Если бы скорость диффузии мономера тормозила процесс травления, то $W_{\text{пр}}$ должна была возрастать по ходу процесса, сопровождающемуся уменьшением текущей толщины слоя, поскольку, как известно, время диффузионного проскока молекул газа $\tau_{\text{диф}}$ пропорционально квадрату толщины слоя l , через который происходит диффузия [0]:

$$\tau_{\text{диф}} = l^2 / 12D, \quad (1.2)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии газа.

Из рисунка 1.8 видно, что возрастания скорости по ходу процесса не наблюдается – вплоть до конверсий около 50% приведенная скорость постоянна, после чего немного уменьшается. Наблюданное уменьшение $W_{\text{пр}}$ можно связать с уменьшением молекулярной массы полимера и(или) с возникновением в полимере по мере облучения дополнительных дефектов, ускоряющих обрыв кинетических цепей деполимеризации.

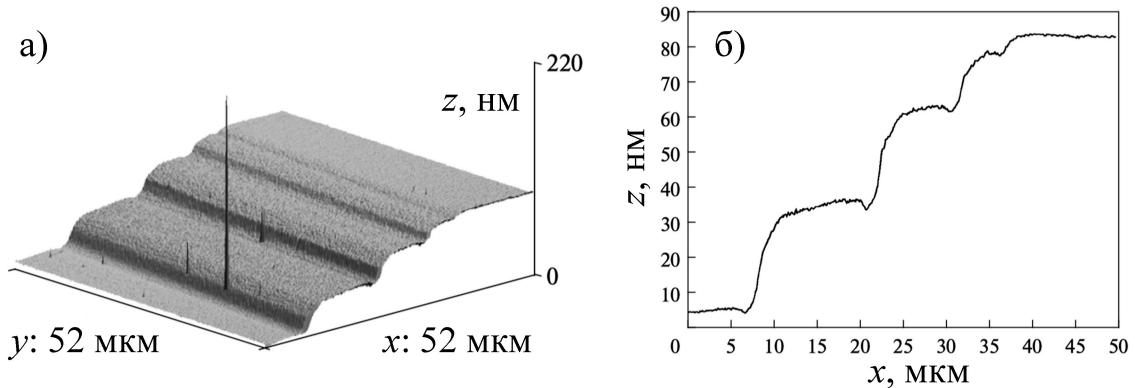


Рисунок 1.9 — Ступенчатые профили, полученные в ПММА методом СЭЛТР при температуре 125 °С [0].

Также в работе [0] были проведены первые опыты по формированию методом СЭЛТР трехмерных ступенчатых структур – на пластине с резистом, разогретой до необходимой температуры, при неизменном положении луча и пластины проводили последовательно несколько экспонирований при сканировании по различным последовательно уменьшающимся площадям (рисунок 1.9). Первое экспонирование проводили на площади 100×100 мкм, второе – на площади 98×98 мкм, третье – на площади 96×96 мкм и т. д. Соотношение линейных размеров площадей сканирования определяло ширину ступеней формирующихся на краю экспонированной площади. Дозы облучения для каждого экспонирования рассчитывались в соответствии с кинетической кривой травления, при этом для каждого последующего экспонирования учитывалась доза, полученная экспонируемой областью при предыдущем облучении. При этом была отмечена достаточно высокая однородность травления по оси Z : шероховатость ступенек шириной 5–10 мкм по оси Z составляла всего около 1–2 нм (в отличие от традиционной "мокрой" 3D литографии, при которой шероховатость по оси Z обычно составляет 5–7 нм [0]). Была также отмечена невысокая контрастность получаемого изображения – угол наклона стенок профиля относительно горизонтали составлял около 3°. Было предположено, что основной причиной которой является специфическая форма кинетической кривой травления метода СЭЛТР, а также пониженная вязкость ПММА в условиях процесса СЭЛТР, приводящая к растеканию профиля.

1.2.3 Текущая стадия разработки метода сухого электронно-лучевого травления резиста

Наиболее актуальные на сегодняшний день экспериментальные результаты по исследованию метода сухого электронно-лучевого травления резиста приведены в работах [0]. Помимо вышеописанных ступенчатых профилей, в этих работах исследовались периодические профили, полученные при экспонировании резиста электронным лучом вдоль серии параллельных линий (рисунок 1.10). Было продемонстрировано, что при таком экспонировании результирующий профиль приобретает практически синусоидальную форму, что является аргументом в пользу применения метода СЭЛТР для формирования некоторых дифракционных оптических элементов [0]. При этом снова была отмечена высокая производительность метода – при температуре 160 °С полное травление в центре линии было достигнуто при дозе экспонирования менее 1 мкКл/см². Также была продемонстрирована возможность достаточно точно переноса профиля, полученного в ПММА, на поверхность вольфрама и кремния за счет сухого травления в реакторе индуктивно-связанной плазмы (рисунок 1.11). Этот факт теоретически позволяет использовать метод СЭЛТР для формирования, например, штампов для термической НИЛ.

Для оценки величины латерального разрешения метода СЭЛТР были исследованы профили, полученные при экспонировании резиста остросфокусированным электронным лучом вдоль одиночных линий (рисунок 1.12). При диаметре пучка около 10 нм ширина одиночных линий на глубине, равной половине от максимальной глубины травления, составила примерно 200 нм, что было принято за предельное разрешение метода СЭЛТР.

Резюмируя все вышесказанное, можно выделить преимущества и недостатки метода СЭЛТР. К преимуществами данного метода относятся:

- высокая производительность метода за счет протекания цепной реакции деполимеризации – характерные дозы, необходимые для формирования рельефе в резисте методом СЭЛТР в десятки или даже сотни раз меньше, чем характерные дозы в стандартной электронно-лучевой литографии по "мокрой" технологии;

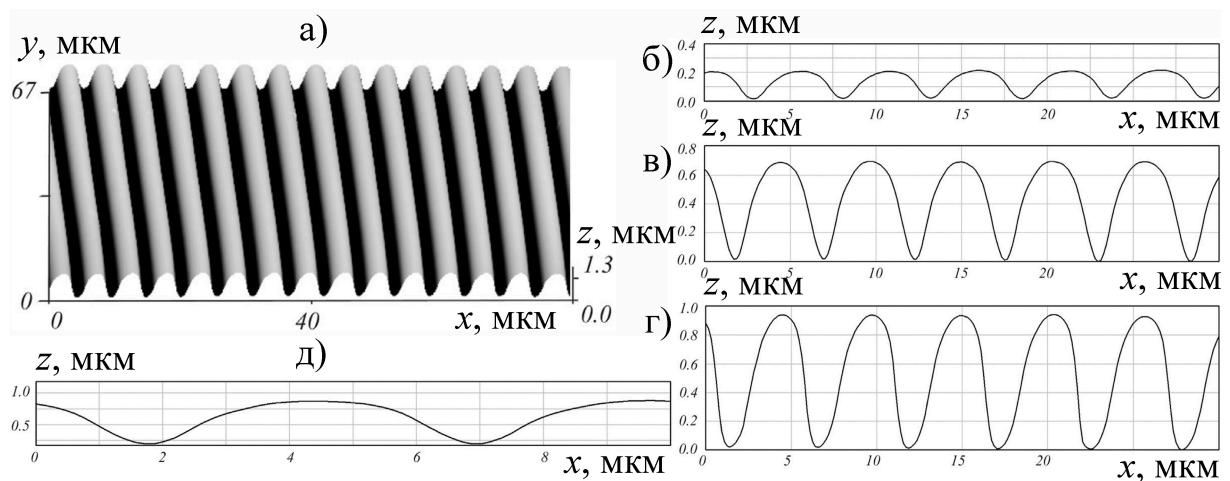


Рисунок 1.10 — Периодические профили, полученные методом СЭЛТР в слое ПММА толщиной 900 нм при экспонировании вдоль серии параллельных линий при температуре 160 °С: а) трехмерное изображение; б), в), г) – профили, полученные при дозах экспонирования 0.05, 0.2 и 0.87 мкКл/см², соответственно, д) – изображение профиля в) в масштабе 1:1 [0].

- простота метода – формирование дву- и трехмерных структур в резисте происходит за одну вакуумную стадию;
- возможность реализации во многих электронно-лучевых системах – метод СЭЛТР может быть реализован в растровых электронных микроскопах, электронных литографах и др. электронно-лучевых системах с минимальными модификациями (обеспечение возможности нагрева образца и, при необходимости, установка ловушек для мономера);
- сглаженный профиль получаемой структуры за счет процессов растекания;

В настоящее время главным недостатком метода СЭЛТР, бросающим тень на все его преимущества, является достаточно низкое латеральное разрешение и низкий контраст изображения.

В силу большого количества отдельных процессов, протекающих одновременно в методе СЭЛТР, точный механизм формирования рельефа в резисте является нетривиальным. Экспериментальные методы изучения процесса СЭЛТР, использовавшиеся до настоящего времени, во многом ограничены исследованиями результирующего профиля. В силу своей природы, такой подход не позволяет определить вклад латеральное разрешение метода СЭЛТР отдельных процессов, что существенно затрудняет его оптимизацию. В то же время, при наличии физи-

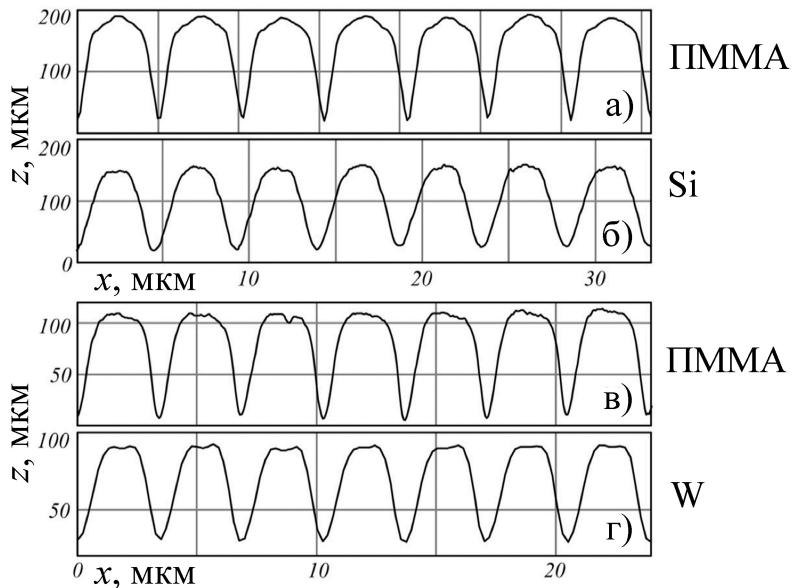


Рисунок 1.11 — Сечения профилей до (а) и в)) и после (б) и г)) переноса из ПММА в кремний (Si) и вольфрам (W) [0].

ческой модели метода СЭЛТР, определение путей оптимизации метода и границ его применимости стало бы вполне возможным. Построение такой модели могло бы быть основано на выделении основных процессов, определяющих профиль линии в методе СЭЛТР, разработке их физических моделей на основе существующих подходов и дальнейшем объединении в общую модель метода, верифицированную на основе экспериментальных профилей.

Подводя итоги главы, можно выделить несколько важных фактов. Во-первых, в ряде областей востребовано формирование трехмерных микро- и наноструктур, что обеспечивается различными методами, имеющими свои преимущества и недостатки. Во-вторых, исходя из преимуществ и недостатков существующих методов 3D микро- и наноструктурирования, можно заключить, что в настоящее время отсутствует метод, являющийся одновременно высокопроизводительным и простым в реализации. В-третьих, в качестве такого метода может рассматриваться сухое электронно-лучевое травление резиста (СЭЛТР), однако, недостаточное понимание механизма формирования профиля линии в процессе СЭЛТР существенно затрудняет его применение. Таким образом, целесообразным является построение физической модели метода СЭЛТР, что позволит полностью определить возможности данного метода и оптимизировать его параметры для решения различных задач.

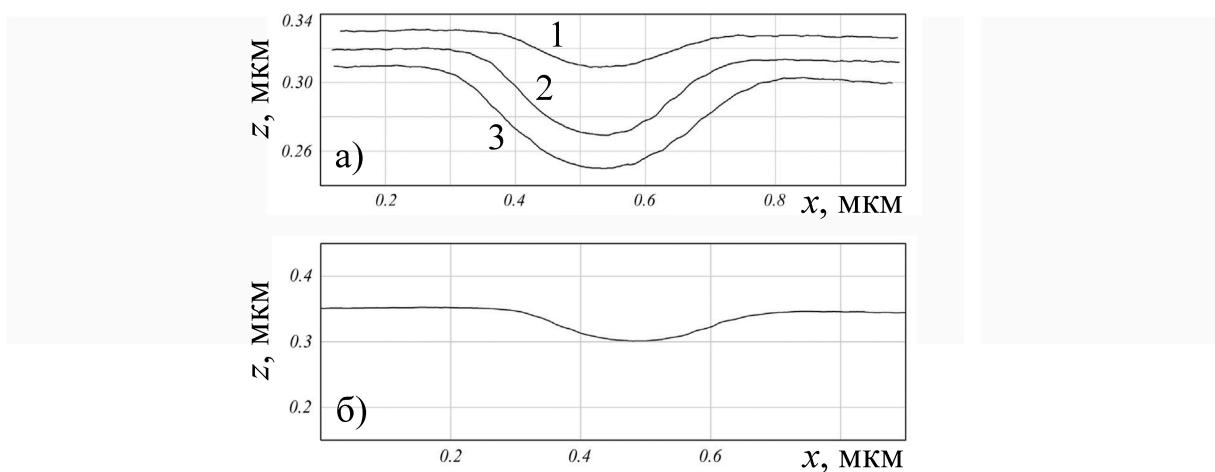


Рисунок 1.12 — Профили одиночных линий, полученных в слое ПММА толщиной 80 нм при температуре 116 °С при экспонировании острофокусированным электронным лучом ($\delta \approx 10 \text{ нм}$) при времени экспонирования 1 с (а)1), 4 с (а)2) и 16 с (а)3); б) – изображение профиля а)2 в масштабе 1:1 [0].

Глава 2. Методы моделирования

В конце предыдущей главы был сделан вывод о целесообразности построение физической модели метода СЭЛТР для определения возможностей этого метода. В процессе формирования профиля линии в методе СЭЛТР одновременно протекают различные процессы, которые могут быть разделены на пять основных групп:

1. Рассеяние электронного пучка в резисте
2. Электронно-стимулированные разрывы молекул резиста
3. Термическая деполимеризация резиста
4. Диффузия продуктов деполимеризации в слое резиста
5. Процессы растекания резиста

Отдельно друг от друга эти процессы уже исследовались, и в данной главе будут описаны существующие подходы к их описанию.

2.1 Моделирование рассеяния электронного пучка в веществе

Поскольку упругие и неупругие процессы, протекающие при рассеянии заряженных частиц в веществе изучаются практически с начала прошлого века, в настоящее время существует множество подходов к их описанию. При выборе конкретных моделей для процессов упругого и неупрого рассеяния на их основе можно реализовать алгоритм моделирования рассеяния электронного пучка в веществе.

2.1.1 Модели упругого рассеяния электронов в веществе

Упругое рассеяние происходит в основном в результате столкновения высоконергетических электронов с ядрами атомов, частично экранированными связанными электронами. При этом изменяется направление движения электрона, а

его энергия остается практически неизменной. Азимутальный угол рассеяния ϕ распределен равномерно в промежутке ($0^\circ, 360^\circ$), полярный угол рассеяния θ распределен в промежутке (0° до 180°) со средним значением 5° - 10° .

Основной характеристикой упругого рассеяния электрона на атомах вещества является дифференциальное сечение рассеяния $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, определяемое как отношение числа частиц, рассеянных мишенью в элемент телесного угла $d\Omega = d\varphi \sin \theta d\theta$ за единицу времени к плотности потока налетающих частиц. Интеграл от дифференциального сечения по полному телесному углу определяется как полное сечение упругого рассеяния:

$$\sigma_{el} = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta. \quad (2.1)$$

Формула Резерфорда

Для определения дифференциального сечения упругого рассеяния электронов на атомах вещества можно воспользоваться формулой Резерфорда [0]:

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4}{4E^2(1 - \cos \theta + 2\beta)^2}, \quad (2.2)$$

где Z – зарядовое число атомов вещества, e – заряд электрона, E – энергия налетающего электрона, β – параметр экранирования поля ядра атома-мишени атомными электронами. Формула Резерфорда хорошо описывает сечения упругого рассеяния электронов на легких атомах, однако, ее точность снижается с ростом зарядового числа атомов, особенно, в области низких энергий электронов (<1 кэВ) (рис. 1) [7–10].

Моттовские сечения

Более точные значения сечений упругого рассеяния (моттовские сечения) могут быть получены за счет решения уравнения Дирака для рассеяния реляти-

вистского электрона в центральном статическом поле атома-мишени [0]. В этом подходе дифференциальное сечение упругого рассеяния задается формулой:

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2, \quad (2.3)$$

где $f(\theta)$ и $g(\theta)$ – амплитуды рассеяния, соответствующими параллельному и антипараллельному направлению спина электрона относительно его направления движения, соответственно, и определяемые выражениями:

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \frac{1}{2iK} \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ (l+1) [\exp(2i\delta_l^-) - 1] + l [\exp(2i\delta_l^+) - 1] \right\} P_l(\cos\theta) \\ g(\theta) &= \frac{1}{2iK} \sum_{l=0}^{\infty} [-\exp(2i\delta_l^-) + \exp(2i\delta_l^+)] P_l^1(\cos\theta). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Здесь k – волновое число налетающего релятивистского электрона, $P_l(\cos\theta)$ и $P_l^1(\cos\theta)$ – полиномы Лежандра и присоединенные полиномы Лежандра, соответственно, фазовые сдвиги сферических волн, рассчитываемые по формуле:

$$\tan(\eta_l) = \frac{K j_{l+1}(Kr) - j_l(Kr) [(W+1) \tan \phi_l^\pm + (1+l+k^\pm)/r]}{K n_{l+1}(Kr) - n_l(Kr) [(W+1) \tan \phi_l^\pm + (1+l+k^\pm)/r]}, \quad (2.5)$$

где $K^2 = W^2 - 1$, W – полная энергия электрона в единицах mc^2 , r – расстояние до рассеивающего центра в единицах $\hbar/2\pi mc$. Индексы «+» и «0» обозначают параллельное и антипараллельное направление спина, соответственно:

$$\begin{aligned} + : k^+ &= -l - 1, & j &= l + 1/2, \\ - : k^- &= l, & j &= l - 1/2. \end{aligned} \quad (2.6)$$

При этом ϕ_l^\pm – предел функции $\phi_l^\pm(r)$ (при $r \rightarrow \infty$), которая находится путем численного интегрирования уравнения Дирака:

$$\frac{d\phi_l^\pm(r)}{dr} = \frac{k^\pm}{r} \sin [2\phi_l^\pm(r)] - \cos [2\phi_l^\pm(r)] + W - V(r) \quad (2.7)$$

где $V(r)$ – рассеивающий потенциал.

2.1.2 Модели квазиупругого рассеяния электронов в веществе

Модель электрон-фононного рассеяния

За счет теплового движения атомы кристаллических тел колеблются вблизи своих положений равновесия. С такими колебаниями связывается наличие фононов в кристаллической решетке, и взаимодействие налетающего электрона с оптическими модами колебаний решетки может увеличивать их число [0]. Энергия фононов не превышает значения $k_B T_D$, где k_B – постоянная Больцмана и T_D – температура Дебая. Для большинства твердых тел величина $k_B T_D$ составляет менее 0.1 эВ, и учет потерь энергии налетающего электрона на генерацию фононов становится целесообразен при энергиях электрона порядка 1 эВ [0].

Согласно существующим работам [0], обратная длина свободного пробега при электрон-фононном рассеянии может быть выражена формулой

$$\lambda_{\text{ph}}^{-1} = \frac{1}{a_0} \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty} \frac{\hbar\omega}{E} \frac{n(T) + 1}{2} \ln \left[\frac{1 + \sqrt{1 - \hbar\omega/E}}{1 - \sqrt{1 - \hbar\omega/E}} \right] \quad (2.8)$$

где E – энергия налетающего электрона, $\hbar\omega$ – его потери энергии (порядка 0.01–0.1 эВ), ε_0 – статическая диэлектрическая проницаемость, ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, a_0 – боровский радиус и $n(T)$ – число заполнения:

$$n(T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad (2.9)$$

где k_B – постоянная Больцмана. Было установлено, что для ПММА величина $\hbar\omega$ может быть принята равной 0.1 эВ [0], что вкупе с формулой 2.8 предоставляет все необходимое для моделирования электрон-фононного взаимодействия.

Модель электрон-поляронного рассеяния

Электроны, медленно движущиеся в диэлектриках, приводят к появлению поляризационного поля, которое оказывает на них стабилизирующее воздействие. Такой процесс описывается как генерация квазичастицы – полярона, состоящего из электрона и поляризационного облака вокруг него. Было установлено, что обратная длина свободного пробега для такого взаимодействия может быть описана экспоненциальной функцией [0]:

$$\lambda_{pol}^{-1} = C e^{-\gamma E}, \quad (2.10)$$

параметры которой определяются для каждого вещества косвенным методом (например, по энергетическому распределению вторичных электронов [0]). При этом считается, что при генерации полярона налетающий электрон полностью останавливается ($\hbar\omega = E$). Было установлено, что для ПММА параметры С и γ могут быть приняты равными 0.1 нм⁻¹ и 0.15 эВ⁻¹, соответственно [0]. Следует отметить, что в силу фиксированных потерь энергии как при электрон-фононном, так и при электрон-поляронном рассеянии допустимо непосредственное использование обратной длины свободного пробега (без предварительного введения дифференциальной обратной длины свободного пробега).

2.1.3 Модели неупругого рассеяния электронов в веществе

Квазиупругие и неупругие процессы включают в себя все процессы взаимодействия между налетающим электроном и веществом мишени, в которых электрон теряет свою энергию. При этом также происходит изменение направления движения электрона, и полярный угол рассеяния θ задается выражением [0]:

$$\sin^2 \theta = \frac{\hbar\omega}{E}, \quad (2.11)$$

где E – энергия электрона до акта рассеяния, $\hbar\omega$ – потери энергии. В моделях неупругого рассеяния часто рассматривается взаимодействие налетающего элек-

трома с веществом мишени в целом, и для описания такого взаимодействия используется обратная длина свободного пробега $\lambda_{inel}^{-1}(E)$, связанная с сечением неупругого рассеяния формулой:

$$\lambda_{inel}^{-1}(E) = n\sigma(E), \quad (2.12)$$

где n – концентрация рассеивающих центров в веществе.

Модель непрерывных потерь энергии

Исторически первые подходы к описанию потерь энергии электрона в веществе основывались на формуле Бете [0]:

$$-\left(\frac{dE}{ds}\right)_{Bethe} = 2\pi e^4 N_A \frac{\rho}{Z} \frac{1}{E} \ln\left(\frac{1.66E}{J}\right), \quad (2.13)$$

где N_A – число Авогадро, ρ – плотность вещества, Z – его порядковый номер, соответственно, e и E – заряд и энергия движущегося в веществе электрона, соответственно. Средний потенциал ионизации J определяется экспериментально или вычисляется на основе порядкового номера атомов вещества [0]:

$$\frac{J}{Z} = 9.76 + 58.8Z^{-1.19} \quad (2.14)$$

Формула Бете с высокой точностью описывает потери энергии в области высоких энергий налетающего электрона ($E \gg J$). Однако, при приближении энергии налетающего электрона к среднему потенциальному ионизации точность формулы снижается, а в области потери энергии, рассчитываемые по ней, становятся отрицательными. Существуют модификации формулы Бете, позволяющие использовать ее в области низких энергий [0], в которых потери энергии описываются степенной функцией при $E \rightarrow 0$:

$$-\frac{dE}{ds} \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (2.15)$$

В таком виде формула Бете может быть использована, например, для оценки количества обратно отраженных и вторичных электронов, что дает правдоподобные

результаты [0]. Однако, неограниченный рост потерь энергии при $E \rightarrow 0$ противоречит эмпирическим данным, согласно которым при уменьшении энергии электрона, его потери энергии достигают максимума при энергии в несколько сотен электрон вольт, затем стремятся к нулю [0].

Модель дискретных потерь энергии

В современных моделях неупругого рассеяния потери энергии электрона в веществе сводятся к дискретным процессам. В них, аналогично случаю с упругим рассеянием, вводится дифференциальная обратная длина свободного пробега $\frac{d\lambda_{inel}^{-1}}{d\hbar\omega}(E, \hbar\omega)$, позволяющая определить обратную длину свободного пробега по формуле [0]:

$$\lambda_{inel}^{-1}(E) = \int_0^{E/2} \frac{d\lambda_{inel}^{-1}(E, \hbar\omega)}{d\hbar\omega} d\hbar\omega, \quad (2.16)$$

а также потери энергии электрона на единицу длины пути $\frac{dE}{ds}$ по формуле:

$$\frac{dE}{ds}(E) = \int_0^{E/2} \frac{d\lambda_{inel}^{-1}(E, \hbar\omega)}{d\hbar\omega} \hbar\omega d\hbar\omega. \quad (2.17)$$

Потери энергии $\hbar\omega$ при неупругом рассеянии также определяются на основе функции $\frac{d\lambda_{inel}^{-1}}{d\hbar\omega}$ методом Монте-Карло [0].

Наиболее распространенный подход к определению дифференциальной обратной длины свободного пробега основана на использовании функции потерь энергии (Energy Loss Function, ELF) [0]:

$$\text{ELF}(q, \omega) \equiv \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] \quad (2.18)$$

где $\varepsilon(q, \omega)$ – комплексная диэлектрическая функция, \mathbf{q} и $\hbar\omega$ – передаваемые сре-де импульс и энергия, соответственно. При известной функции потерь энергии дифференциальная обратная длина свободного пробега может быть найдена по формуле:

$$\frac{d\lambda_{inel}^{-1}}{d\hbar\omega} = \frac{1}{\pi E a_0} \int_{k_-}^{k_+} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] \frac{dq}{q}, \quad (2.19)$$

где

$$q_{\pm} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} (\sqrt{E} \pm \sqrt{E - \hbar\omega}), \quad (2.20)$$

E – энергия налетающего электрона, m – масса электрона и a_0 – боровский радиус.

Поскольку функция $\varepsilon(q, \omega)$ может быть найдена из первых принципов только в нескольких идеализированных случаях [0], часто используется подход на основе оптической функции потерь энергии (Optical Energy Loss Function, OELF), получаемой в пределе $q \rightarrow 0$:

$$\text{OELF}(\omega) \equiv \text{ELF}(0, \omega) = \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] \quad (2.21)$$

Оптическая функция потерь энергии может быть рассчитана на основе значений коэффициентов преломления (n) и поглощения (k) [0]:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] = \frac{2nk}{(n^2 + k^2)^2} \quad (2.22)$$

Коэффициенты n и k табулированы для низких энергий (примерно до 2 кэВ) [0], для более же высоких энергий они могут быть найдены из компонент атомных факторов рассеяния $f = f_1 + if_2$ (для молекулярных веществ) [0]:

$$\begin{aligned} n &= 1 - \frac{e^2}{2\pi mc^2} \lambda^2 N \sum_p x_p f_{1p}, \\ k &= \frac{e}{2\pi mc^2} \lambda^2 N \sum_p x_p f_{2p} \end{aligned} \quad (2.23)$$

где N – концентрация молекул, содержащих x_p атомов каждого вида, λ – длина волны фотона. Для атомарных веществ оптическая функция потерь энергии может быть найдена непосредственно по формуле:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] = \frac{n_m c \sigma_{phot}}{\omega} \quad (2.24)$$

где n_m – концентрация оставшихся электронов, σ_{phot} – сечение фотоионизации [0]. При известной оптической функции потерь энергии поведение функция потерь энергии в области $q > 0$ учитывается с помощью одного из подходов, описанных ниже.

Аппроксимация функции потерь энергии эмпирической функцией

Наиболее простым является подход, в котором поведение функции потерь энергии в области $q > 0$ описывается подгоночными функциями $L(x)$ и $S(x)$, что позволяет непосредственно рассчитать обратную длину свободного пробега [0]:

$$\begin{aligned}\lambda^{-1}(E) &= \frac{me^2}{2\pi\hbar^2 E} \int_0^{W_{\max}} \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] L \left(\frac{\hbar\omega}{E} \right) d\hbar\omega, \\ L(x) &= (1-x) \ln \frac{4}{x} - \frac{7}{4}x + x^{3/2} - \frac{33}{32}x^2,\end{aligned}\quad (2.25)$$

а также потери энергии на единицу длины пути:

$$\begin{aligned}\lambda^{-1}(E) &= \frac{me^2}{2\pi\hbar^2 E} \int_0^{W_{\max}} \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] L \left(\frac{\hbar\omega}{E} \right) d\hbar\omega, \\ L(x) &= (1-x) \ln \frac{4}{x} - \frac{7}{4}x + x^{3/2} - \frac{33}{32}x^2\end{aligned}\quad (2.26)$$

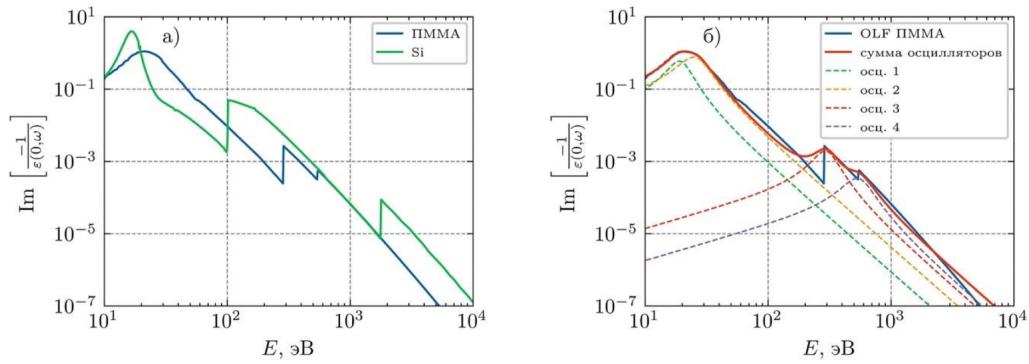


Рисунок 2.1 — Рисунок 5. а) Оптические функции потерь энергии ПММА и Si, б) оптическая функция потерь энергии ПММА, приближенная суммой осцилляторов Друде.

Аппроксимация функции потерь энергии суммой осцилляторов Друде

В данном подходе оптическая функция потерь энергии приближается суммой осцилляторов Друде [0]:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] = \sum_i \frac{A_i \Gamma_i \hbar \omega}{[E_i^2 - (\hbar \omega)^2]^2 + (\Gamma_i \hbar \omega)^2} \quad (2.27)$$

параметры E_i , Γ_i и A_i которых определяются путем подгонки [0]. Продолжение оптической функции потерь энергии в область осуществляется за счет использования квадратичного закона дисперсии:

$$E_i(q) = E_i + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad (2.28)$$

что в дальнейшем позволяет построить функцию потерь энергии:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] = \sum_i \frac{A_i \Gamma_i \hbar \omega}{\left[\left(E_i + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right)^2 - (\hbar \omega)^2 \right]^2 + (\Gamma_i \hbar \omega)^2}, \quad (2.29)$$

Диэлектрическая функция Мермина

Наиболее точным подходом к построению функции потерь энергии в органических полимерах является подход на основе модели Мермина [0]. В его основе лежит диэлектрическая функция Мермина для столкновительной плазмы:

$$\varepsilon_M(q, \omega) = 1 + \frac{(1 + i\gamma/\omega) [\varepsilon_L(q, \omega + i\gamma) - 1]}{1 + (i\gamma/\omega) [\varepsilon_L(q, \omega + i\gamma) - 1] / [\varepsilon_L(q, 0) - 1]}, \quad (2.30)$$

где γ – постоянная затухания, $\varepsilon_L(q, \omega)$ – диэлектрическая функция Линдхарда [0]:

$$\varepsilon_L(q, \omega) = 1 + \frac{\chi^2}{z^2} [f_1(u, z) + i f_2(u, z)]. \quad (2.31)$$

Здесь $u = \omega / (qv_F)$, $z = q / (2q_F)$ и $\chi^2 = e^2 / (\pi \hbar v_F)$, где v_F – скорость Ферми валентных электронов вещества, $q_F = mv_F / \hbar$. При этом функции $f_1(u, z)$ и $f_2(u, z)$ определяются формулами:

$$f_1(u, z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{8z} [g(z - u) + g(z + u)]$$

$$f_2(u, z) = \begin{cases} \frac{\pi}{2}u, & z + u < 1 \\ \frac{\pi}{8z} [1 - (z - u)^2], & |z - u| < 1 < z + u, \\ 0, & |z - u| > 1 \end{cases} \quad (2.32)$$

где

$$g(x) = (1 - x^2) \ln \left| \frac{1 + x}{1 - x} \right|. \quad (2.33)$$

Как и в предыдущем подходе, функция потерь энергии вещества суммой функций потерь отдельных осцилляторов, и ее построение проводится в два этапа. Сначала оптическая функция потерь энергии вещества подгоняется суммой функций потерь энергии Мермина (осцилляторов Мермина) для $q = 0$:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] = \sum_i A_i \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon_M(\omega_i, \gamma_i, q = 0, \omega)} \right], \quad (2.34)$$

что позволяет получить параметры A_i , ω_i и γ_i отдельных осцилляторов [0]. Параметр ω_i определяет частоту каждого из осцилляторов, что позволяет найти параметр v_F , входящий в величины u , z и χ , используемые в диэлектрической функции

Линдхарда:

$$\begin{aligned}\omega_i &= \sqrt{\frac{4\pi n_i e^2}{m}} \Rightarrow n_i = \frac{\omega_i^2 m}{4\pi e^2} \\ v_{F_i} &= \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n_i)^{1/3},\end{aligned}\quad (2.35)$$

где n_i – концентрация электронов, соответствующая осциллятору с индексом i , m – масса электрона. Далее на основе параметров A_i , ω_i и γ_i составляется функция потерь энергии:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] = \sum_i A_i \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon_M(\omega_i, \gamma_i, q, \omega)} \right] \quad (2.36)$$

и определяется дифференциальная обратная длина свободного пробега.

2.1.4 Алгоритм моделирования на основе кинетической теории транспорта

Моделирование на основе кинетической теории транспорта заключается в решении кинетического уравнения Больцмана, описывающего распространение электронов в структуре. Этот метод успешно применяется для моделирования электронного пучка в планарных структурах, состоящих из небольшого количества слоев [0]. Для задач с более сложной геометрией необходимо введение дополнительных граничных условий, что значительно усложняет расчет. ДОПИСАТЬ !!!

Определение распределения электронов по глубине

В большинстве случаев для упрощения расчетов, рассматривается точечный пучок электронов, направленный под прямым углом к поверхности (вдоль оси z). Распространение электронов в веществе по глубине может быть описано функцией распределения $f(z, E, \cos \theta_v)$, где z , E – глубина проникновения электрона в образец и его энергия, θ_v – угол между скоростью электрона и осью z . В этом случае уравнение Больцмана принимает вид [0]:

$$\frac{dE}{ds} \frac{\partial f}{\partial E} + \cos \theta_v \frac{\partial f}{\partial z} = \frac{1}{\Lambda} \int w(\cos \gamma) [f(\cos \theta_{v'}) - f(\cos \theta_v)] d\Omega_\gamma, \quad (2.37)$$

где $\frac{dE}{ds}$ – потери энергии на единицу длины пути, Λ – длина свободного пробега при упругом рассеянии, v и v' – скорости до и после рассеяния, соответственно, $w(\cos \gamma)$ – нормированное дифференциальное сечение упругого рассеяния на угол γ :

$$w(\cos \gamma) = \frac{1}{\sigma_{\text{el}}} \frac{d\sigma}{d\Omega_\gamma} \quad (2.38)$$

Уравнение 2.37 может быть решено в диффузационном приближении [0], применимом в диапазоне энергий, характерных для электронно-лучевой литографии. Для этого функция распределения электронов раскладывается по полиномам Лежандра $P(\cos \theta)$:

$$f(z, E, \cos \theta_v) = \sum_0^{\infty} C_n(z, E) P_n(\cos \theta_n) \quad (2.39)$$

Подстановка 2.39 в 2.37 приводит к разностной дифференциальной схеме для коэффициентов C_n :

$$\left(\frac{dE}{ds} \right) \frac{\partial C_n}{\partial E} + \frac{n}{2n-1} \frac{\partial C_{n-1}}{\partial z} + \frac{n+1}{2n+3} \frac{\partial C_{n+1}}{\partial z} = -\frac{1}{\lambda_n} C_n, \quad (2.40)$$

где

$$\frac{1}{\lambda_n} = \frac{1}{\Lambda} \int [1 - P_n(\cos \gamma)] W(\cos \gamma) d\Omega_\gamma \quad (2.41)$$

Коэффициенты C_0 и C_1 пропорциональны плотности вероятности и проекции плотности потока вероятности на ось z , соответственно:

$$\begin{aligned} \rho(z, E) &= \int f(z, E, \cos \theta_v) d\Omega_v = 4\pi C_0(z, E), \\ J_z(z, E) &= \int v \cos \theta_v f(z, E, \cos \theta_v) d\Omega_v = \frac{4\pi}{3} v C_1(z, E). \end{aligned} \quad (2.42)$$

Точное решение 2.37 возможно при отбрасывании в коэффициентов C_n с $n > 1$, соответствующими турбулентному движению. При этом 2.40 приводит к уравнению диффузии:

$$\frac{\partial}{\partial E} \rho(z, E) = a(E) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rho(z, E), \quad a(E) = \left(\frac{dE}{ds} \right)^{-1} \frac{\lambda_1}{3}. \quad (2.43)$$

Его решение:

$$\rho(z, E) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma(E)} \exp\left(-\frac{z^2}{4\sigma^2(E)}\right) \left\{ 1 - \frac{\sqrt{\pi}\sigma(E)}{\Delta\lambda_1(E_0)} \exp(\zeta^2) \operatorname{erfc}(\zeta^2) \right\}, \quad (2.44)$$

где

$$\zeta = \frac{z}{2\sigma(E)} + \frac{\sigma(E)}{\Delta\lambda_1(E_0)}, \quad \sigma^2 = \int a(E)dE, \quad \Delta = 0.71 \quad (2.45)$$

Для описания функции распределения электронов в системе, состоящей из нескольких слоев, решение для предыдущего слоя используется как граничное условие для уравнения диффузии в новом слое.

Определение латерального распределения электронов

Латеральное распределение электронов описывается функцией плотности вероятности $\rho(r, z, E)$, определяющей вероятность нахождения электрона с энергией E в кольце радиуса r , имеющем объем $2\pi r dr dz$ и расположенным параллельно поверхности резиста на глубине z . Для определения продольного распределения электронов, необходимо решение уравнения Больцмана в более общем виде, чем 2.37 [0], и при этом отдельно учитывается вклад от электронов, рассеянных на малые углы (индекс f), обратного рассеянных электронов (индексы bd и bs) и вторичных электронов (индекс s) [0]:

$$\rho(r, z, E) = \rho(z, E) [\rho_f(r | z, E) + \rho_{bd}(r | z, E)] + \rho_{bs}(r, z, E) + \rho_s(r, z, E). \quad (2.46)$$

Здесь выражения вида $\rho(r | z, E)$ означают плотность вероятности при известных значениях z и E . Слагаемое $\rho_f(r | z, E)$ описывает вклад в продольное уширение пучка за счет малого количества актов рассеяния первичных электронов на малые углы в слое резиста:

$$\rho_f(r | z, E) = \frac{3\lambda_1}{2\pi z^3} \exp\left(-\frac{3\lambda_1 r^2}{2z^3}\right) \quad (2.47)$$

где λ_1 определяется из соотношения 2.41.

Обратное рассеяние электронов происходит за счет малого количества актов рассеяния на большие углы вблизи границы резиста с подложкой (ρ_{bs}), либо за

счет диффузии электронов в структуре (ρ_{bd}):

$$\begin{aligned}\rho_{bs}(r, z, E) &= \frac{1}{\pi} \int_z^{z_d} \beta(1 + \beta) \rho(z', E) \frac{z' - z}{R} \frac{dz'/\Lambda}{[(1 + \beta)R + z' - z]^2}, \\ \rho_{bd}(r | z, E) &= \frac{A^2}{3} \int_{z_d}^{z_{\max}} \left(\frac{1}{4\pi\sigma_b^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{R^2}{4\sigma_b^2} \right) \frac{z' - z}{z_{\max} - z_d} dz', \\ R &= \sqrt{r^2 + (z - z')^2}, \\ \sigma_b^2 &= \int_{E(z')}^{E(z)} a(E') dE',\end{aligned}\quad (2.48)$$

где β – параметр экранирования в формуле Резерфорда для дифференциального сечения упругого рассеяния, Λ – длина свободного пробега для упругого рассеяния, а $a(E)$ – коэффициент диффузии 2.43, $E(z)$, $E(z')$ – средние энергии электрона, получаемые за счет интегрировании функции $Ef(z, E, \cos \theta_v)$. Параметр z_d выражает максимальную глубину проникновения электронов, рассеивающихся на большие углы вблизи границы резиста с подложкой, и его значение выбирается исходя из моделирования методом Монте-Карло. Значения параметров z_{\max} и A , определяющих максимальную глубину, на которой могут находиться обратно отраженные электроны и коэффициент обратного отражения электронов соответственно, также выбираются исходя из соответствия результатам Монте-Карло моделирования. Например, для слоя полиметилметакрилата (ПММА) толщиной 0.5 мкм на кремниевой подложке выбираются следующие значения этих параметров: $z_d = 0.83$ мкм, $z_{\max} = 8.5$ мкм, $A = 0.19$.

Вклад вторичных электронов в уширение пучка описывается плотностью вероятности вторичных электронов:

$$\rho_s(r, z, E) = \int_{2E}^{E_0} dE' P_{inel}(E') \Phi(E, E') \int d^3 \mathbf{r}' \frac{1}{8\pi S^3(E)} \exp \left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{S(E)} \right) \rho(r', z, E'). \quad (2.49)$$

Здесь E_0 – начальная энергия электронов, P_{inel} вероятность неупругого рассеяния, в котором возникает вторичный электрон, определяемая из выражений для сечения упругого и неупругого рассеяния (σ_{el} и σ_{inel} , соответственно):

$$P_{inel} = \frac{\sigma_{inel}}{\sigma_{el} + \sigma_{inel}}, \quad (2.50)$$

Функция $\Phi(E, E')$ представляет дифференциальное сечение неупругого рассеяния, нормированное на полное сечение неупругого рассеяния, $S(E)$ – максимальная глубина проникновения электронов, выражаяющаяся через потери энергии на единицу пути:

$$S(E) = \int_{E_0}^{E_{\min}} dE \left(\frac{dE}{ds} \right)^{-1} \quad (2.51)$$

Одним из наиболее важных результатов моделирования является распределение энергии, выделенной в резисте. Плотность выделенной энергии в расчете на один электрон $I(r, z)$ может быть получена за счет интегрирования произведения плотности вероятности и функции потерь энергии [0].

2.1.5 Алгоритм моделирования методом Монте-Карло

При моделировании методом Монте-Карло для каждого электрона из пучка рассчитывается его траектория в структуре. Параметры траектории и потери энергии электрона определяются из дифференциальных сечений упругих и неупругих процессов с использованием случайных чисел из равномерного распределения на промежутке $[0, 1]$. Данный метод требует больших вычислительных мощностей, но при этом его сложность практически не зависит от формы структуры и количества входящих в нее материалов. Также, в отличие от моделирования на основе кинетической теории транспорта, алгоритм расчета траектории электрона в структуре методом Монте-Карло позволяет воспроизвести стохастичность процессов рассеяния.

Определение длины пробега электрона

Путем интегрирования дифференциальных сечений вычисляются значения полных сечений упругого и неупругого рассеяния электронов в веществе:

$$\sigma_{el/inel}(E) = \int_Q \frac{d\sigma_{el/inel}(E, q)}{dq} dq \quad (2.52)$$

где индекс "el/inel" означает тип рассеяния – упругое рассеяние или неупругое, соответственно. Дифференциальные сечения рассеяния зависят как от энергии

налетающего электрона, так и от второй переменной, которая здесь называется q . Для упругого рассеяния это полярный угол рассеяния θ , для неупругого – энергия ΔE , передаваемая налетающим электроном среде. Интегрирование в формуле 2.52 производится по области всех возможных значений q . Далее определяется полное сечение рассеяния на атомах всех типов:

$$\lambda_{el/inel}(E) = (n\sigma_{el/inel}(E))^{-1}, \quad (2.53)$$

длина свободного пробега определяется по формуле:

$$\lambda^{-1}(E) = \lambda_{el}^{-1}(E) + \lambda_{inel}^{-1}(E). \quad (2.54)$$

Вероятность того, что на промежутке пути длиной s не произойдет рассеяния, равна [0]:

$$p(s) = \lambda(E)^{-1} \exp\left(-\frac{s}{\lambda(E)}\right) \quad (2.55)$$

При Монте-Карло моделировании длина пробега электрона может быть определена по формуле:

$$s = -\lambda(E) \ln(\xi_1) \quad (2.56)$$

где ξ_1 случайное число из промежутка $[0, 1]$. Если пробег электрона начинается и заканчивается в слоях, состоящих из разного вещества (например, моделирование проводится для системы из m слоев с толщинами s_1, s_2, \dots, s_m и длинами свободного пробега электронов $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$), длина пробега электрона s должна быть пересчитана с условием пересечения границы между слоями. Например, она может быть вычислена как верхний предел интеграла в формуле [0]:

$$\ln(\xi_1) = -\frac{s_1}{\lambda_1} - \frac{s_2}{\lambda_2} \dots + \int_{s_k}^s -\frac{du}{\lambda_k} \quad (2.57)$$

где $k \leq m$.

Определение типа взаимодействия

Далее на основе вероятностей упругого и неупругого рассеяния

$$p_{el/inel} = \sigma_{el/inel} / (\sigma_{el} + \sigma_{inel}) \quad (2.58)$$

определяется тип взаимодействия (упругое или неупругое рассеяние), в котором электрон примет участие после прохождения пути s :

$$\begin{aligned}\xi_2 < p_{el} &\Rightarrow \text{упругое рассеяние} \\ \xi_2 > p_{el} &\Rightarrow \text{неупругое рассеяние}\end{aligned}\quad (2.59)$$

где ξ_2 – новое случайное число из промежутка $[0, 1]$.

Определение нового направления электрона и потерь энергии

В случае упругого рассеяния определяется новое направление рассеянного электрона, для чего используются случайные числа – ξ_3 и ξ_4 . Азимутальный угол рассеяния φ считается равномерно распределенным на промежутке $[0, 2\pi)$ и определяется выражением:

$$\phi = 2\pi\xi_3. \quad (2.60)$$

Полярный угол рассеяния θ вычисляется на основе дифференциального сечения упругого рассеяния по формуле:

$$\xi_4 = \frac{\int_0^\theta \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \vartheta d\vartheta}. \quad (2.61)$$

При известных углах n -ого акта рассеяния ϕ_n и θ_n новое направление движения электрона \mathbf{x}_n определяется начальным направлением движения электронов в пучке x_0 (часто выражаемом вектором $(0,0,1)$) и комбинацией матриц поворота [0]:

$$\mathbf{x}_n = O_n^T \mathbf{x}_0, \quad O_n = W_n O_{n-1}, \quad (2.62)$$

$$W_n = \begin{pmatrix} \cos \varphi_n & \sin \varphi_n & 0 \\ -\sin \varphi_n \cos \theta_n & \cos \varphi_n \sin \theta_n & \sin \theta_n \\ \sin \varphi_n \sin \theta_n & -\cos \varphi_n \sin \theta_n & \cos \theta_n \end{pmatrix}. \quad (2.63)$$

При этом используются начальные значения $O_{-1} = E$ (единичная матрица) и $\phi_0 = \theta_0 = 0$.

В случае неупругого рассеяния определяются потери энергии. При использовании модели непрерывных потерь энергии, потери энергии на пути s , опреде-

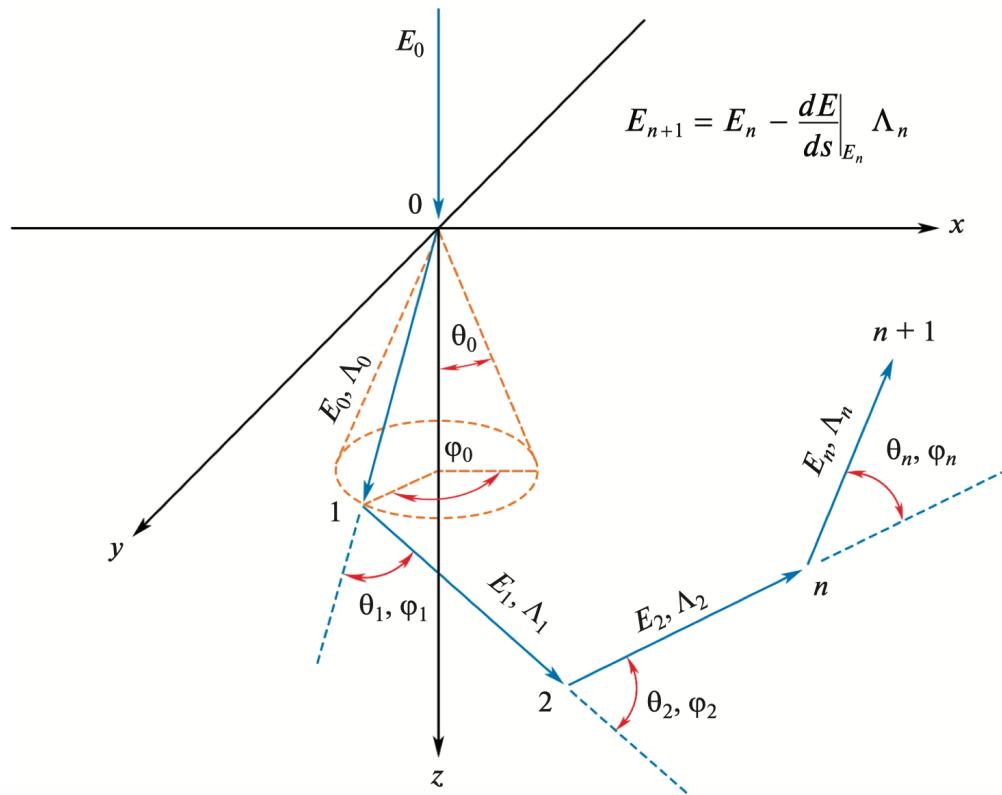


Рисунок 2.2 — Схематическое изображение траектории электрона в веществе, получаемой при Монте-Карло моделировании при использовании модели непрерывных потерь энергии.

ляемом выражением 2.56 , вычисляются по формуле:

$$\Delta E = \int_0^s \frac{dE}{ds} ds \approx \frac{dE}{ds} s \quad (2.64)$$

При использовании модели дискретных потерь энергии, потери энергии ΔE определяются с помощью случайного числа ξ_5 :

$$\xi_5 = \frac{\int_{E_{\min}}^{\Delta E} \frac{d\sigma}{d(\Delta E')} d(\Delta E')}{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \frac{d\sigma}{d(\Delta E')} d(\Delta E')} \quad (2.65)$$

где дифференциальные сечения неупругого рассеяния $\frac{d\sigma}{d\Delta E}$ вычисляются по формуле Гризинского или из диэлектрической функции, а в качестве значений E_{\min} и E_{\max} выбираются 0 и $E/2$, соответственно [0]. Пример траектории электрона, рассчитываемой по методу Монте-Карло, приведен на рис. 2.2.

2.2 Моделирование электронно-стимулированных разрывов полимерных молекул

Количественной характеристикой процесса электронно-стимулированной деградации полимера является радиационно-химический выход разрывов G_s , определяемый как число разрывов молекул полимера, происходящее при выделении в нем энергии 100 эВ:

$$G_s = \frac{N_{scissions}}{100 \text{ эВ}}. \quad (2.66)$$

Экспериментально значение G_s определяется на основе среднечисловых значений молекулярной массы полимера до и после экспонирования (M_n и M_f , соответственно), определяемых методом гель-проникающей хроматографии. При известных M_n и M_f значение G_s может быть определено из выражения [0]:

$$M_f = \frac{M_n}{1 + \frac{G_s E}{100 \rho N_A}} \quad (2.67)$$

Исходя из различных экспериментов по измерению G_s , его значение для ПММА при экспонировании электронным лучом было принято равным 1.8 [0]. Также было установлено, что при экспонировании гамма- и электронным излучения при различных температурах (T) зависимость $\ln G_s(1/T)$ близка к линейной.

Считается, что электронно-стимулированные разрывы полимерных молекул происходят в результате взаимодействия налетающего электрона с валентными электронами атомов углерода, образующими C—C связь в главной цепи ПММА [0].

2.2.1 Моделирование термической деполимеризации резиста

Термическая деполимеризация полимеров включается в себя процессы возникновения активного центра деполимеризации, его распространения вдоль молекулы полимера и последующего затухания или переноса на новую молекулу [0].

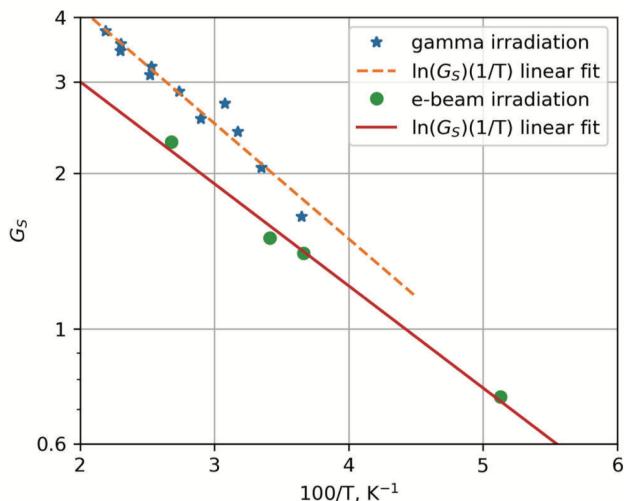


Рисунок 2.3 — Зависимость G_s от Т для ПММА при экспонировании гамма- и электронным излучением.

Кинетические схемы этих процессов может быть представлена в следующем виде (обозначения P_n и R_n относятся к стабильной полимерной молекуле и радикализованной полимерной молекуле, соответственно, n – степень полимеризации, R_E – концевой радикал):

Возникновение активного центра деполимеризации



Распространение активного центра деполимеризации



Перенос активного центра деполимеризации



Затухание активного центра деполимеризации



На основе данных кинетические схем можно ввести константы вышеописанных процессов и выразить скорость изменения числа стабильных полимерных молекул P_n и радикализованных полимерных молекул R_n за счет каждого из процессов:

Скорость изменения числа стабильных полимерных молекул P_n

уменьшения P_n за счет разрывов внутри молекулы:

$$k_s(n-1)P_n$$

уменьшения P_n за счет разрывов на концах молекулы:

$$k_E P_n$$

уменьшения P_n за счет переноса активного центра деполимеризации:

$$k_I(R/V)(n-1)P_n$$

увеличение P_n за счет переноса активного центра деполимеризации:

$$k_I \frac{R_n}{V} \sum_{n=2}^{\infty} n P_n + k_r \frac{R}{V} \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j$$

увеличение P_n за счет уменьшения числа радикалов:

$$k_T \alpha_n, \alpha_n = \begin{cases} R_n & \text{реакция 1 порядка} \\ R_n R / V & \text{диспропорционирование} \\ \frac{1}{2} \sum_{i+j=n}^{\infty} R_i R_j / V & \text{рекомбинация} \end{cases},$$

где R – полное число радикалов: $R = \sum_{i=1}^{\infty} R_i$

Скорость изменения числа радикализованных полимерных молекул R_n

увеличение R_n за счет разрывов внутри молекулы:

$$2k_S \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j$$

увеличение R_n за счет разрывов на концах молекулы:

$$k_E P_n$$

увеличение R_n за счет распространения активного центра деполимеризации:

$$k_P R_{n+1}$$

уменьшение R_n за счет распространения активного центра деполимеризации:

$$k_P R_n$$

увеличение R_n за счет переноса активного центра деполимеризации:

$$k_I \frac{R}{V} \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j$$

уменьшение R_n за счет переноса активного центра деполимеризации:

$$\frac{k_I R_n}{V} \sum_{n=2}^{\infty} n P_n$$

уменьшение R_n за счет уменьшения числа радикалов:

$$k_T \beta R_n, \beta = \begin{cases} 1 & \text{реакция 1 порядка} \\ R/V & \text{диспропорционирование или рекомбинация} \end{cases} .$$

Учет всех процессов, приводящих к изменению P_n и R_n , позволяет описать весь полимерный образец системой уравнений, описывающих каждую степень полимеризации:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ \frac{dP_n}{dt} = -(n-1)(k_S + k_I R/V) P_n - k_E P_n + k_I R/V \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j + k_I R_n \frac{d_0}{m_0} + k_T \alpha_n \\ \dots \\ \frac{dR_n}{dt} = (2k_S + k_I R/V) \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j + k_E P_n - \left(\frac{k_I d_0}{m_0} + k_P + k_T \beta \right) R_n + R_P R_{n+1} \\ \dots \\ \frac{dR_1}{dt} = (2k_S + k_I R/V) \frac{W}{xm_0} + \frac{k_E}{m_0} \frac{W}{x} - \left(\frac{k_I d_0}{m_0} + k_T \beta \right) R_1 + k_P R_2, \end{array} \right. \quad (2.68)$$

где m_0 – масса мономера, x – среднечисловая степень полимеризации образца.

В исходном виде система 2.68 включает в себя $2N$ уравнений (N – максимальная степень полимеризации молекул образца), и ее решение представляет собой трудоемкую задачу – не в последнюю очередь за счет суммирования в слагаемых, описывающих эффект переноса активного центра деполимеризации на другую молекулу. Это явление является важной частью процесса полимеризации (в этом случае происходит перенос центра полимеризации) [0], однако его проявление в процессе деполимеризации до сих пор находится под вопросом [0].

Исключение процесса переноса активного центра деполимеризации из рассмотрения, а также предположение о постоянной концентрации радикализованных молекул в слое полимера существенно упрощают систему 2.68. В предположении о инициировании деполимеризации за счет разрывов в произвольном месте

молекулы она принимает вид [0]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ dP_n/dt = -(n-1)k_s P_n + k_r R_n \bar{R}, \\ \dots \\ \dots \\ dR_n/dt = 2k_s \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j + k_p (R_{n+1} - R_n) - k_T \bar{R} R_n = 0 \quad (n \geq 2) \\ \dots \\ dR_1/dt = 2k_s (W/xm_0) + k_p R_2 - k_T \bar{R} R_1 = 0 \end{array} \right. , \quad (2.69)$$

где $\bar{R} = R/V$.

Решение системы 2.69 упрощается при условии, что распределение молекулярной массы полимера является известным. В этом случае преобразования системы приводят ее к совокупности уравнений вида [0]:

$$\frac{dM_i}{dt} = k_s \left(\frac{2}{i+1} - 1 \right) M_{i+1} + \frac{dM_0}{dt} - k_s M_1 - \frac{i}{\gamma} \left(k_s M_i + \frac{dM_{i-1}}{dt} \right) \quad (i \geq 1), \quad (2.70)$$

где $1/\gamma = k_p/(k_T \bar{R})$ – средняя длина цепи деполимеризации, M_i – момент функции распределения порядка i :

$$M_i = \sum_{n=2}^{\infty} n^i P_n. \quad (2.71)$$

В качестве распределения молекулярной массы полимера может использоваться распределение Шульца-Цимма [0], корректно описывающее полимеры, полученные методом радикальной полимеризации [0]:

$$P_n = C_0 n^z \exp(-n/y) \quad (2.72)$$

где P_n – число молекул степени полимеризации n , C_0 – нормировочный множитель. Параметр z характеризует ширину распределения:

$$M_w/M_N = (z+2)/(z+1), \quad (2.73)$$

где M_n и M_w – среднечисловая и средневесовая молекулярная масса, соответственно, а параметр y определяется из выражения:

$$x = y(z + 1). \quad (2.74)$$

При этом моменты функции распределения высших порядков могут быть выражены через параметры y и z и момент первого порядка M_1 :

$$M_i = M_1 \prod_{n=2}^i (z + n) y^{i-1}. \quad (2.75)$$

Отметим, что M_0 выражает полное число полимерных молекул, M_1 – среднечисловую степень полимеризации.

Далее удобно ввести безразмерные переменные:

$$\begin{aligned} \tau &= y^0 k_s t \\ \tilde{M}_1 &= M_1 / M_1^0 \\ \tilde{y} &= y / y^0 \\ \tilde{\gamma} &= \gamma y^0 \\ \tilde{x} &= x / x^0 = [y(z + 1) / y^0 (z^0 + 1)], \end{aligned} \quad (2.76)$$

которые в дальнейшем используются в уравнениях вида 2.70 для i , равного 1, 2 и 3. В конечном счете система этих трех нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{M}_1'}{\tilde{M}_1} &= \left[\frac{1}{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}}{d\tau} + \frac{1}{(z + 1)} \frac{dz}{d\tau} - \tilde{y}(z + 1) \right] / [1 + \tilde{\gamma}\tilde{y}(z + 1)] \\ \tilde{y}' &= (BF - CE) / (AE - DB) \\ z' &= (CD - AF) / (AE - DB), \end{aligned} \quad (2.77)$$

где

$$\begin{aligned}
 A &= -\left[\frac{1}{\tilde{y}[1 + \tilde{\gamma}\tilde{y}(z+1)]} + \frac{(z+2)\tilde{\gamma}}{(z+2)\tilde{\gamma}\tilde{y}+2} \right] \\
 B &= -\left[\frac{1}{(z+1)[1 + \tilde{\gamma}\tilde{y}(z+1)]} + \frac{\tilde{\gamma}\tilde{y}}{(z+2)\tilde{\gamma}\tilde{y}+2} \right] \\
 C &= \left[\frac{\tilde{y}(z+1)}{\tilde{\gamma}\tilde{y}(z+1)+1} - \frac{\frac{1}{3}(z+2)(z+3)\tilde{\gamma}\tilde{y}^2 + 2(z+2)\tilde{y}}{(z+2)\tilde{\gamma}\tilde{y}+2} \right] \\
 D &= \left[\frac{(z+2)\tilde{\gamma}}{(z+2)\tilde{\gamma}\tilde{y}+2} - \frac{2(z+2)(z+3)\tilde{\gamma}\tilde{y} + 3(z+2)}{(z+2)(z+3)\tilde{\gamma}\tilde{y}^2 + 3(z+2)\tilde{y}} \right] \\
 E &= \left[\frac{\tilde{\gamma}\tilde{y}}{(z+2)\tilde{\gamma}\tilde{y}+2} - \frac{\tilde{\gamma}\tilde{y}(2z+5) + 3}{(z+2)(z+3)\tilde{\gamma}\tilde{y} + 3(z+2)} \right] \\
 F &= \left[\frac{\frac{1}{3}(z+2)(z+3)\tilde{\gamma}\tilde{y}^2 + 2(z+2)\tilde{y}}{(z+2)\tilde{\gamma}\tilde{y}+2} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\frac{1}{2}(z+2)(z+3)(z+4)(\tilde{\gamma}\tilde{y}^2 + 3(z+2)(z+3)\tilde{y})}{(z+2)(z+3)\tilde{\gamma}\tilde{y} + 3(z+2)} \right]. \tag{2.78}
 \end{aligned}$$

Производные в левой части 2.77 берутся по переменной τ , а сама система решается численно.

2.3 Диффузия мономера в слое полимера

Ключевая величина, описывающая в процесс диффузии произвольной примеси в слое вещества – коэффициент диффузии. В настоящее время существуют два основных подхода к определению коэффициента диффузии мономера MMA в слое ПММА. Первый из них основан на использовании теории свободного объема, что позволяет непосредственно определить коэффициент диффузии на основе различных параметров вещества. Второй подход основан на косвенном определении коэффициента диффузии за счет моделирования выхода мономера из слоя ПММА и сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными.

2.3.1 Теория свободного объема

Точный расчет коэффициента диффузии возможен на основе теории свободного объема [10], что требует задания большого числа параметров:

$$\ln D = \ln \bar{D}_0 - \frac{E^*}{RT} - \left\{ \frac{(1 - \omega_2) \hat{V}_1^* + \xi \omega_2 \hat{V}_2^*}{\hat{V}_{FH}/\gamma} \right\}. \quad (2.79)$$

Здесь \bar{D}_0 – константа, E^* – энергия на моль частиц примеси, необходимая для преодоления сил притяжения, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, ξ и γ – параметры, \hat{V}_1^* и \hat{V}_2^* – удельные объемы вещества и примеси, соответственно, \hat{V}_{FH} – средний свободный объем полостей в смеси вещества и примеси, ω_2 – массовая доля полимера в смеси (w_p). Величина \hat{V}_{FH}/γ определяется выражением

$$\hat{V}_{FH}/\gamma = (1 - \omega_2) \left(\frac{K_{11}}{\gamma_1} \right) (K_{21} + T - T_{g1}) + \omega_2 \hat{V}_{FH2}/\gamma_2, \quad (2.80)$$

где (K_{11}/γ_1) и $(K_{21} - T_{g1})$ – параметры примеси, величина \hat{V}_{FH2}/γ_2 описывает вклад полимерной матрицы в средний свободный объем полостей. Эта величина зависит от того, находится система выше или ниже температуры стеклования полимера (T_{g2}):

$$\begin{aligned} \hat{V}_{FH2} &= \hat{V}_2^0(T_{g2}) [f_{H2}^G + \alpha_2(T - T_{g2})], & T \geq T_{g2} \\ \hat{V}_{FH2} &= \hat{V}_2^0(T_{g2}) [f_{H2}^G + (\alpha_2 - \alpha_{c2})(T - T_{g2})], & T < T_{g2} \end{aligned} \quad (2.81)$$

В этом выражении $\hat{V}_2^0(T_{g2})$ – удельный объем полимера при температуре T_{g2} , α_2 – коэффициент температурного расширения полимера в состоянии равновесия, f_{H2}^G – доля объема пустот в полимере при температуре T_{g2} :

$$f_{H2}^G = \alpha_2 K_{22}, \quad (2.82)$$

$$\alpha_{c2} = \frac{1}{T_{g2}} \ln \left(\frac{\hat{V}_2^0(T_{g2}) (1 - f_{H2}^G)}{\hat{V}_2^0(0)} \right), \quad (2.83)$$

$$\gamma_2 = \frac{\hat{V}_2^0(T_{g2})\alpha_2}{(K_{12}/\gamma_2)}, \quad (2.84)$$

$$\hat{V}_1^* = \hat{V}_1^0(0); \quad \hat{V}_2^* = \hat{V}_2^0(0), \quad (2.85)$$

где K_{22} и (K_{12}/γ_2) – параметры модели свободного объема, $\hat{V}_1^0(0)$ и $\hat{V}_2^0(0)$ – удельные объемы примеси и полимера в состоянии равновесия при $T = 0\text{K}$. Параметры модели свободного объема для диффузии MMA в слое ПММА приведены в таблице 4 [0].

Таблица 1 — Константы процессов инициирования активного центра и деполимеризации.

Параметр	Значение
$\hat{V}_1^0(0)$, см^{-1}	0.871
$\tilde{V}_1^0(0)$, $\text{см}^3 \text{ моль}^{-1}$	86.9
$\hat{V}_2^0(0)$, $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$	0.762
\tilde{V}_2^* , $\text{см}^3 \text{ моль}^{-1}$	135
f_{H2}^G	0.00456
K_{22} , K	80
(K_{12}/γ_2) , $\text{см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ K}^{-1}$	1.28×10^{-4}
γ_2	3.88
α_{c2} , K^{-1}	2.37×10^{-4}
ξ_L	0.64
ξ	0.58
E^* , Дж моль^{-1}	0.58
\bar{D}_0 , $\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$	1.27×10^{-3}
(K_{11}/γ_1) , $\text{см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ K}^{-1}$	6.91×10^{-4}
$(K_{21} - T_{g1})$, K	72.26
$\hat{V}_2^0(T_{g2})$, $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$	0.8754
\tilde{V}_c , $\text{см}^3 \text{ моль}^{-1}$	311

Результаты применения модели свободного объема для вычисления коэффициента диффузии MMA в ПММА приведены на рис. 2.9

Вычисление параметров теории свободного объема зачастую является затруднительным, и для определения коэффициента диффузии примеси в полимере может быть использован подход, основанный на масштабировании известных коэффициентов диффузии. Таким образом, в работе [0] было выведено универсальное выражение для коэффициента диффузии малой примеси в полимере:

$$\log D(w_p), \Delta T = C_1 - w_p C_2 + \Delta T C_3 + w_p \Delta T C_4, \quad (2.86)$$

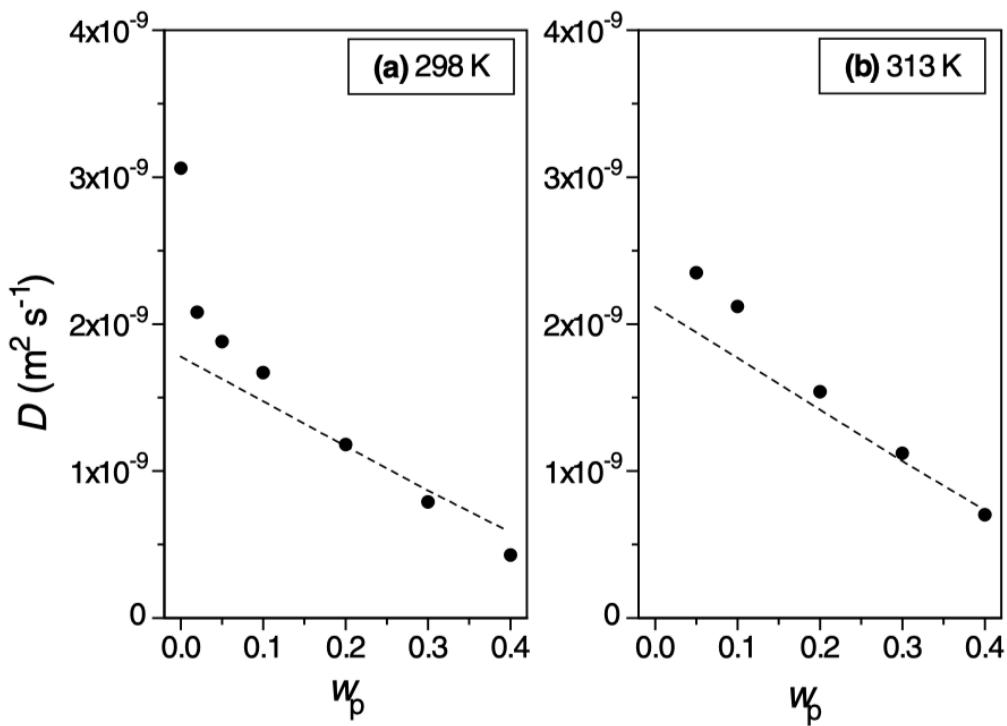


Рисунок 2.4 — Результаты применения модели свободного объема для вычисления коэффициента диффузии ММА в ПММА при 296 К (а) и 313 К (б): пунктирная линия – рассчитанные значения, точки – экспериментальные значения [0].

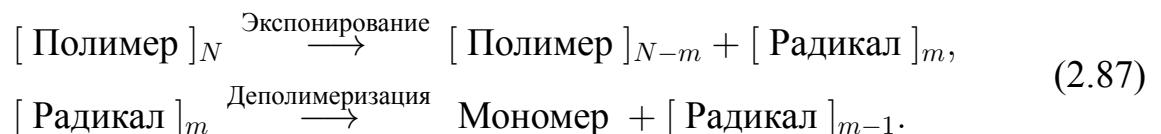
значения констант C_1 , C_2 , C_3 и C_4 которого для различных областей массовой доли полимера w_p приведены в таблице

Таблица 2 — Значения констант C_1 , C_2 , C_3 и C_4 в уравнении 2.86 в различных регионах массовой доли полимера w_p .

Область w_p	C_1	C_2	C_3	C_4
$0 \leq w_p \leq 0.795$	24.428	1.842	0	8.12×10^{-3}
$0.795 \leq w_p \leq 0.927$	26.0	37.0	0.0797	0
$0.927 \leq w_p \leq 0.945$	159.0	170.0	0.3664	0
$0.945 \leq w_p \leq 1$	213.7	0.5	0	0

2.3.2 Вычисление коэффициента диффузии на основе модели выхода мономера из слоя полимера

В работе [0] проводилось исследование выхода мономера из слоя ПММА при его экспонировании ионным лучом. В модели процесса деполимеризации ПММА рассматривались процессы инициирования активного центра деполимеризации и распространения активного центра деполимеризации вдоль молекулы:



K_i и K_p . Концентрация центров инициирования деполимеризации (c_I) описывалась уравнением

$$\frac{\partial c_I}{\partial t} = K_i f(t) - K_p c_I, \quad (2.88)$$

где K_i и K_p – константы процессов инициирования и деполимеризации, а функция $f(t)$ описывает режим работы ионного луча:

$$f(t) = 1 - H(t - t_0), \quad (2.89)$$

где $H(t)$ – функция Хевисайда, t_0 – время работы ионного луча.

Образование мономера предполагалось однородным по объему полимера, что позволило описать процесс выхода мономера одномерным уравнением диффузии:

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_M}{\partial z^2} \right) + \beta K_p c_I, \quad (2.90)$$

где c_M – концентрация мономера, D – коэффициент диффузии мономера в слое ПММА, считающийся постоянным по всему объему слоя, β – количество мономеров, образующихся при инициирования активного центра деполимеризации.

Уравнение 2.90 дополнялось начальными и граничными условиями, описывающими беспрепятственный переход мономера через границу ПММА/вакуум, отражение мономера от подложки и его отсутствие до и по истечении большого

времени после работы ионного луча, имели вид:

$$\begin{aligned} c_M|_{z=z_0} &= 0, \\ \frac{\partial c_M}{\partial z}\Big|_{z=0} &= 0, \\ c_M|_{t=0} &= 0, \\ \lim_{t \rightarrow \infty} c_M &= 0, \\ \lim_{t \rightarrow \infty} c_I &= 0, \end{aligned} \tag{2.91}$$

где $z = 0$ и $z = z_0$ – границы слоя ПММА.

Решение уравнения 2.90 с условиями 2.91 позволило рассчитать поток мономера через границу полимер/вакуум во время работы ионного луча ($t < t_0$):

$$\begin{aligned} J_+(t) = A\beta K_i z_0 &\left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \frac{1}{(1-\alpha_n/K_p)} \times \right. \\ &\times \left. \left(\exp(-\alpha_n t) - \frac{\alpha_n}{K_p} \exp(-K_p t) \right) \right] \end{aligned} \tag{2.92}$$

и после выключения ионного луча ($t > t_0$):

$$\begin{aligned} J_-(t) = A\beta K_i z_0 &\left[\frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \frac{1}{(1-\alpha_n/K_p)} \times \right. \\ &\times \left. \left(\exp(-\alpha_n t)(\exp(\alpha_n t_0) - 1) - \frac{\alpha_n}{K_p} \exp(-K_p t)(\exp(K_p t_0) - 1) \right) \right]. \end{aligned} \tag{2.93}$$

Параметры модели K_i , K_p и β были подобраны за счет сравнения промоделированной зависимости потока мономера от времени с экспериментальной, их значения приведены в таблице 3.

Молекулярная масса ПММА (средневесовая масса M_w), использовавшегося в проводимых экспериментах составляла около 30000, и для образцов ПММА с другой молекулярной массой полученные коэффициенты диффузии могут отличаться. Для учета зависимости коэффициента диффузии мономера в полимере от молекулярной массы полимера может быть использовано соотношение, полученное в работе [0] для полистирола:

$$\lg D = \lg D_\infty + k/M_n, \tag{2.94}$$

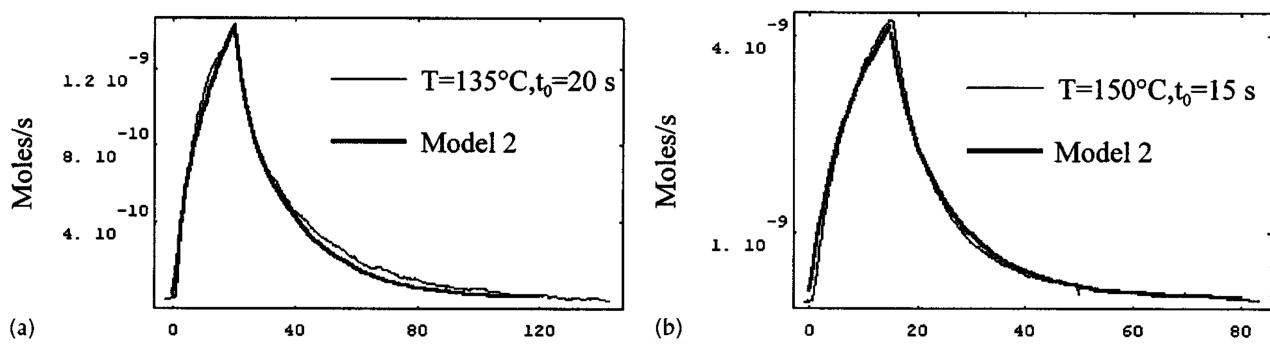


Рисунок 2.5 — Экспериментальная зависимость скорости выхода мономера из слоя ПММА при экспонировании ионным лучом и результаты моделирования, полученные в работе для температур 135°C и 150°C [0]

Таблица 3 — Константы процессов инициирования активного центра и деполимеризации и коэффициенты диффузии, полученные в работе [0] для различных температур.

Температура, $^\circ\text{C}$	$K_i\beta, \text{с}^{-1}$	$K_p, \text{с}^{-1}$	$D, \text{см}^2\text{с}^{-1}$
135	7×10^{-4}	90	2×10^{-10}
150	1.85×10^{-3}	100	3.5×10^{-10}
160	1.6×10^{-3}	100	1.1×10^{-9}
170	3.2×10^{-3}	120	1.2×10^{-9}
185	3.1×10^{-3}	300	2.1×10^{-9}

где D_∞ – коэффициент диффузии, соответствующий условно бесконечной среднечисловой молекулярной массе резиста, значение параметра k составляет $(1.06 \pm 0.46) \times 10^4$, M_n – среднечисловая молекулярная масса.

2.4 Моделирование термического растекания резиста

2.4.1 Аналитический подход

Моделирование оплавления резиста может быть проведено аналитически на основе подхода, предложенного для моделирования оплавления периодических структур, полученных методом НИЛ [0]. В его основе лежит Фурье-

преобразование профиля резиста $h(t)$:

$$\begin{aligned} h(x, t) &= h_0 + \tilde{h}(x, t) \\ \tilde{h}(x, t) &= \sum_{-\infty}^{+\infty} a_n(t) \exp\left(in \frac{2\pi}{\lambda} x\right), \end{aligned} \quad (2.95)$$

где h_0 – средняя высота профиля, λ – пространственный период профиля.

Уравнения Навье-Стокса при условии отсутствия проскальзывания и с учетом расклинивающего и Лапласова давления может быть выражено в виде:

$$\partial_t \tilde{h} - \frac{A}{6\pi\eta h_0} \partial_x^2 \tilde{h} + \frac{\gamma h_0^3}{3\eta} \partial_x^4 \tilde{h} = 0, \quad (2.96)$$

где A – постоянная Гамакера, γ – коэффициент поверхностного натяжения резиста, η – вязкость резиста.

Его решение приводит к выражению для времени затухания n -й гармоники профиля τ_n :

$$\frac{1}{\tau_n} = \left(n \frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{A}{6\pi h_0 \eta} + \left(n \frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{\gamma h_0^3}{3\eta}. \quad (2.97)$$

При выполнении условия $\left(\frac{h_0^2}{\lambda}\right)^2 \ll \frac{A}{\gamma}$ выражение для τ_n принимает более простой вид:

$$\tau_n = \frac{3\eta}{\gamma h_0^3} \times \left(\frac{\lambda}{2\pi n}\right)^4. \quad (2.98)$$

Результирующий профиль в момент времени t определяется суммой гармоник:

$$\tilde{h}(x, t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} a_n(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n} + in \frac{2\pi}{\lambda} x\right). \quad (2.99)$$

Следует отметить, что вязкость резиста зависит как от температуры резиста, так и от его молекулярной массы. Температурная зависимость вязкости резиста может быть описана уравнением Вильямса-Ландела-Ферри:

$$\log\left(\frac{\eta(T)}{\eta(T_0)}\right) = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}, \quad (2.100)$$

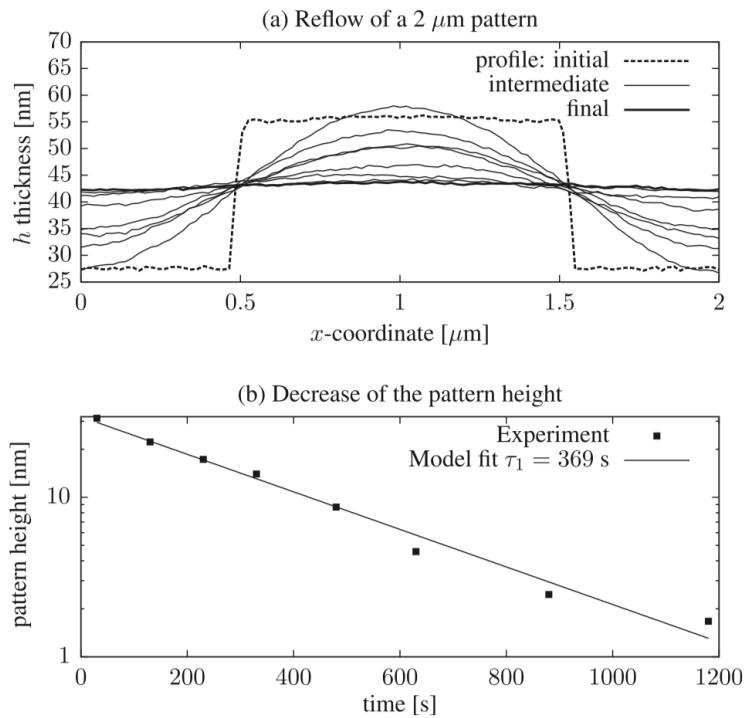


Рисунок 2.6 — Растекание решетки с периодом 2 мкм, полученной в ПММА методомnanoимпринтной литографии [0]. Нагрев производился при температуре 145 °C, время нагрева составляло от 50 до 1200 с: а) 2D профили, полученные методом атомно-силовой микроскопии, б) зависимость от времени высоты профиля решетки (точки) и подгонка линейной функцией (сплошная линия).

Таблица 4 — Константы процессов инициирования активного центра и деполимеризации.

Параметр	ПС	ПММА	ПК
η_0 , Па с	7310.4	13450	2763
C_1	10.768	7.6682	4.7501
C_2 , °C	289.21	210.76	110.12
T_0 , °C	190	200	200

2.4.2 Численный подход

Второй подход к моделированию растекания профиля резиста основан на использовании численного метода конечных элементов, реализованном в программе "Surface Evolver" [0]. В этом подходе структурные свойства трехмерного объекта задаются свойствами его поверхности, и эволюция формы объекта в различных процессах описываются изменением формы его поверхности. При этом объем внутри поверхности на протяжении процесса эволюции формы поддерживается постоянным. В процессе моделирования поверхность объекта разбивается на треугольные площадки – грани, задаваемыми тремя узлами – вершинами, которые, в свою очередь, соединяются ориентированными ребрами 2.7.

В процессе моделирования эволюции формы объекта производится на основе минимизации полной поверхностной энергии. Энергия отдельной грани вычисляется по формуле

$$E_i = \frac{\gamma_i}{2} \|\mathbf{e}_0 \times \mathbf{e}_1\|, \quad (2.101)$$

где γ_i – коэффициент поверхностного натяжения грани с номером i . Сила, действующая на вершину V_0 (рис. 2.7), определяется выражением

$$\mathbf{F}_{V_0} = \frac{T}{2} \cdot \frac{\mathbf{e}_1 \times (\mathbf{e}_0 \times \mathbf{e}_1)}{\|\mathbf{e}_0 \times \mathbf{e}_1\|}. \quad (2.102)$$

При моделировании растекания двумерных структур в резисте последние представляются в виде фигуры бесконечной протяженность. При этом моделирование проводится для участка фигуры конечной длины с использованием зеркальных граничных условия на краях участка 2.8. Таким образом, возникают три возможных типа граней – грани на границе полимер/вакуум (p), грани на границе полимер/подложка (ps) и боковые (зеркальные) грани (m). Полная энергия по-

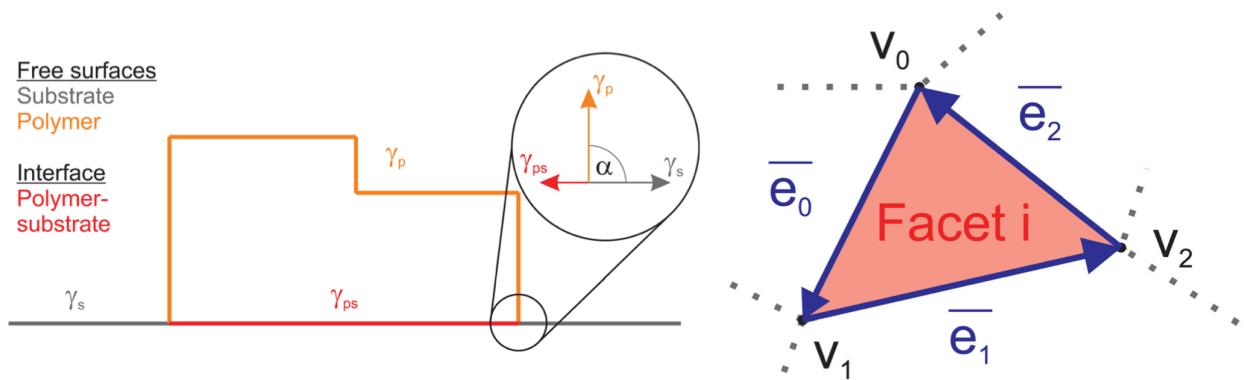


Рисунок 2.7 — Схематическое изображение поверхности в программе "Surface Evolver"

верхности E_{tot} вычисляется по формуле

$$E_{tot} = E_p - (E_{ps} + E_m), \quad (2.103)$$

где

$$E_x = \sum_i E_{x,i}, \quad x = p, ps, m \quad (2.104)$$

В работах по использованию программы "Surface Evolver" для моделирования растекания слоя ПММА моделирование проводилось в режиме нормализации площади, использующимся для реалистичного описания движения под действием сил поверхностного натяжения. В этом режиме при вычислении силы, действующей на вершину, учитывается площадь всех граней, окружающих вершину. Поскольку каждая из граней задается тремя вершинами, сила, действующая на каждую из вершин грани, будет пропорциональна отношению площади грани к $1/3$ площади всех граней, окружающих данную вершину (A):

$$\mathbf{F}_{norm} = \frac{\mathbf{F}}{A/3} = \frac{3\mathbf{F}}{A}. \quad (2.105)$$

Связь силы, действующей на вершину, со скоростью движения вершины в процессе эволюции поверхности описывается коэффициентом подвижности вершины m :

$$\mathbf{v} = \mathbf{F}_{norm} \cdot \mathbf{m} = \frac{\mathbf{F}}{A/3} \cdot \mathbf{m}. \quad (2.106)$$

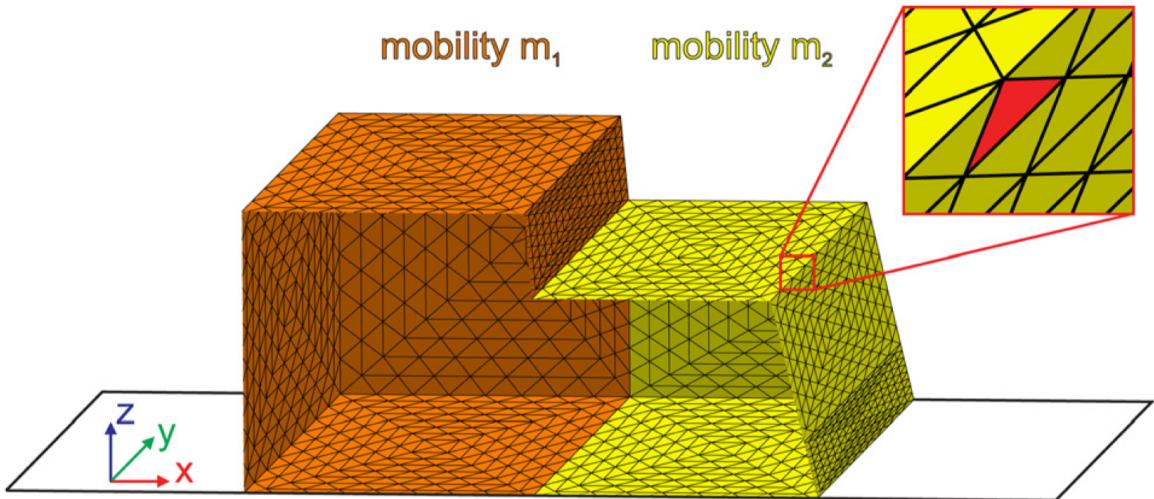


Рисунок 2.8 — Модель поверхности образца, полученного методом полутоновой литографии, заданная в программе "Surface Evolver" [0].

Наконец, смещение вершины определяется формулой

$$\delta = \mathbf{v} \cdot \textit{scale}, \quad (2.107)$$

где \textit{scale} – величина, аналогичная времени.

Следует отметить, что в исходном виде данный метод является чисто математической моделью, на что указывает характер зависимости 2.107, а также использование величины \textit{scale} вместо привычного "физического" времени.

2.5 Моделирование нагрева резиста при экспонировании

Выделение энергии в резисте при экспонировании может приводить к повышению его температуры, что может повлиять на масштаб процессов, деполимеризации диффузии и растекания. Нагрев резиста при экспонировании будет рассматриваться для случая плоского слоя резиста, расположенного на поверхности полу бесконечной подложки. В этом случае уравнение теплопроводности будет иметь

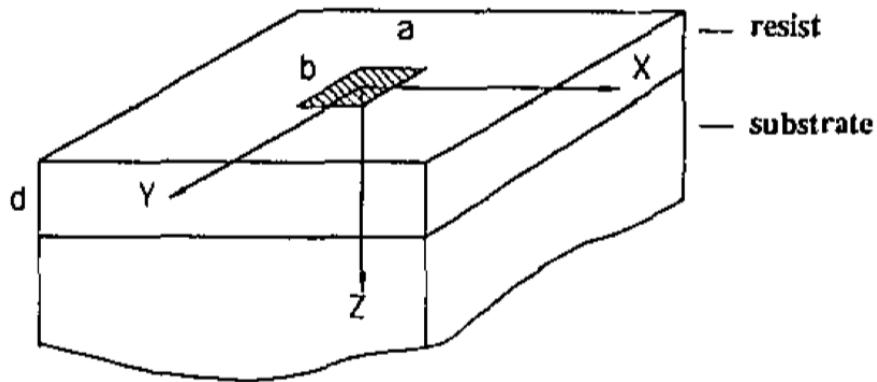


Рисунок 2.9 — Система координат, используемая при моделировании нагрева резиста при экспонировании [0].

вид [0]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_1}{\partial t} - k_1 \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \right) &= h(x, y, z, t), \quad 0 < z \leq d, \\ \frac{\partial T_2}{\partial t} - k_2 \left(\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial z^2} \right) &= h(x, y, z, t), \quad d \leq z < \infty, \end{aligned} \quad (2.108)$$

где d – толщина слоя резиста, $k_i = D_i / \rho_i c_{vi}$ ($i = 1, 2$), $h = S / \rho c_v$. Здесь D_i , ρ_i и c_{vi} – коэффициент теплопроводности, плотность и удельная теплоемкость резиста ($i = 1$) или подложки ($i = 2$). Величина S , определяющая скорость выделения тепла в резисте при экспонировании, может быть рассчитана по формуле

$$S(x, y, z, t) = \frac{E_0 Q \lambda(\xi)}{R_g t_e}, \quad (2.109)$$

где E_0 – энергия электронов в пучке, Q , t_e – доза и время экспонирования, соответственно, R_g – радиус Грюна:

$$R_g = \frac{4.6 \times 10^{-2}}{\rho} E_0^{1.75}, \quad (2.110)$$

а эмпирическая функция $\lambda(\xi)$ с параметрами b_i [0] используется для определения энергии, выделившейся на глубине z :

$$\begin{aligned} \lambda(\xi) &= b_0 + b_1 \xi + b_2 \xi^2 + b_3 \xi^3, \\ \xi &= z/R_g. \end{aligned} \quad (2.111)$$

Границные условия для уравнения 2.108 имеют вид:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial T_1}{\partial z} \Big|_{z=0} &= 0, \\
 D_1 \frac{\partial T_1}{\partial z} \Big|_{z=d} &= D_2 \frac{\partial T_2}{\partial z} \Big|_{z=d}, \\
 T_1|_{z=d} &= T_1|_{z=d}, \\
 \lim_{z \rightarrow \infty} T_2 &= 0, \\
 \lim_{(x,y) \rightarrow (\infty, \infty)} T_1 &= \lim_{(x,y) \rightarrow (\infty, \infty)} T_2 = 0.
 \end{aligned} \tag{2.112}$$

Решение уравнения 2.108 с граничными условиями 2.112 выражается интегралом

$$\begin{aligned}
 T(x, y, z, t) &= \int_0^{t_e} dt' \int_{-a/2}^{a/2} dx' \int_{-b/2}^{b/2} dy' \int_0^d h(x', y', z', t') \times \\
 &\quad \times G(x, x', y, y', z, z', t, t') dz',
 \end{aligned} \tag{2.113}$$

$$G = \frac{1}{4\pi k(t - t')} \exp \left(-\frac{(x - x')^2 + (y - y')^2}{4k(t - t')} \right) g, \tag{2.114}$$

где для слоя резиста функция g определяется выражением

$$\begin{aligned}
 g_1 = & \frac{1}{2\sqrt{\pi k_1(t-t')}} \left[\exp\left(-\frac{(z-z')^2}{4k_1(t-t')}\right) + \exp\left(-\frac{(z+z')^2}{4k_1(t-t')}\right) + \right. \\
 & + \frac{2\sigma K}{1+\sigma} \exp\left(-\frac{[d+z+K(d-z')]^2}{4k_1(t-t')}\right) + \frac{2\sigma K}{1+\sigma} \exp\left(-\frac{[d-z+K(d-z')]^2}{4k_1(t-t')}\right) + \\
 & + \frac{2\sigma K}{1+\sigma} \sum_{n=1}^{\infty} (-\alpha)^n \exp\left(-\frac{[(2n+1)d+z+K(d-z')]^2}{4k_1(t-t')}\right) + \\
 & + \frac{2\sigma K}{1+\sigma} \sum_{n=1}^{\infty} (-\alpha)^n \exp\left(-\frac{[(2n+1)d-z+K(d-z')]^2}{4k_1(t-t')}\right) + \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} (-\alpha)^n \exp\left(-\frac{(z+z'+2nd)^2}{4k_1(t-t')}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \alpha^{n-1} \exp\left(-\frac{(z-z'+2nd)^2}{4k_1(t-t')}\right) + \\
 & \left. + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \alpha^{n-1} \exp\left(-\frac{(2nd-z'-z)^2}{4k_1(t-t')}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} (-\alpha)^n \exp\left(-\frac{(2nd+z'-z)^2}{4k_1(t-t')}\right) \right] \tag{2.115}
 \end{aligned}$$

и для подложки – выражением

$$\begin{aligned}
 g_2 = & \frac{1}{2\sqrt{\pi k_2(t-t')}} \left[(2-\eta) \exp\left(-\frac{(z-z')^2}{4k_2(t-t')}\right) - \right. \\
 & - \eta \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \sum_{n=1}^{\infty} (-\alpha)^n \exp\left(-\frac{(2nK'd+z'-z)^2}{4k_2(t-t')}\right) + \\
 & + \beta \sum_{n=1}^{\infty} (-\alpha)^{n-1} \exp\left(-\frac{\{(z-d)-K'[z'+(2n-1)d]\}^2}{4k_2(t-t')}\right) - \\
 & \left. - \beta \sum_{n=1}^{\infty} (-\alpha)^{n-1} \exp\left(-\frac{\{(z-d)-K'[z'-(2n+1)d]\}^2}{4k_2(t-t')}\right) \right], \tag{2.116}
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 K &= \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}, \quad K' = \frac{1}{K}, \quad \sigma = \frac{D_2}{D_1} \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}, \quad \alpha = \frac{\sigma+1}{\sigma-1}, \\
 \eta &= \frac{2\sigma K \theta}{1+\sigma}, \quad \beta = \frac{1+\alpha}{\sigma} \theta = \frac{D_1}{D_2} \frac{k_2}{k_1}.
 \end{aligned} \tag{2.117}$$

Глава 3. Экспериментальные методы и методы моделирования

В данной главе будут описаны экспериментальные методы, использовавшиеся для получения конечных профилей, а также методы, применяющиеся для моделирования профилей.

3.1 Экспериментальные методы

3.1.1 Растворная электронная микроскопия

В растровой электронной микроскопии изображение объекта формируется последовательно по точкам и является результатом взаимодействия электронного пучка (зонда) с поверхностью образца. Каждая точка образца последовательно облучается сфокусированным электронным пучком, который перемещается по исследуемой поверхности.

При взаимодействии электронов зонда с веществом возникают ответные сигналы различной физической природы (отраженные и вторичные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, свет, поглощенный ток и пр.), которые используются для синхронного построения изображения на экране монитора. На 3.1 представлена схема образования вторичных сигналов под влиянием электронного зонда. Изображение формируется путем обработки вторичных сигналов, что принципиально отличается механизма формирования изображение в оптических микроскопах.

Для формирования изображения не используется электронно-оптическая система. Изменение масштабов изображения осуществляется радиотехническими средствами.

Растровый электронный микроскоп является вакуумным прибором, так как при нормальном атмосферном давлении электронный пучок сильно рассеивается и поглощается, что делает невозможным его фокусировку. Поэтому рабочий вакуум в камере микроскопа должен быть 10–5 тор., или лучше. Схема основ-

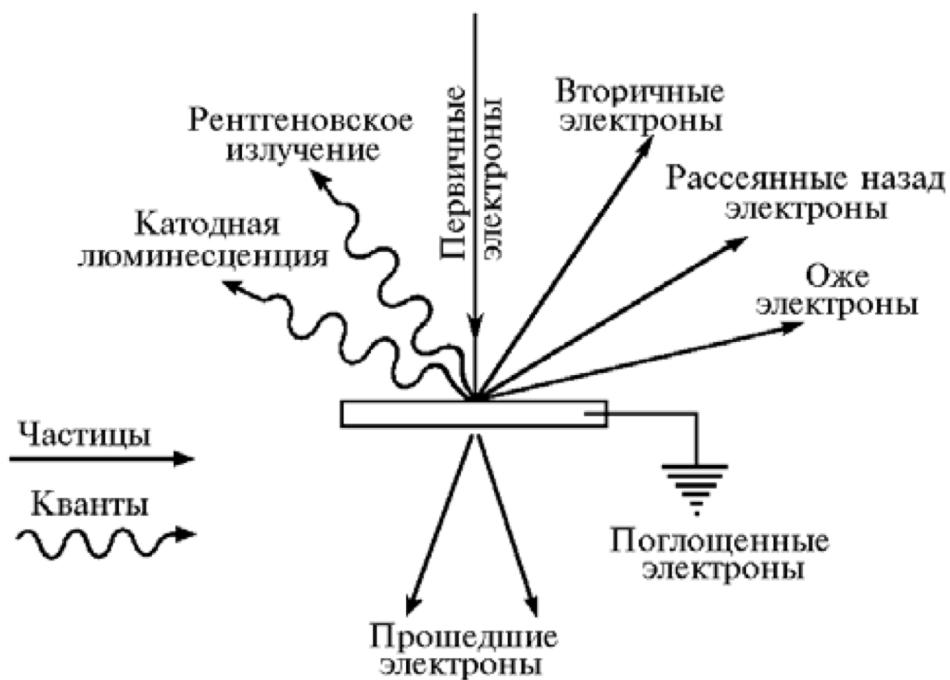


Рисунок 3.1 — Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронов зонда с веществом мишени.

ных узлов растрового микроскопа приведена на рис. 3.2. Электронный пучок от источника электронов специальной конденсорной системой формируется в виде хорошо сфокусированного зонда и проходит через систему управляемых электродов или электромагнитов, которые перемещают пучок по поверхности образца по траектории, образующей растр, аналогичный телевизионному раству.

Перемещение зонда по поверхности образца должно происходить с очень высокой точностью и будет, в конечном счете, наряду с размером зонда, определять величину разрешения прибора. В результате взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца возникает ответная реакция, которая регистрируется соответствующими датчиками. Регистрируемый датчиками сигнал используется в дальнейшем для модуляции яркости электронного пучка в электронно-лучевой трубке монитора. Величина этого вторичного сигнала будет зависеть от физических свойств поверхности образца и может меняться от точки к точке. В результате на экране монитора образуется изображение поверхности образца, отображающее топографию соответствующего физического свойства исследуемого образца. Таким образом можно исследовать топографию неоднородностей дефектов и состояния поверхности: например, топологию поверхности (границы зерен, поры, трещины, неоднородности состава и др.) – в отраженных или вторичных электронах; распределение элементного состава по поверхности образца – в характе-

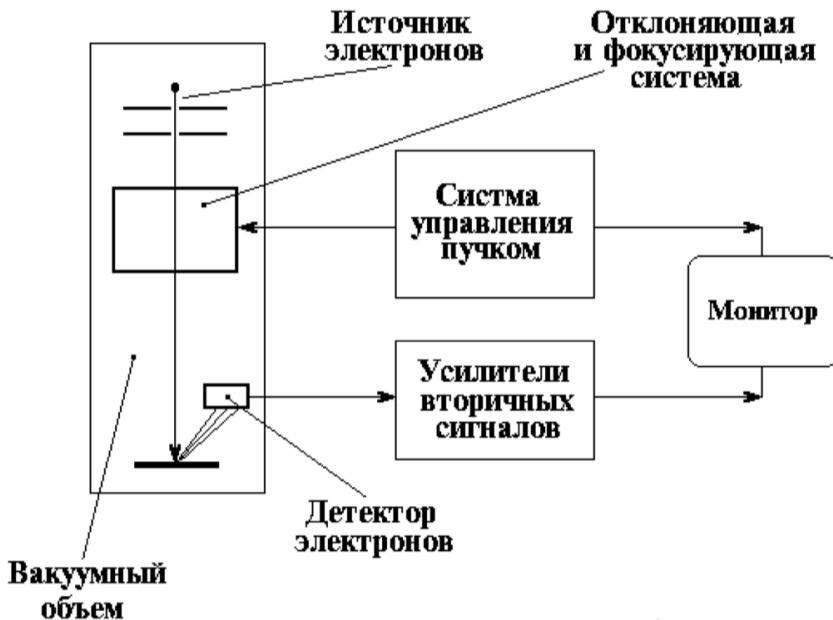


Рисунок 3.2 — Упрощенная схема, иллюстрирующая работу РЭМ.

ристическом рентгеновском излучении; распределение донорных или акцепторных центров – по величине поглощенного тока; топографию магнитной доменной структуры – во вторичных электронах и пр.

Разрешение, достигаемое в РЭМ, ограничено эффективным размером элемента изображения, или, другими словами, размером области в образце, возбуждаемой электронным зондом. С другой стороны величина тока сфокусированного электронного пучка, взаимодействующего с поверхностью образца, определяет интенсивность вторичных сигналов. Поэтому электронно-оптическая система, формирующая зонд, должна обеспечивать получение максимально возможного тока при минимально возможном размере зонда.

Электронная пушка состоит из источника электронов (вольфрамовый катод; катод из гексаборида лантана (LaB_6); автоэмиссионный катод), модулятора (цилиндра Венельта) и анода. Модулятор обычно находится под более отрицательным (на несколько сотен вольт) потенциалом по отношению к катоду, что позволяет сфокусировать электронный пучок в области, расположенной за модулятором, с диаметром d_0 и расходимостью α_0 и называемой кроссовером. На рис. 3.3 показана схема электронной обычной пушки. Типичные значения d_0 и α_0 для электронных пушек, используемых в рентгеновских микроанализаторах и растровых электронных микроскопах, составляют $d_0 \approx 25\text{--}100 \text{ мкм}$ и $\alpha_0 \approx 3\text{--}10 \times 10^{-3} \text{ рад}$.

Для вольфрамового катода при плотности тока $J_0 = 1.75 \text{ A}/\text{см}^2$ и ускоряющем напряжении 25 кВ ток пучка составляет $I_z = 100\text{--}200 \text{ мкА}$. Для получения

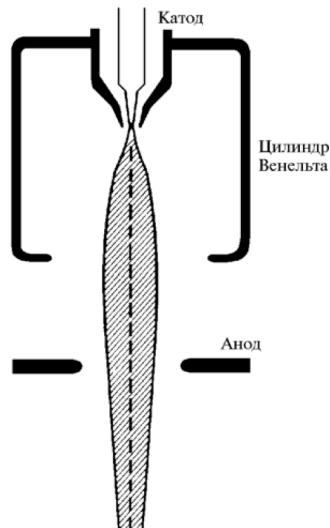


Рисунок 3.3 — Схема устройства электронной пушки.

достаточного разрешения обычно необходимо уменьшить размеры зонда до величины 0.05–1 мкм, т. е. в 10000 раз, при этом существенно уменьшается ток пучка до 0.01 нА.

Оценки, сделанные выше, показывают, что при диаметре зонда 100 Åего ток составляет очень малую величину, около 0.01на. Даже если предположить, что коэффициент вторичной эмиссии равен единице, ток вторичных электронов составит лишь 0.01 нА. Это приводит к необходимости регистрировать в РЭМ такие слабые сигналы, что, в свою очередь, является сложной технической задачей. Для обра

Сцинтиляционный детектор В настоящее время наиболее широкое распространение в РЭМ для регистрации вторичных электронов получили сцинтиляционные детекторы. Устройство такого детектора показано на рис.5.4. Вторичные электроны попадают на сцинтиллятор, преобразующий энергию электрона в световой импульс, который улавливается фотокатодом, преобразуется снова в фототок и затем усиливается фотоэлектронным умножителем. Между сцинтиллятором и фотоэлектронным умножителем помещается световод, позволяющий вывести фотоумножитель, работа которого крайне чувствительна к внешним электрическим и магнитным полям, за пределы вакуумной камеры РЭМ. Так как большинство используемых сцинтилляторов генерируют свет под действием электронов с энергией более 10кэв, на его внешнюю поверхность наносится тонкий полупрозрачный металлический слой и на него подается положительное напряже-

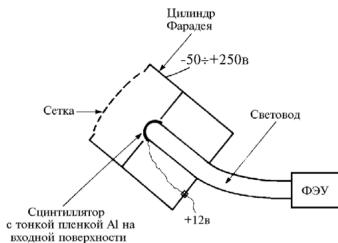


Рисунок 3.4 — Схема устройства электронной пушки.

ние около 12кв для сбора и ускорения низкоэнергетической части спектра (истинно) вторичных электронов. Чтобы исключить влияние этого электрического поля на первичные электроны зонда, сцинтиллятор помещается внутрь цилиндра Фарадея, на который подается напряжение порядка нескольких десятков вольт (-50÷+250в), причем небольшой положительный потенциал используется для сбора низкоэнергетических электронов, которые, попадая внутрь цилиндра, ускоряются дополнительным потенциалом, имеющимся на поверхности сцинтиллятора. Отрицательное напряжение на коллекторе полностью запирает вход детектора для низкоэнергетической части вторичных электронов, позволяя наблюдать контраст только в отраженных электронах. Детектор в таком виде получил название детектора Эверхарта-Торнли, по имени разработавших его авторов. Следует подчеркнуть, что эффективность сбора низкоэнергетических электронов будет выше, чем для высокоэнергетических. Это становится понятным из рис. 3.4 Угол сбора электронов низкоэнергетической части спектра увеличивается за счет положительного потенциала коллектора. Для отраженных электронов угол сбора определяется только размером входного угла детектора, и его расстоянием до образца.

Наконец, необходимо подчеркнуть, что материал сцинтиллятора постепенно деградирует за счёт накопления радиационных дефектов под действием подающих на него электронов, ухудшая эффективность детектора, и требует периодической замены.

Полупроводниковый детектор Вторичные электроны, попадая в материал полупроводника вблизи р-п-перехода, рождают в нем электронно-дырочные пары, что приводит к появлению тока в цепи р-п-перехода. Этот ток будет пропорционален количеству электронов, поглощенных в монокристалле полупроводника. Для получения достаточной величины сигнала ток в дальнейшем усиливается специальными малошумящими усилителями.

Электроны должны иметь энергию, достаточную для образования электрон-нодырочных пар, поэтому полупроводниковый детектор (ППД) обычно используется для регистрации высокоэнергетической части вторичных электронов. Так как р-п-переход может иметь значительную площадь, эффективность сбора и регистрации отраженных электронов при помощи ППД выше, чем для детектора Эверхарта-Торнли.

Детектор излучения катодолюминесценции Количество света, испускаемое мишенью под действием электронов зонда, обычно мало, поэтому для увеличения эффективности сбора световых квантов используют специальные зеркала, изготовленные в виде половины эллипсоида вращения, в один из фокусов которого помещают мишень, а в другой - световод - приемник, уводящий свет за пределы вакуумной камеры микроскопа. Далее свет регистрируется либо интегральным детектором - фотоэлектронным умножителем, либо спектрометром, позволяющим исследовать распределение испущенного образцом света по длинам волн. В зеркале имеется отверстие для пропускания электронного пучка - зонда, направляемого на образец.

Регистрация рентгеновского излучения Для регистрации рентгеновского излучения обычно используются два типа систем. Во-первых, применяются кристаллдифракционные спектрометры с изогнутыми для увеличения светосилы кристаллами анализаторами. Приемником рентгеновского излучения обычно служит сцинтиляционный детектор. В качестве кристалла-сцинтиллятора обычно используются монокристаллы NaI(Tl). Во-вторых, применяются энергодисперсионные системы типа ППД на основе Si(Li) р-п-перехода.

Энергодисперсионные детекторы имеют существенно более низкое энергетическое разрешение ($100\div150$ эВ) по сравнению с кристалл-дифракционными спектрометрами (меньше 10 эВ), однако благодаря одновременной регистрации всего спектра без каких-либо перемещений образца и детектора и возможности его быстрой обработки на ЭВМ эти детекторы получили в настоящее время очень широкое распространение.

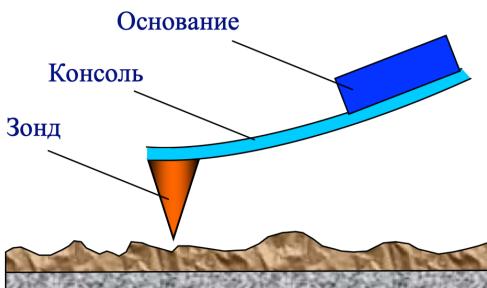


Рис. 60. Схематическое изображение зондового датчика АСМ

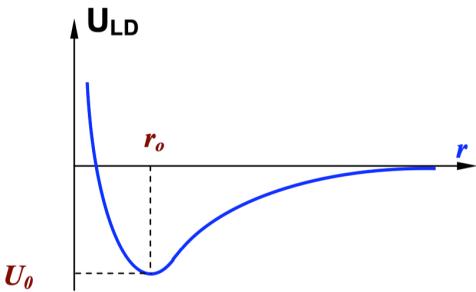


Рис. 61. Качественный вид потенциала Леннарда – Джонса

Рисунок 3.5 — Схематическое изображение зондового датчика АСМ.

3.1.2 Атомно-силовая микроскопия

В основе работы атомно-силового микроскопа (АСМ) лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце (рисунок 3.8). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

Качественно работу АСМ можно пояснить на примере сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее часто энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга, аппроксимируют степенной функцией — потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U_{LJ}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}. \quad (3.1)$$

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнодействующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь-дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр r_0 — равновесное расстояние между атомами, U_0 — значение энергии в минимуме.

Потенциал Леннарда-Джонса позволяет оценить силу взаимодействия зонда с образцом [33]. Общую энергию системы можно получить, суммируя элементарные взаимодействия для каждого из атомов зонда и образца:

$$W_{PS} = \iint_{V_P V_S} U_{LD} (r - r') n_P (r') n_S (r) dV dV' \quad (3.2)$$

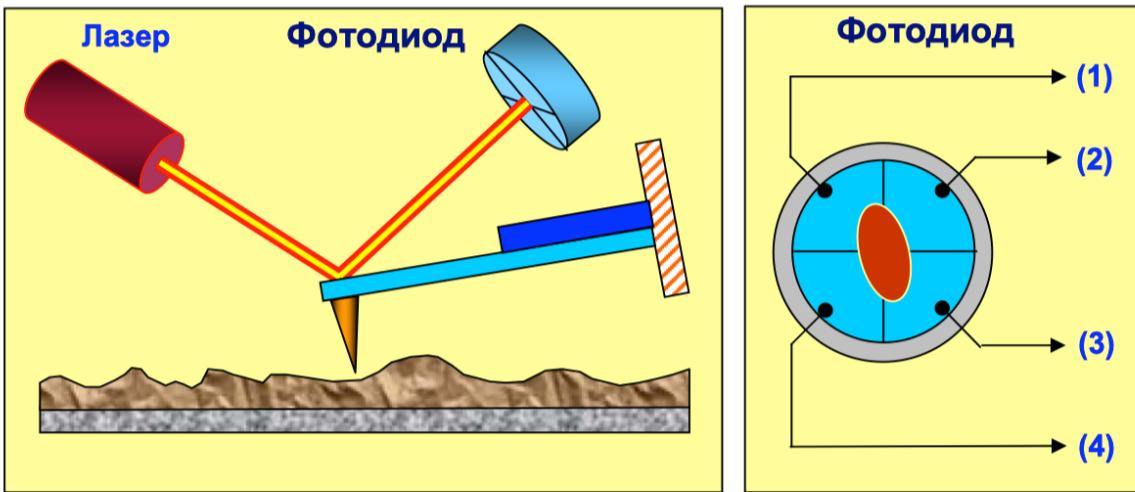


Рис. 63. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика ACM

Рисунок 3.6 — Схематическое изображение зондового датчика ACM.

где $n_S(r)$ и $n_P(r')$ – плотности атомов в материале образца и зонда, соответственно. Соответственно сила, действующая на зонд со стороны поверхности, может быть вычислена следующим образом:

$$\mathbf{F}_{PS} = -\operatorname{grad}(W_{PS}). \quad (3.3)$$

В общем случае данная сила имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную (лежащую в плоскости поверхности образца) составляющие. Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер, однако основные черты данного взаимодействия сохраняются – зонд ACM испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых.

Получение ACM изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. В атомно-силовой микроскопии для этой цели широко используются оптические методы (рис. 3.6). Оптическая система ACM юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно-чувствительных фотоприемников применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды.

Основные регистрируемые оптической системой параметры – это деформации изгиба консоли под действием Z -компонент сил притяжения или отталкивания (F_Z) и деформации кручения консоли под действием латеральных компонент

сил (F_L) взаимодействия зонда с поверхностью. Если обозначить исходные значения фототока в секциях фотодиода через $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$, а через I_1, I_2, I_3, I_4 – значения токов после изменения положения консоли, то разностные токи с различных секций фотодиода $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ будут однозначно характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ. Действительно, комбинация разностных токов вида

$$\Delta I_Z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4) \quad (3.4)$$

пропорциональна изгибу консоли под действием силы, действующей по нормали к поверхности образца, а комбинация разностных токов вида

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3) \quad (3.5)$$

характеризует изгиб консоли под действием латеральных сил.

Величина ΔI_Z используется в качестве входного параметра в петле обратной связи атомно-силового микроскопа. Система обратной связи обеспечивает постоянное значение ΔI_Z с помощью пьезоэлектрического исполнительного элемента, который поддерживает изгиб консоли ΔZ равным величине ΔZ_0 , задаваемой оператором.

При сканировании образца в режиме $\Delta Z = const$ зонд перемещается вдоль поверхности, при этом напряжение на Z -электроде сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности $Z = f(X, Y)$. Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать атомарное разрешение при исследовании поверхности образцов.

3.2 Алгоритм моделирования рассеяния электронного пучка в системе ПММА/Si

В данной работе был реализован алгоритм моделирования методом Монте-Карло. Для описания процессов упругого рассеяния использовались моттов-

ские сечения упругого рассеяния, рассчитанные с использованием программы ELSEPA [0].

Для описания процессов неупругого рассеяния электронного пучка в ПММА была использована модель, учитывающая электрон-электронное, электрон-фононное и электрон-поляронное рассеяние.

Для описания процессов неупругого рассеяния в кремнии использовался подход, представляющий функцию потерь энергии в виде суммы осцилляторов Друде с квадратичным законом дисперсии. Параметры осцилляторов были определены путем подгонки функции оптической функции потерь энергии суммой пяти осцилляторов при $q = 0$. Значения параметров приведены в таблице.

Таблица 5 — Константы процессов инициирования активного центра и деполимеризации.

Номер осциллятора	E_i	A_i	Γ_i
1	16.70	235	2.72
2	20.08	39	113.99
3	102.04	667	120.01
4	151.09	190	118.00
5	1828.90	83	468.01

3.3 Моделирование электронно-стимулированного разрыва молекул ПММА

3.4 Моделирование цепной деполимеризации ПММА

В данном разделе будет описано моделирование локальной молекулярной массы ПММА при экспонировании в методе СЭЛТР. Начальные значения среднечисловой (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярной массы, приняты равными 271374 и 669184 что соответствует ПММА марки 950К. Величина тока экспонирования принята равной 5 нА, начальная энергия электронов в пучке – 20 кэВ, размеры экспонируемой области – 2.4×1.9 мм², толщина слоя ПММА – 900 нм, расстояние между линиями – 3 мкм, время экспонирования – 100с, температура

при экспонировании – 130°C (данные значения согласуются со значениями в ранее проводившихся экспериментов по изучению метода СЭЛТР [0]).

Полное число линий при экспонировании "в кадр" составляло 625, однако для уменьшения требуемого машинного времени моделирование проводилось для участка одной линии длиной 100 нм с применением зеркальных граничных условий. Доза для участка размерами 3×0.1 мкм² составила около $3 \cdot 10^{-14}$ Кл за все время экспонирования, что соответствовало моделированию около 1870 первичных электронов для каждой секунды экспонирования. На основе промоделированного распределения актов электрон-электронного взаимодействия в слое ПММА и вероятности разрыва (0.08 для 130°C) далее рассчитывалось распределение разрывов молекул ПММА. x – и z – координаты точек разрыва собирались в двумерные гистограммы с размером бина 50 нм по обеим осям. Слово

3.5 Моделирование диффузии мономера в слое ПММА

Оценка времени диффузии мономера, образующегося в слое ПММА в методе СЭЛТР, проводилась на основе значений коэффициента диффузии, приведенных в работе [0] (средневесовая молекулярная масса ПММА в этой работе составляла 30000). Для получения оценки для времени диффузии сверху была рассмотрена минимальная из температур – 135 °C. Значение коэффициента диффузии при 135 °C (2×10^{-10} см²/с) было пересчитано для ПММА со среднечисловой молекулярной массой 271000 (ПММА марки 950K, использовавшийся в данной работе) на основе формулы 2.94:

$$\begin{cases} \lg D_{30000} = \lg D_\infty + k/30000 \\ \lg D_{271000} = \lg D_\infty + k/271000 \end{cases}, \quad (3.6)$$

где $k = 1.06 \times 10^4$. Это приводит к выражению для D_{271000} (в см²/с):

$$D_{271000} = D_{30000} \cdot 10^{k(1/271000 - 1/30000)} = 2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{1.06 \cdot 10^4 (1/271000 - 1/30000)} = 9.8 \cdot 10^{-11}. \quad (3.7)$$

При этом также следует учесть, что при экспонировании локальная молекулярная масса ПММА уменьшается, что приводит к повышению коэффициента диффузии.

3.6 Определение подвижности вершин поверхности ПММА

Для моделирования растекания слоя ПММА с неоднородным профилем вязкости было принято решение использовать численный подход. Значения подвижности вершин поверхности, использующиеся в нем, были получены за счет моделирования растекания прямоугольных решеток аналитическим методом и дальнейшего подбора значений подвижности.

При каждом значении вязкости для различных времен растекания были получены значения параметра $scale$, обеспечивающие соответствие профилей, промоделированными с помощью аналитического и численного подхода. Далее зависимость параметра $scale$ от времени была подогнана функцией вида $scale = at$.

Далее угловые зависимости угловых коэффициентов функций (α) от вязкости (η) была подогнана функцией вида $\alpha = C/\eta^\beta$. Значения параметров C и η , полученные при подгонке составили 26.14 и 0.989, соответственно, что говорит о практически обратной пропорциональности между подвижностью вершин и вязкостью резиста:

$$\text{mobility} \approx \frac{26.14}{\eta} \quad (3.8)$$

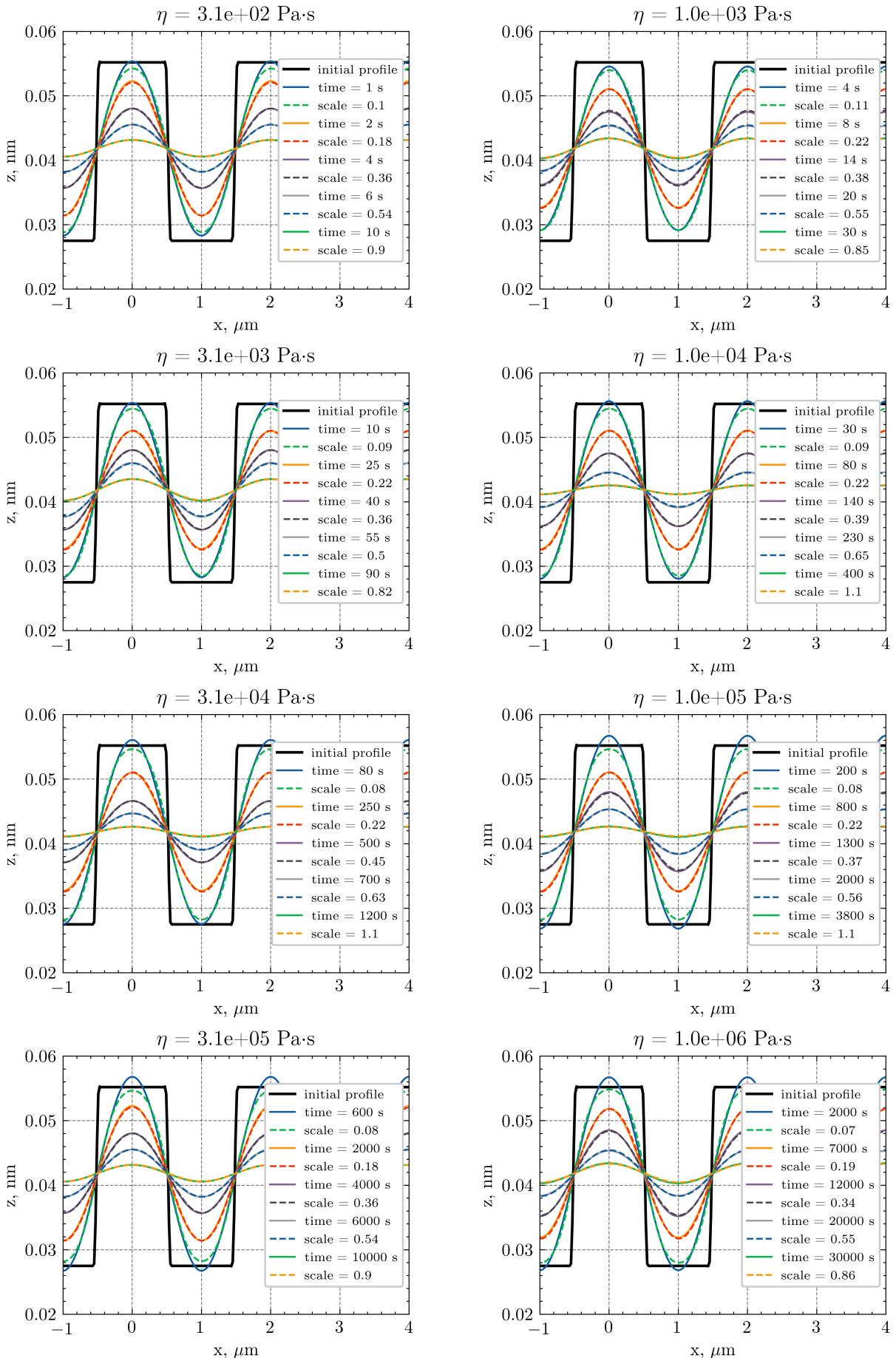


Рисунок 3.7 — Моделирование растекания прямоугольной решетки аналитическим (сплошная линия) и численным (пунктирная линия) методами.

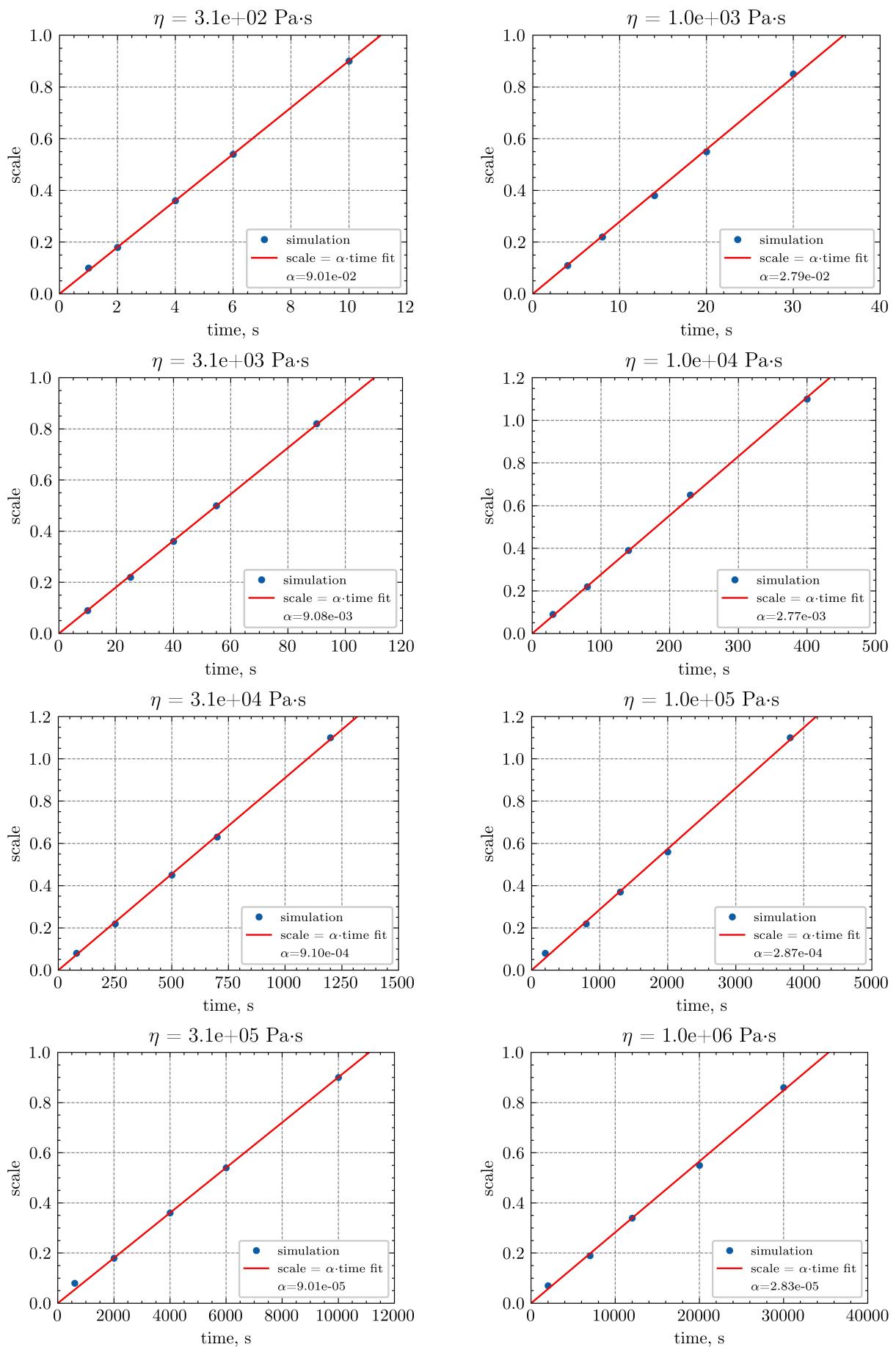


Рисунок 3.8 — Моделирование растекания прямоугольной решетки аналитическим (сплошная линия) и численным (пунктирная линия) методами.

