

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

На правах рукописи

Сидоров Федор Алексеевич

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ СУХОГО  
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ТРАВЛЕНИЯ**

**Специальность:**

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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Рогожин Александр Евгеньевич

Москва — 2023

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение . . . . .</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Методы формирования трехмерных микро- и наноструктур . . . . .</b>	<b>10</b>
1.1 Основные методы микро- и наноструктурирования . . . . .	10
1.1.1 Наноимпринтная литография . . . . .	10
1.1.2 Двухфотонная лазерная литография . . . . .	12
1.1.3 Интерференционная литография . . . . .	12
1.1.4 Полутоновая литография . . . . .	13
1.1.5 Сканирующая зондовая литография . . . . .	15
1.1.6 Методы на основе термической деполимеризации резиста .	16
1.2 Сухое электронно-лучевое травление резиста . . . . .	17
1.2.1 Цепная термическая деполимеризация полимеров . . . . .	18
1.2.2 Развитие метода сухого электронно-лучевого травления резиста . . . . .	20
1.2.3 Текущая стадия разработки метода сухого электронно-лучевого травления резиста . . . . .	24
<b>Глава 2. Методы моделирования . . . . .</b>	<b>28</b>
2.1 Моделирование рассеяния электронного пучка в веществе . . . . .	28
2.1.1 Модели упругого рассеяния электронов в веществе . . . . .	28
2.1.2 Модели квазиупругого рассеяния электронов в веществе .	31
2.1.3 Модели неупругого рассеяния электронов в веществе . . . .	32
2.1.4 Моделирование на основе кинетической теории транспорта	39
2.1.5 Моделирование методом Монте-Карло . . . . .	43
2.2 Моделирование электронно-стимулированных разрывов полимерных молекул . . . . .	46
2.3 Моделирование термической деполимеризации полимеров . . . . .	48
2.4 Моделирование диффузии мономера в слое полимера . . . . .	53
2.4.1 Теория свободного объема . . . . .	54
2.4.2 Модель выхода мономера из слоя полимера . . . . .	56

2.5 Моделирование растекания резиста . . . . .	59
2.5.1 Аналитический подход . . . . .	59
2.5.2 Численный подход . . . . .	61
2.6 Моделирование нагрева резиста при экспонировании . . . . .	64
<b>Глава 3. Разработка модели сухого электронно-лучевого травления резиста . . . . .</b>	<b>68</b>
3.1 Модель рассеяния электронного пучка в системе ПММА/Si . . . . .	68
3.2 Модель электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА . .	69
3.3 Модель термической деполимеризации ПММА . . . . .	72
3.4 Модель диффузии мономера в слое ПММА . . . . .	77
3.5 Модель нагрева слоя ПММА при экспонировании . . . . .	81
3.6 Модель процессов растекания в слое ПММА . . . . .	81
3.7 Модель сухого электронно-лучевого травления резиста . . . . .	85
3.8 Экспериментальные методы . . . . .	88
<b>Глава 4. Результаты работы . . . . .</b>	<b>94</b>
4.1 Верификация модели сухого электронно-лучевого травления резиста . . . . .	94
4.2 Предельное разрешение метода сухого электронно-лучевого травления резиста . . . . .	98
4.3 Влияние флуктуаций параметров экспонирования на результирующий профиль . . . . .	100
4.4 Влияние скорости охлаждения образца на результирующий профиль . . . . .	104
4.5 Применение метода сухого электронно-лучевого травления для формирования синусоидальных голограммических решеток . . . . .	105
4.6 Протекание сухого электронно-лучевого травления при экспонировании по произвольной области . . . . .	106
4.7 Выводы по главе . . . . .	109
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>112</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>116</b>
<b>Публикации автора по теме диссертации . . . . .</b>	<b>127</b>

## Введение

### Актуальность темы исследования

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

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

или масок. Также возможной областью его применения является формирование каналов для микрофлюидных устройств, поскольку сглаженный профиль канала положительно скажется на его гидравлическом диаметре.

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

### **Степень разработанности темы исследования**

Первые шаги в изучении метода микролитографии на основе радиационно-стимулированной термической деполимеризации резиста описываются в работе [3]. В ней проводилось исследование инициируемой  $\gamma$ -излучением термической деполимеризации полиметилметакрилата (ПММА), адсорбированного на поверхности пор силохрома. Несмотря на то, что в данной работе термическая деполимеризация не использовалась для формирования рельефа в резисте, а исследовалась в общем, результаты работы позволили определить особенности потенциально возможного метода микроструктурирования на основе этого явления. Так, например, были получены оценки для средней длины кинетической цепи при деполимеризации ПММА и времени диффузии свободного мономера, образующегося в слое ПММА в этом процессе. Также были сделаны выводы о масштабах протекания процессов передачи активного центра деполимеризации на мономер и полимерную молекулу. Впоследствии были проведены эксперименты по изучению термической деполимеризации ПММА, протекающей при его экспонировании электронным лучом, а также впервые были продемонстрированы двумерные и трехмерные структуры, полученные в этом процессе [1].

Наиболее актуальные на сегодняшний день результаты экспериментальных исследований процесса сухого электронно-лучевого травления резиста приведены в работах [2; 4]. В частности, в данных работах исследовалось протекание процесса СЭЛТР при экспонировании резиста вдоль серии параллельных линий. Было установлено, что получаемый при таком экспонировании рельеф имеет профиль, близкий к синусоидальному, что является аргументом в пользу применения метода СЭЛТР для формирования различных дифракционных и голограммических оптических элементов. Также была продемонстрирована возможность переноса профиля, полученного методом СЭЛТР в слое ПММА, в вольфрам или кремний путем сухого травления в реакторе индуктивно-связанной плазмы, что теоретически позволяет использовать данный метод для формирования штампов для термической наноимпринтной литографии.

### **Цель и задачи работы**

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

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

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

1. Впервые создана модель сухого электронно-лучевого травления резиста, учитывающая рассеяние электронного пучка, электронно-стимулированные разрывы молекул резиста, процессы деполимеризации, диф-

фузии и растекания и позволяющая определить профиль линии, получаемый при заданных условиях процесса.

2. Определены минимальная ширина и максимальный угол наклона стенок канавки, получаемой методом СЭЛТР при экспонировании в линию – 300 нм и 70° соответственно.
3. Определено влияние флуктуаций параметров процесса СЭЛТР на конечную форму профиля, продемонстрирована возможность формирования методом СЭЛТР синусоидальных дифракционных и голограмических элементов.

### **Научная новизна**

1. Впервые проведено исследование процесса формирования канавки с помощью электронно-стимулированной термической деполимеризации резиста и показано, как параметры процесса влияют на профиль канавки.
2. Предложена модель температурной зависимости радиационно-химического выхода разрывов ( $G_s$ ) молекул ПММА – увеличение  $G_s$  с ростом температуры от 0 до 200 °С может быть описано за счет увеличения вероятности разрыва молекулы при электрон-электронном рассеянии от 0.045 до 0.105.
3. Разработан подход к моделированию растекания резиста с неоднородным профилем вязкости, состоящий в определении подвижности вершин поверхности резиста  $\mu$  на основе его вязкости  $\eta$  (в Па·с) по формуле:  $\mu \approx 26.14/\eta$ .

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

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

Практическая значимость работы заключается в том, что был разработан метод определения тока, энергии и профиля электронного пучка, температуры подложки и скорости охлаждения подложки в методе СЭЛТР для формирования

произвольных трехмерных структур с профилем, задающимся дифференцируемой функцией.

### **Методология и методы исследования**

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

### **Степень достоверности и апробация результатов**

При моделировании рассеяния электронного пучка в системе ПММА/Si использовались сечения упругих и неупругих процессов, полученные на основе наиболее современных подходов (моттовские сечения упругого рассеяния и сечения неупругого рассеяния, рассчитанные из функции потерь энергии). Вероятность разрыва молекулы ПММА при электрон-электронном рассеянии вычислялась путем моделирования значений радиационно-химического выхода разрывов, полученных экспериментально. Для описания цепной реакции термической деполимеризации ПММА использовалась кинетическая модель, учитывавшая основные процессы, протекающие при деполимеризации. Константа скорости инициирования кинетической цепи была промоделирована на основе разработанного подхода к описанию электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА при различных температурах. При моделировании диффузии мономера в слое ПММА использовались значения коэффициентов диффузии, согласующиеся с экспериментальной зависимостью потока мономера из слоя ПММА от времени при ионно-стимулированной деполимеризации ПММА. Подходы, на основе которых была разработана модель растекания резиста в методе СЭЛТР,

эффективно применяются для моделирования растекания структур, полученных методами наноимпринтной литографии и полутооновой электронно-лучевой литографии, и их точность отмечена в ряде работ. Все вышеперечисленное вкупе с соответствием между экспериментальными и промоделированными профилями обеспечивает достоверность полученных результатов.

Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях:

- 60-я всероссийская научная конференция МФТИ, Долгопрудный (2016);
- International conference on information technology and nanotechnology (ITNT), Самара (2017, 2018, 2020, 2022, 2023);
- III International Conference on modern problems in physics of surfaces and nanostructures (ICMPSN17), Ярославль (2017);
- Micro- and Nanoengineering (MNE), Копенгаген (2018), Родос (2019);
- International School and Conference “Saint-Petersburg OPEN” on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, Санкт-Петербург (2019, 2020).

Диссертация состоит из четырех глав, основные результаты которых изложены в статьях [A1—A10]. Все статьи опубликованы в рецензируемых международных журналах, включенных в библиографические базы (РИНЦ, Scopus, Web of Science).

### **Личный вклад автора**

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

## Глава 1. Методы формирования трехмерных микро- и наноструктур

В настоящее время существует ряд областей, в которых является необходимым формирование трехмерных микро- и наноструктур – микро- и наноэлектромеханических систем, дифракционных оптических элементов, микро- и наноканалов и др. Для решения этой задачи были разработаны различные методы – как принципиально новые, так и основанные на методах формирования бинарного микрорельефа. В первой части данной главы описаны основные существующие методы микро- и наноструктурирования, а также их преимущества и недостатки. Вторая часть главы посвящена описанию перспективного, но в настоящее время еще не достаточно хорошо изученного метода – сухого электронно-лучевого травления резиста.

### 1.1 Основные 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 [5; 6]. Существуют два основных метода НИЛ – термическая и ультрафиолетовая (УФ). В термической НИЛ штамп вдавливается в слой полимера, нагретого до температуры, превышающей температуру стеклования полимера, затем происходит охлаждение полимера и извлечение штампа (рисунок 1.1а). В ультрафиолетовой НИЛ штамп из материала, прозрачного в УФ части спектра, погружается в жидкий полимер, который отверждается под действием УФ излучения, после чего происходит извлечение штампа (рисунок 1.1б). Штампы обычно изготавливаются с помощью электронно-лучевой литографии из металла или кремния для термической НИЛ, и из полимеров или кварца – для УФ НИЛ. Учитывая прямой контакт штампа с основным материалом, а

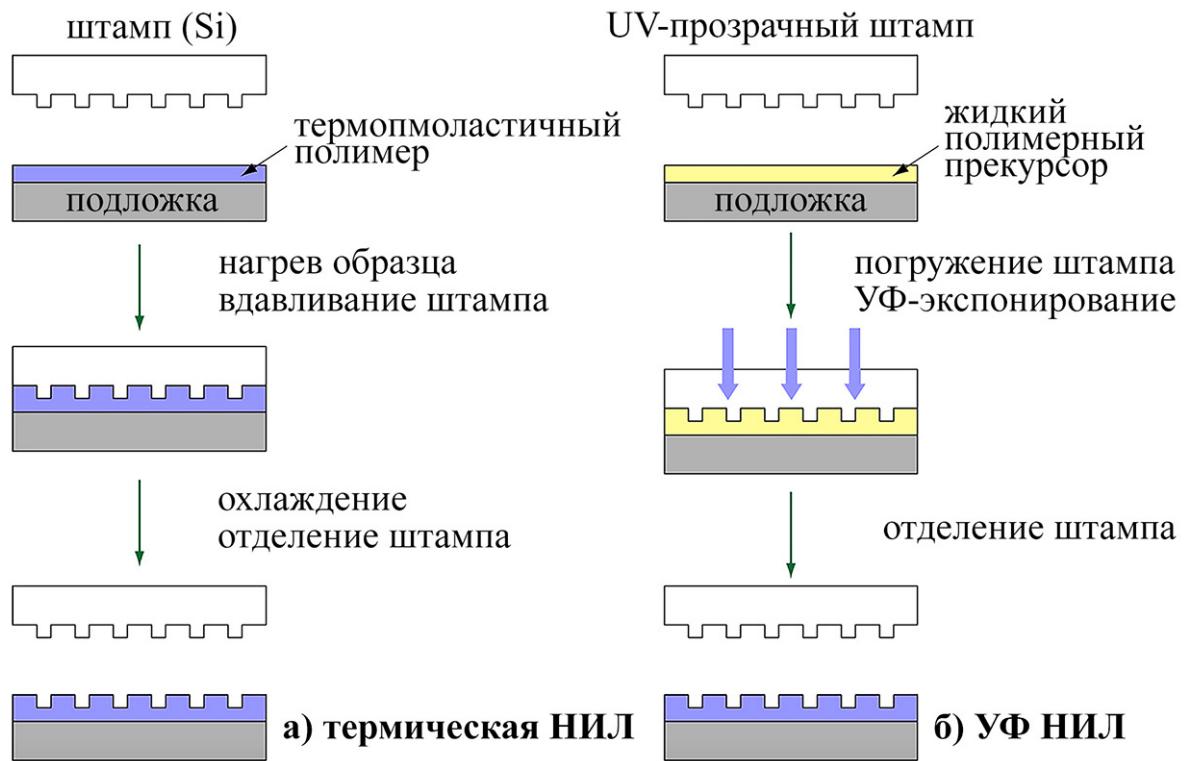


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение метода термической (а) и ультрафиолетовой (б) наноимпринтной литографии.

также масштаб печати 1:1, к плоскопараллельности и бездефектности штампа предъявляются высокие требования. Перед проведением процесса НИЛ на штамп наносится специальное антиадгезионное покрытие, что позволяет избежать прилипания полимера к штампу при его отделении. Также после процесса НИЛ на штампе неизбежно остается тонкий остаточный слой полимера, который удаляют с помощью плазменного травления. 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 [7], микроканалы [8] и др. [9; 10]. Преимуществами НИЛ являются относительная 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 его частого обслуживания, сложность совмещения штампа с низлежащим слоем и ограниченный ресурс штампа.

### 1.1.2 Двухфотонная лазерная литография

Двухфотонная лазерная литография (ДЛЛ) — технология формирования микро- и наноструктур, основанная на двухфотонном поглощении внутри фокального объема лазерного излучения [11; 12]. 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 объема, изменяя дозу или плотность энергии поглощенного лазерного излучения. Последующее погружение смолы в растворитель приводит к удалению тех участков, которые не были подвергнуты воздействию излучения. В качестве источников излучения в ДЛЛ обычно используются фемтосекундные лазеры, работающие в инфракрасном диапазоне, в качестве литографической смолы – вещество, содержащее реакционно-способные олигомеры и фотоинициатор. При точной фокусировке ДЛЛ способна обеспечить субмикронное разрешение (рисунок 1.2б). Поскольку в ДЛЛ положения центров отверждения могут задаваться произвольно, эта технология нашла применение во многих областях – микрофлюидике [13; 14], биологии и медицине [15; 16], оптике иnanoфотонике [17; 18], и др. При этом, силу своей природы, данная технология обладает крайне 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 [20] (рисунок 1.3). Когерентность интерферирующих пучков обычно обеспечивается путем разделения исходного пучка на

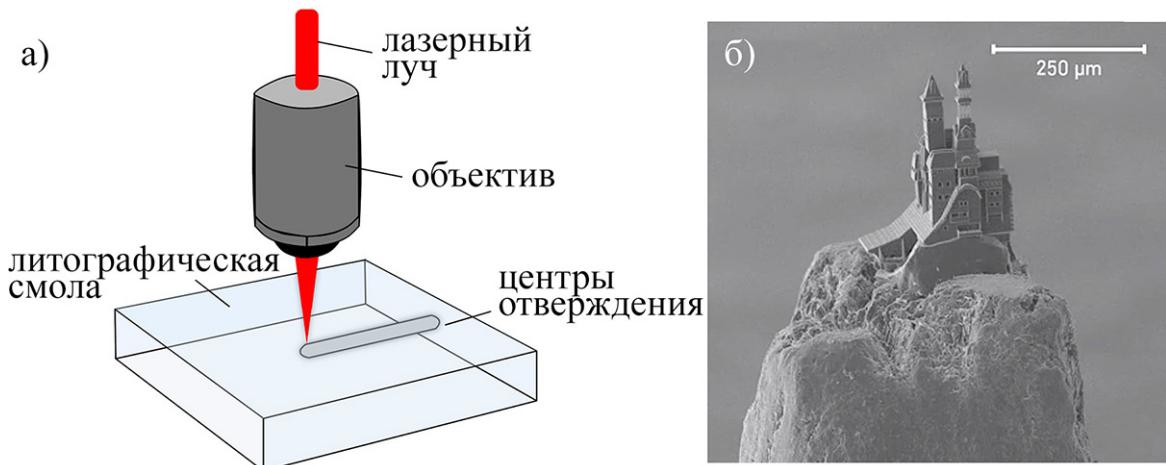


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение метода двухфотонной лазерной литографии (а) и пример структуры, полученной этим методом (б) [19].

нужное число вторичных пучков с помощью различных интерференционных схем. В оптическом и УФ-диапазонах используются зеркальные схемы (Френеля, Ллойда и др.), схемы на преломляющей оптике (бипризма Френеля, билинза Бийе) или комбинированные зеркально-линзовые схемы. В этих диапазонах в качестве источника исходного пучка с высокой степенью монохроматичности и когерентности используются лазеры, позволяющие достичь разрешения ИЛ до 100 нм. Вопрос обеспечения более высокого разрешения решается путем перехода в область рентгеновского излучения [21]. ИЛ применяется для получения метаматериалов [22], нанофотонных и наноплазмонных устройств [23], биомедицинских объектов [24], изделий на основе выращиваемыхnanoэлементов и самоорганизующихся структур [25] и др. Преимущества метода заключаются в относительной простоте и высокой производительности, к недостаткам можно отнести возможность получения исключительно периодических структур.

#### 1.1.4 Полутоновая литография

Полутоновая литография (ПЛ) – общее название для методов, позволяющих получить сложный трехмерный рельеф в литографическом процессе с одной стадией экспонирования [26]. В их основе лежит пространственная модуляция дозы при экспонировании, приводящая к локальному увеличению

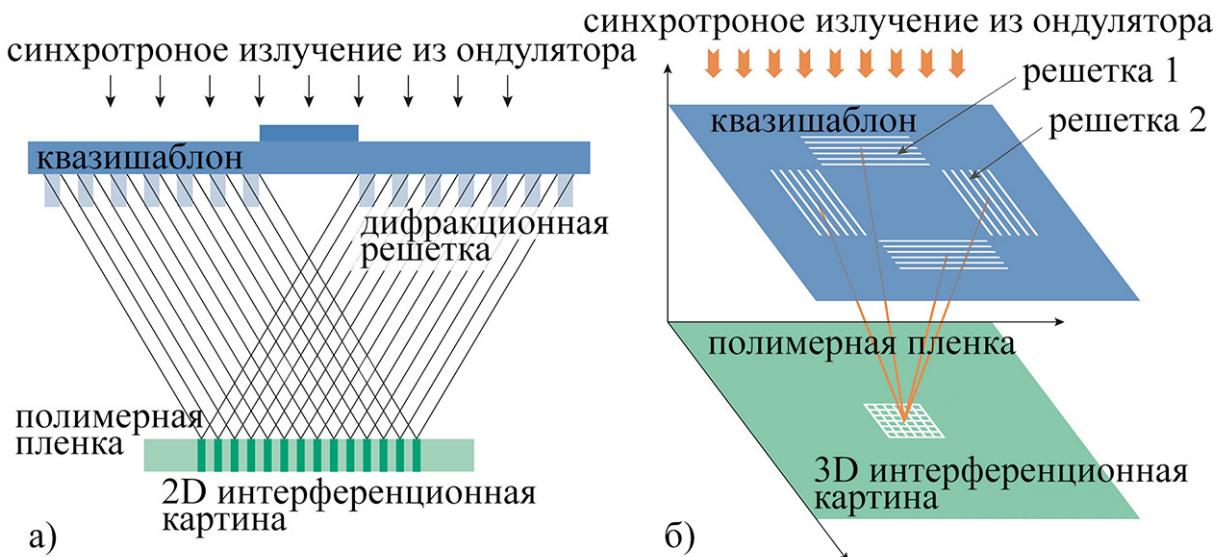


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение процесса получения двумерных (а) и трехмерных (б) структур методом интерференционной литографии.

или уменьшению скорости растворения резиста при проявлении. Таким образом, конечный рельеф, получаемый в резисте, имеет ступенчатую форму и состоит из участков, растворенных в различной степени. Сглаживание границ 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 такое оплавление может быть использовано как дополнительный этап микроструктурирования [27] (рисунок 1.4б–г). Таким образом, полутоновая литография с последующим оплавлением образца является гибкой технологией микро- и наноструктурирования, применяемой в оптике и нанофотонике [28], микрофлюидике [29], для формирования микроэлектромеханических систем [30] и в других областях. Существует как электронно-лучевая, так и фото-ПЛ, однако, фото-ПЛ имеет некоторые ограничения, связанные с оплавлением резиста. Так, например, вязкость широко используемого негативного фоторезиста SU-8 при экспонировании увеличивается, что усложняет процесс его контролируемого оплавления [31]. Преимущества метода ПЛ заключаются в его универсальности – варьирование дозы экспонирования и контролируемое оплавление образца позволяют получить практически любой необходимый рельеф. Недостатками метода являются его сложность и производительность, еще более низкая, чем в случае электронно-лучевой литографии.

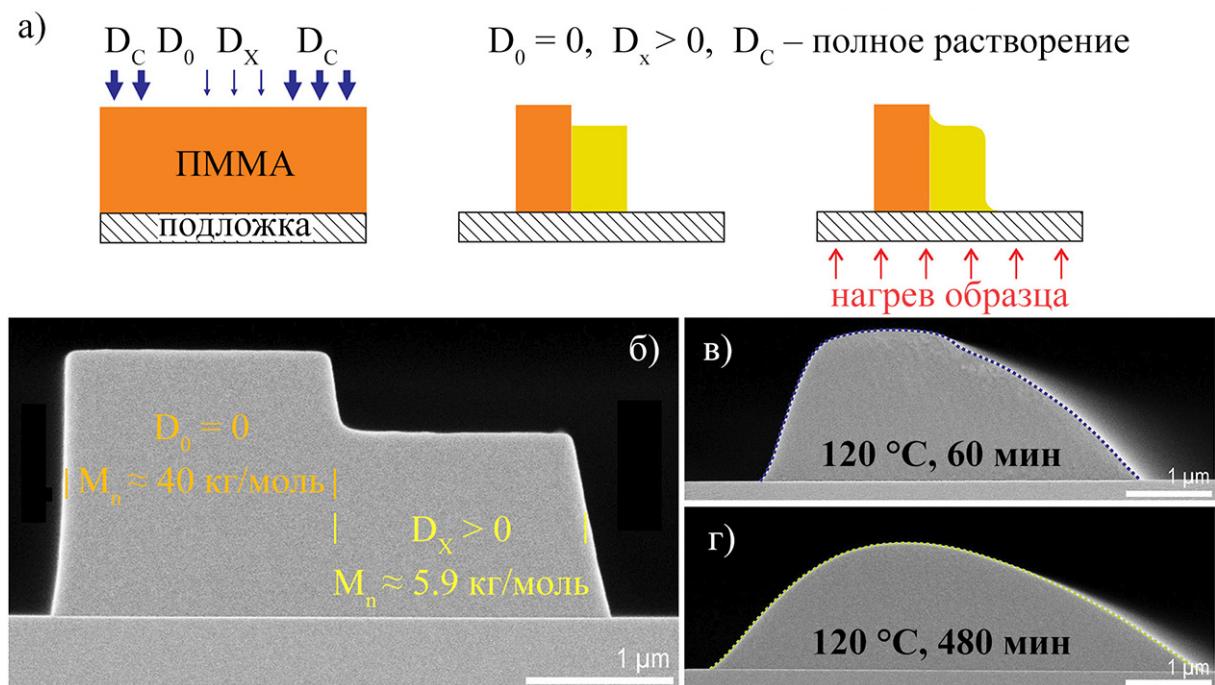


Рисунок 1.4 — Схематическое изображение процесса полутоновой литографии с последующим оплавлением резиста (а) и примеры структуры, полученной в ПММА непосредственно после проявления (б) и при последующем нагреве (в, г) [27].

### 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 зонда для воздействия на поверхность образца, приводящего к локальным изменениям поверхности. В зависимости от природы воздействия зонда на поверхность образца можно выделить следующие основные виды СЗЛ:

- механическая, в которой изменение поверхности образца происходит в результате механического воздействия зонда [32];
- термохимическая, в которой воздействие нагретого зонда на поверхность образца приводит к термической активации различных химических реакций в образце [33];
- СЗЛ с приложением напряжения, при которой высокая напряженность электростатического поля, создаваемого зондом, приводит к разложению

молекул жидкости [34] или газа [35], окружающих образец, и локально-му отложению материала на образце;

- окислительная СЗЛ, основанная на модификации поверхности образца путем ее локального окисления [36];
- первая СЗЛ, в которой сканирующий зонд используется для нанесения на поверхность образца органических, полимерных или коллоидных наночернил [37; 38].

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

### **1.1.6 Методы на основе термической деполимеризации резиста**

Процесс цепной термической деполимеризации полимерных молекул [39], обратный процессу полимеризации, может быть использован для формирования рельефа в полимерном резисте. Цепная термическая деполимеризация резиста может протекать при температурах выше температуры стеклования резиста, и для инициирования этого процесса требуется нарушение целостности главной цепи полимерной молекулы, приводящее к радикализации концов молекулы в месте разрыва [40]. В процессе цепной термической деполимеризации резиста от полимерной молекулы последовательно отделяется большое число мономеров (по различным данным, от нескольких сотен до нескольких тысяч [41–43]), которые вследствие диффузии покидают область, в которой находилась молекула. Это приводит к появлению свободного пространства в резисте, что и позволяет использовать этот процесс в целях микро- и наноструктурирования.

Существуют два устоявшихся подхода к микроструктурированию на основе цепной термической деполимеризации резиста. В каждом из них нагревание резиста производится локально, что ограничивает область деполимеризации резиста. Первый подход по своей сути является термической сканирующей зондо-

вой литографией, в которой для нарушения целостности полимерных молекул используется нагретый зонд [44]. Во втором подходе используется сфокусированный лазерный луч, который вызывает локальный нагрев резиста и разрывы в главной цепи его молекул [45].

Однако, существует еще один подход, предполагающий нагрев всего слоя резиста, что позволяет цепной реакции термической деполимеризации протекать в любой его области. На этом подходе основан метод сухого электронно-лучевого травления резиста (СЭЛТР), в котором резист экспонируется электронным лучом при температурах, превышающих температуру стеклования резиста [2].

## 1.2 Сухое электронно-лучевое травление резиста

Как было отмечено, в существующих методах микро- и нано-структурирования, основанных на термической деполимеризации резиста, нагрев резиста носит локальный характер – как по времени, так и в пространстве. В отличие от них, в методе СЭЛТР резист остается полностью нагретым на протяжении всего процесса экспонирования. Глобальный характер нагрева резиста приводит к тому, что важным фактором, определяющим конечный профиль линии, становятся процессы растекания резиста. Здесь наблюдается определенное сходство с вышеописанным методом полутоновой литографии, дополненным стадией оплавления резиста для сглаживания рельефа. Однако, в методе СЭЛТР растекание резиста протекает одновременно со всеми остальными процессами, включающими электронно-стимулированную термическую деполимеризацию резиста и диффузию мономера в слое резиста. Одновременное протекание всех процессов, определяющий конечный профиль линии, получаемой методом СЭЛТР, делает этот метод сложным для теоретического исследования. До настоящего времени метод СЭЛТР 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 виниловые полимеры подвергались действию ультрафиолетового излучения при температурах выше их температуры стеклования ( $120\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [41; 46–50]. Анализ молекулярно-массового распределения облученных полимеров, получаемого методом гель-проникающей хроматографии, и продуктов распада позволил сделать вывод о цепном характере реакции деполимеризации полимера и получить оценки для средней длины кинетической цепи при деполимеризации. Были определены процессы, протекающие при термической деполимеризации полимеров – образование активного центра деполимеризации (иницирование кинетической цепи), его распространение вдоль молекулы (рост кинетической цепи) и возможный перенос на другую молекулу, а также затухание активного центра деполимеризации за счет различных эффектов (обрыв кинетической цепи). Были предложены кинетические уравнения, учитывающие данные процессы, что позволило оценить значения констант процессов исходя из экспериментальных данных.

На рисунке 1.5 приведены зависимости отношения среднечисловой молекулярной массы облученного полимера ( $M_n$ ) к исходной среднечисловой молекулярной массе ( $M_{n0}$ ) от степени деградации полимера, полученные в работе [41]. Было установлено, что 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. Средняя длина кинетической цепи при деполимеризации при этом такова, что длинные молекулы распадаются не до конца, что приводит к изменению  $M_n$ . В то же время короткие (относительно средней длины кинетической цепи при деполимеризации) молекулы распадаются полностью, что исключает их вклад в значение  $M_n$ .

Последующие исследования на основе Фурье-спектроскопии позволили более детально описать процесс термической деполимеризации. Так, например, анализ интенсивности отдельных полос спектра, соответствующих различным связям в полимерной молекуле, позволил определить основные механизмы ради-

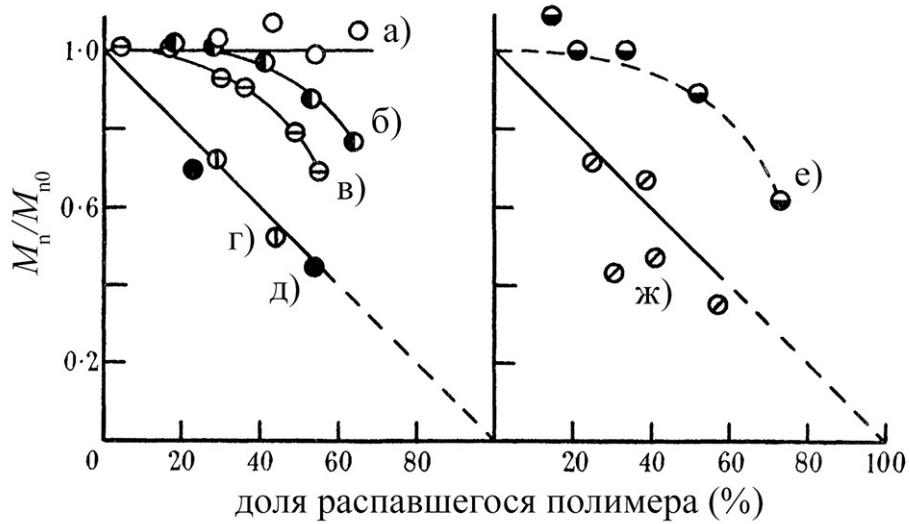


Рисунок 1.5 – Зависимости отношения  $M_n/M_{n0}$  от доли распавшегося полимера при термической деполимеризации полиметилметакрилата для различных значений  $M_{n0}$ : а) 44300, б) 94000, в) 179000, г) 650000, д) 725000, е) 125000, ж) 770000 [41].

ационно-стимулированной деполимеризации [51] (см. рисунок 1.6). В дальнейшем наиболее полная картина процессов термической деполимеризации была сформирована уже за счет применения методов молекулярной динамики [52].

Важной особенностью термической деполимеризации является тот факт, что энергия активации процесса термического образования активного центра деполимеризации выше энергии активации процесса его распространения вдоль полимерной молекулы [41; 53]. Это означает, что существует область температур, в которой реакция цепной термической деполимеризации может протекать только при условии, что активный центр деполимеризации был образован по механизму, отличному от термического. Таким механизмом может являться, например, локальное воздействие внешнего излучения. Это приводит к концепции метода микролитографии на основе реакции цепной термической деполимеризации, инициируемой внешним излучением в слое резиста, нагретом до температуры, превышающей температуру стеклования резиста. Первое упоминание о возможности такого метода микролитографии встречается в работе, посвященной ионно-стимулированной термической деполимеризации полиметилметакрилата (ПММА) [54]. В последующих работах этого автора была изложена подробная модель образования и выхода мономера из слоя ПММА при ионно-стимулированной термической деполимеризации [55; 56],

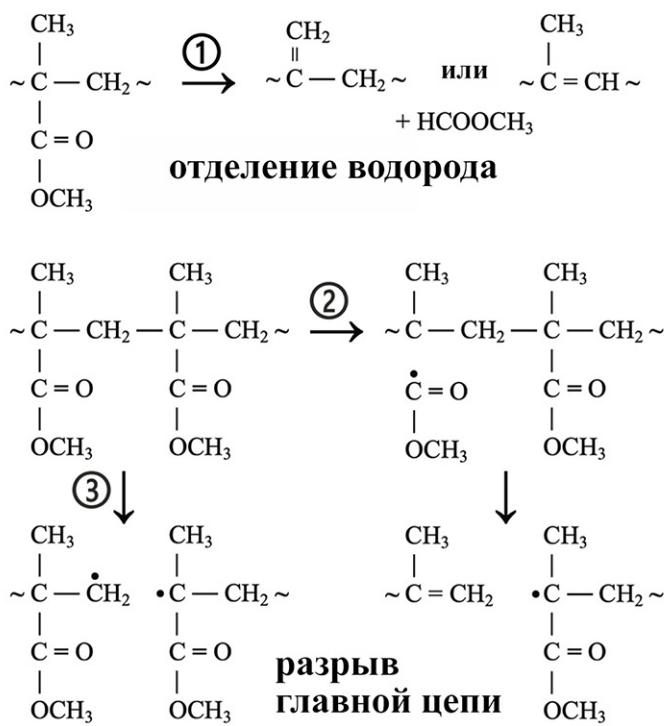


Рисунок 1.6 — Схематическое изображение основных механизмов разрыва молекул ПММА при воздействии внешнего излучения [51].

однако, к идее метода микролитографии на основе термической деполимеризации он уже не возвращался.

### 1.2.2 Развитие метода сухого электронно-лучевого травления резиста

Первые шаги в изучении метода микролитографии на основе радиационно-стимулированной термической деполимеризации резиста описываются в работе [3]. В ней приводятся результаты инициированной  $\gamma$ -излучением деполимеризации ПММА в виде нанометрового слоя, адсорбированного на поверхности пор силохрома. Несмотря на то, что в данной работе термическая деполимеризация не использовалась для формирования структуры в резисте, а исследовалась в общем, результаты работы позволили определить особенности потенциально возможного метода микроструктурирования на основе этого явления. Так, например, были получены оценки для времени диффузии мономера в слое ПММА после разрушения молекулы и средней длины кинетической цепи при деполи-

меризации, а также были сделаны выводы о масштабах протекания процессов передачи активного центра деполимеризации на мономер и полимер.

Впоследствии были проведены эксперименты по изучению термической деполимеризации ПММА, протекающей при его экспонировании электронным лучом, а также впервые были продемонстрированы двумерные и трехмерные структуры, полученные в этом процессе [1]. Такой метод формирования рельефа в резисте 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 (PMMA 950K A2 от компании «Allresist») толщиной  $L_0 = 80\text{-}85$  нм;
2. Полученные образцы помещали на специальный нагреватель, вводили в камеру электронного микроскопа Camscan S-4 или Zeiss Ultra-55, разогревали до нужной температуры и в вакууме порядка  $10^{-5}$  мбар подвергали экспонированию электронным лучом в режиме сканирования “в кадр” (вдоль серии параллельных линий) либо вдоль одиночной линии;
3. После экспонирования нагревательный элемент отключался, и резист остывал в камере электронного микроскопа в вакууме естественным образом;
4. Толщина слоя ПММА до и после процесса СЭЛТР, а также профиль получаемого рельефа определялись методом атомно-силовой микроскопии с использованием микроскопа Solver P47-SPM-MTD.

Начальная энергия электронного пучка, ток экспонирования и диаметр электронного пучка составляли примерно 20 кэВ, 1 нА и 600 нм соответственно для электронного микроскопа Camscan S-4 и 15 кэВ, 1.5 пА и 10 нм соответственно для электронного микроскопа Zeiss Ultra-55.

Одним из важных результатов работы стали кинетические кривые травления в методе СЭЛТР – зависимости нормализованной толщины слоя резиста  $L_{\text{norm}} = L/L_0$  от дозы экспонирования (рисунок 1.7). Было установлено, что дозы полуэтравления  $D_{0.5}$  (дозы, при которой толщина слоя ПММА уменьшается вдвое относительно начальной толщины) составляют приблизительно 2.5, 0.8 и 0.3 мкКл/см<sup>2</sup> для температур 125, 150 и 170 °С соответственно. Дозы полного

травления слоя резиста  $D_1$  для этих же температур составили приблизительно 20, 12 и 6.5 мкКл/см<sup>2</sup>. Таким образом, дозы  $D_1$  примерно в 10 раз (а дозы полуэтривания – в 100 раз) меньше доз, необходимых для формирования рельефа в ПММА методом обычной электронно-лучевой литографии (для которой  $D_1$  составляет порядка 100 мкКл/см<sup>2</sup>).

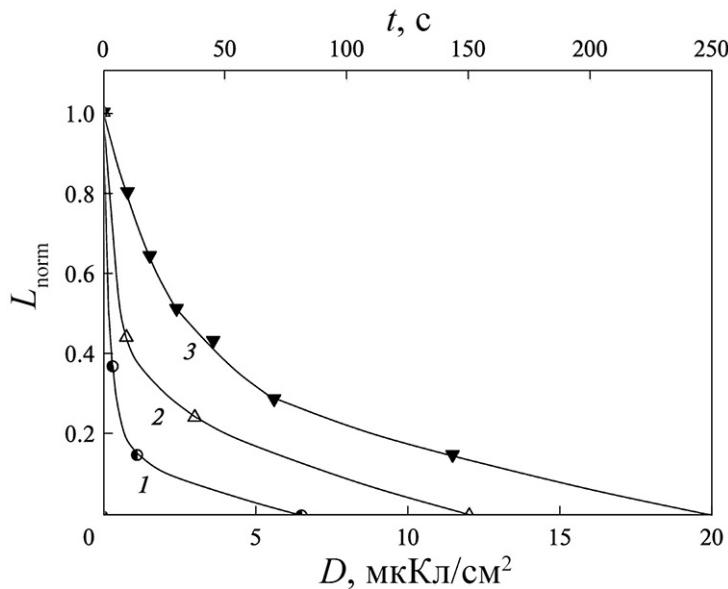


Рисунок 1.7 – Кинетические кривые травления ПММА в методе СЭЛТР, полученные для температур 125 (1), 150 (2) и 170 °C (3) [1].

Было выдвинуто предположение, что в проведенных опытах формирование рельефа обеспечивалось за счет объемной релаксации полимера, протекавшей достаточно быстро по сравнению с характерным временем всего эксперимента. Более того, считалось, что скорость травления была пропорциональна толщине слоя ПММА и уменьшалась в ходе процесса за счет уменьшения последней. Также предполагалось, что в проведенных опытах диффузия образующегося в слое резиста мономера протекала достаточно быстро для того, чтобы процессы диффузии не ограничивали скорость травления. Для обоснования этого предположения было введено понятие приведенной скорости травления  $W_{red}$ , равной отношению средней скорости травления в некоторой точке кинетической кривой ( $V_i$ ) к толщине слоя ПММА, соответствующей этой точке ( $L_i$ ):

$$W_{red} = V_i / L_i. \quad (1.1)$$

На рисунке 1.8 приведена зависимость  $W_{red}$  от нормализованной толщины слоя ПММА в ходе процесса СЭЛТР при 125 °C. Характер этой зависимости

показывает, что даже в начале процесса, когда толщина слоя максимальна, диффузия мономера из слоя резиста протекает достаточно быстро и не влияет на скорость травления. В самом деле, если бы диффузия мономера замедляла процесс травления, то  $W_{\text{red}}$  должна была бы возрастать, поскольку время диффузионного проскока молекул газа  $\tau_{\text{diff}}$  пропорционально квадрату толщины слоя  $l$ , через который происходит диффузия [3]:

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

где  $D$  – эффективный коэффициент диффузии газа.

Из рисунка 1.8 видно, что величина  $W_{\text{red}}$  остается постоянной вплоть до значений конверсии около 50%, после чего начинает уменьшаться. Наблюдаемое уменьшение  $W_{\text{red}}$  могло быть связано с уменьшением среднечисловой молекулярной массы ПММА и/или с возникновением в нем в ходе экспонирования дополнительных дефектов, ускоряющих обрыв кинетической цепи при деполимеризации.

Также в работе [1] были проведены первые опыты по формированию методом СЭЛТР трехмерных ступенчатых структур – на кремниевой пластине со слоем резиста, разогретыми до необходимой температуры, при неизменном положении пластины производили последовательно несколько экспонирований по последовательно сужающимся квадратным площадкам (рисунок 1.9). Соотношение линейных размеров площадей сканирования определяло ширину ступеней формирующихся на краю экспонируемой области. Дозы облучения при каждом экспонировании рассчитывались в соответствии с кинетической кривой травле-

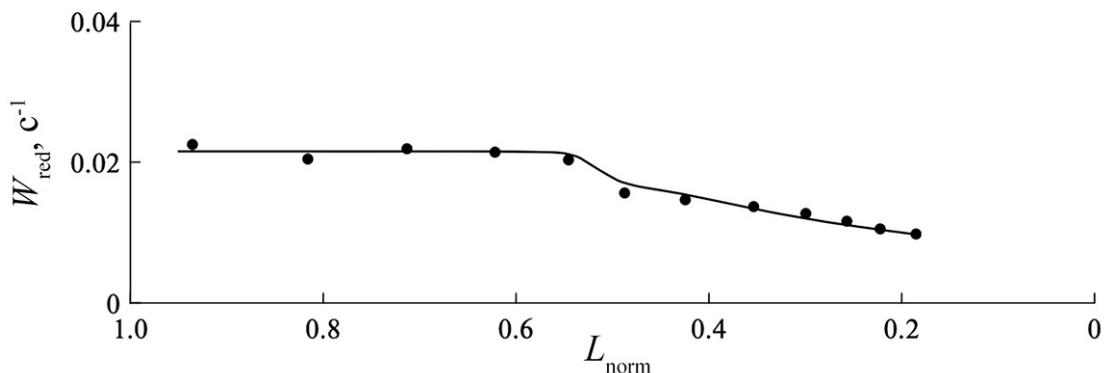


Рисунок 1.8 – Зависимость приведенной скорости травления  $W_{\text{red}}$  для ПММА в методе СЭЛТР при температуре 125 °C [1].

ния, при этом для каждого последующего экспонирования учитывалась доза, полученная экспонируемой областью ранее. 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. Было также отмечено низкое аспектное отношение получаемых структур – угол наклона стенок профиля относительно горизонтали составлял около  $3^\circ$ . Было предположено, что основными причинами этого явления являются специфическая форма кинетической кривой травления в методе СЭЛТР и пониженная вязкость ПММА в условиях процесса СЭЛТР, приводящая к растеканию рельефа.

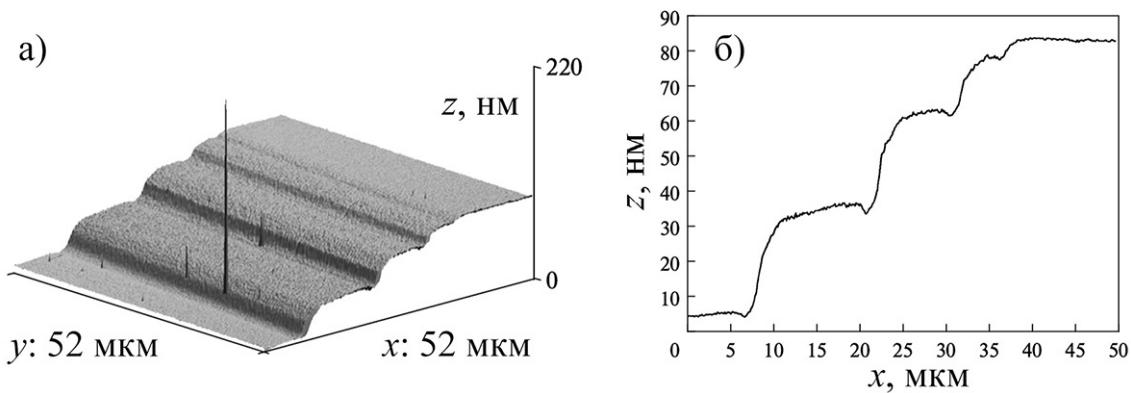


Рисунок 1.9 – Ступенчатые профили, полученные в слое ПММА методом СЭЛТР путем экспонирования по последовательно сужающимся квадратным площадкам при температуре 125 °C [1].

### 1.2.3 Текущая стадия разработки метода сухого электронно-лучевого травления резиста

Наиболее актуальные на сегодняшний день результаты экспериментальных исследований метода сухого электронно-лучевого травления резиста приведены в работах [2; 4]. 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 имеет форму, близкую к синусоидальной, что является аргументом в пользу

зу использования метода СЭЛТР для формирования различных дифракционных и голограмических оптических элементов [57]. При этом снова была отмечена высокая производительность метода – при температуре 160 °С полное травление в центре линии достигалось при дозе экспонирования менее 1 мкКл/см<sup>2</sup>. Также была продемонстрирована возможность переноса профиля, полученного методом СЭЛТР в ПММА, в вольфрам и кремний путем травления в реакторе индуктивно-связанной плазмы (рисунок 1.11).

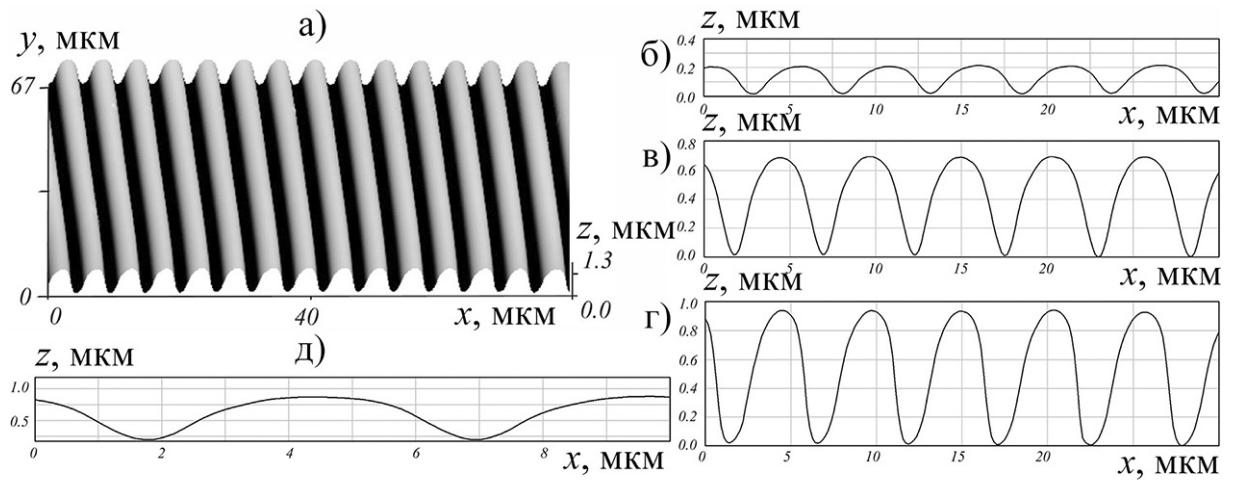


Рисунок 1.10 — Профили периодических структур, полученных методом СЭЛТР в слое ПММА толщиной 900 нм при экспонировании вдоль серии параллельных линий при температуре 160 °С: а) трехмерное изображение; б), в), г) профили, полученные при дозах экспонирования 0.05, 0.2 и 0.87 мкКл/см<sup>2</sup> соответственно, д) изображение профиля в) в масштабе 1:1 [2].

Для оценки величины латерального разрешения метода СЭЛТР были исследованы профили, полученные при экспонировании резиста остросфокусированным электронным пучком вдоль одиночных линий (рисунок 1.12). При использовании пучка с диаметром около 10 нм ширина одиночных линий на полувысоте составила примерно 300 нм, что было принято за предельное разрешение метода СЭЛТР.

Резюмируя вышеизложенное, можно выделить преимущества и недостатки метода СЭЛТР. К преимуществам данного метода относятся:

- высокая производительность, обеспечиваемая реакцией цепной термической деполимеризации резиста – характерные дозы, необходимые для формирования рельефа методом СЭЛТР в десятки раз меньше, чем характерные дозы при обычной электронно-лучевой литографии;

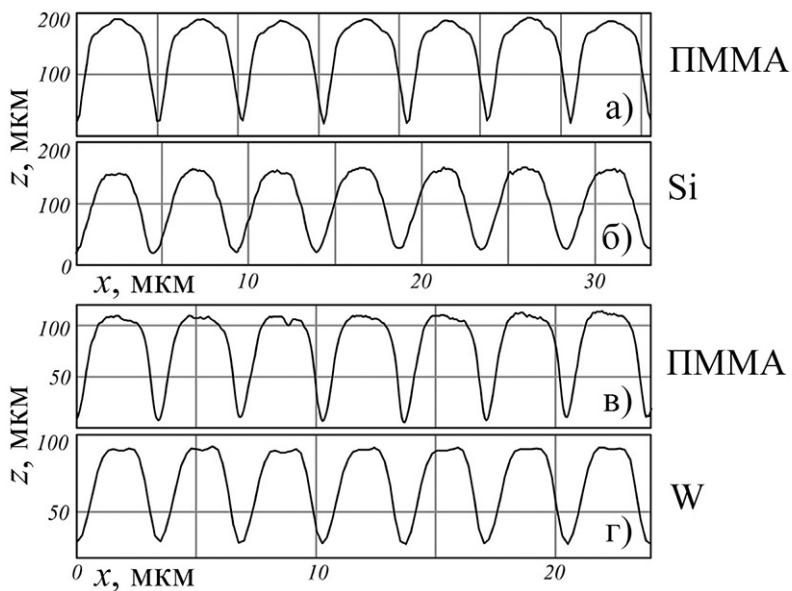


Рисунок 1.11 – Сечения профилей структур, полученных методом СЭЛТР в слое ПММА до (а, в) и после (б, г) переноса в кремний (Si) и вольфрам (W) [2].

- относительная простота метода – для формирования дву- и трехмерных структур в резисте требуется всего одна вакуумная стадия;
- возможность реализации в различных электронно-лучевых системах – метод СЭЛТР может быть реализован в растровых электронных микроскопах, электронных литографах и других электронно-лучевых системах с минимальными модификациями (обеспечение возможности нагрева образца и, при необходимости, установка ловушек для мономера);
- сглаженный профиль получаемых структур, обеспечиваемый процессами растекания.

При этом в настоящее время главными недостатками метода СЭЛТР являются низкое латеральное разрешение и низкое аспектное отношение получаемых структур. До настоящего времени при использовании электронно-лучевых систем с диаметром луча около 10 нм методом СЭЛТР удавалось получать канавки с минимальной шириной на полувысоте около 300 нм и максимальным углом наклона стенок около  $20^\circ$ . В силу одновременного протекания при СЭЛТР множества различных процессов точный механизм формирования конечного профиля линии не был понятен, что не позволяло выявить пути оптимизации данного метода. Экспериментальные исследования процесса СЭЛТР, проводившиеся до настоящего времени, ограничивались лишь изучением конечного профиля получаемых структур. Такой подход не позволял определить вклад отдельных

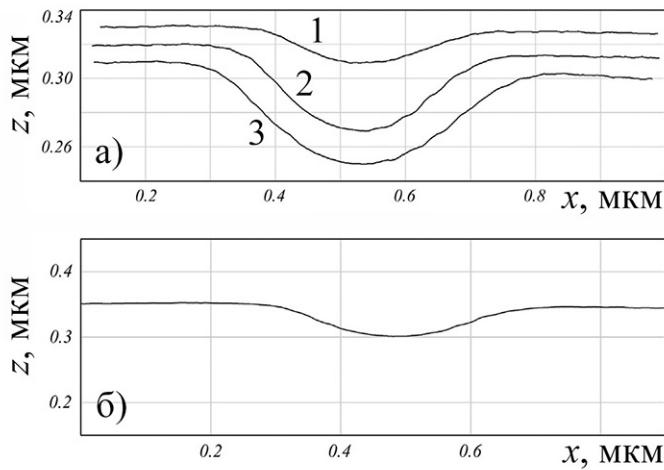


Рисунок 1.12 – а) Профили одиночных линий, полученных методом СЭЛТР в слое ПММА толщиной 80 нм при экспонировании острофокусированным электронным пучком (диаметр пучка составляет около 10 нм) при температуре 116 °С. Время экспонирования составляло 1, 4 и 16 с (профили 1, 2 и 3 соответственно); б) Изображение профиля 2 в масштабе 1:1 [2].

процессов в латеральное разрешение метода СЭЛТР, что существенно затрудняло его оптимизацию. В то же время, при наличии физической 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, влияющих на профиль линии в методе СЭЛТР, разработке их физических моделей на основе существующих подходов и дальнейшем объединении моделей отдельных процессов в модель процесса СЭЛТР в целом.

Подводя итоги главы, можно выделить два важных факта. Во-первых, исходя из преимуществ и недостатков основных существующих методов 3D микропи наноструктурирования, можно заключить, что в настоящее время отсутствует метод формирования структур произвольной формы, который являлся бы одновременно высокопроизводительным и относительно простым в реализации. Во-вторых, в качестве такого метода может рассматриваться сухое электроннолучевое травление резиста (СЭЛТР), однако, недостаточное понимание механизма формирования профиля линии в методе СЭЛТР существенно затрудняет его применение. Таким образом, целесообразным является построение физической модели метода СЭЛТР, что позволит определить возможности данного метода и оптимизировать его параметры для формирования необходимого профиля.

## Глава 2. Методы моделирования

В конце предыдущей главы был сделан вывод о целесообразности построения физической модели метода СЭЛТР для определения возможностей этого метода. При формировании линии в резисте методом СЭЛТР одновременно протекают различные процессы, основными из которых являются:

- Рассеяние электронного пучка в резисте и подложке;
- Электронно-стимулированные разрывы молекул резиста;
- Термическая деполимеризация резиста;
- Диффузия продуктов деполимеризации в слое резиста;
- Процессы растекания резиста.

Отдельно друг от друга эти процессы уже исследовались, и в данной главе приведены 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 этом, выбрав конкретные модели для процессов упругого и неупругого рассеяния, на основе этих моделей 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 взаимодействия высокоэнергетических электронов с ядрами атомов, частично экранированными их электронами. При этом изменяется направление движения электрона, а его энергия остается практически неизменной. Азимутальный угол рассеяния  $\phi$

распределен равномерно в промежутке ( $0^\circ$ ,  $360^\circ$ ), полярный угол рассеяния  $\theta$  распределен в промежутке ( $0^\circ$  до  $180^\circ$ ) со средним значением  $5^\circ$ - $10^\circ$ .

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

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

## Формула Резерфорда

Для определения дифференциального сечения упругого рассеяния электронов на атомах вещества можно воспользоваться формулой Резерфорда [58]:

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

где  $Z$  – зарядовое число атомов вещества,  $e$  – заряд электрона,  $E$  – энергия налетающего электрона,  $\beta$  – параметр экранирования. 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 (<1 кэВ) [58].

## Моттовские сечения

Более точные значения сечений упругого рассеяния (моттовские сечения) могут быть получены за счет решения уравнения Дирака для задачи рассеяния релятивистского электрона в центральном статическом поле атома-мишени [59]. В этом подходе дифференциальное сечение упругого рассеяния задается форму-

лой

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

где  $f(\theta)$  и  $g(\theta)$  – амплитуды рассеяния, соответствующие параллельному и антипараллельному направлению спина электрона относительно его направления движения соответственно и определяемые следующими 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,  $\delta_l^\pm$  – фазовые сдвиги сферических волн, рассчитываемые по формуле

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

где  $K^2 = W^2 - 1$ ,  $W$  – полная энергия электрона в единицах  $mc^2$ ,  $r$  – расстояние до рассеивающего центра в единицах  $h/2\pi mc$ . 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  $\phi_l^\pm$  – 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 их число может изменяться за счет взаимодействия налетающего электрона с оптическими модами колебаний решетки [60; 61]. 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 за счет генерации фононов становится целесообразен при энергиях электрона порядка 1 эВ [62].

Согласно существующим работам [60; 61], обратная длина свободного пробега при электрон-фононном рассеянии может быть выражена формулой

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

где  $E$  – энергия налетающего электрона,  $\hbar\omega$  – его потери энергии (порядка 0.01–0.1 эВ),  $\varepsilon_0$  – статическая диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_\infty$  – 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 [60; 61], 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 энергетическая зависимость обратной длины свободного пробега электрона при таком взаимодействии может быть описана экспоненциальной функцией [62]:

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

Параметры  $C$  и  $\gamma$  определяются косвенным методом (например, путем анализа различных распределений для вторичных электронов [63; 64]). При этом считается, что при генерации полярона налетающий электрон полностью останавливается ( $\hbar\omega = E$ ). Было установлено, что для ПММА параметры  $C$  и  $\gamma$  могут быть приняты равными  $0.1 \text{ нм}^{-1}$  и  $0.15 \text{ эВ}^{-1}$  соответственно [58]. 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 вычисления 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  $\theta$  задается выражением [63]

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

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

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

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

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 [65]:

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

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\rho$  – плотность вещества,  $Z$  – порядковый номер атомов вещества,  $e$  и  $E$  – заряд и энергия движущегося в веществе электрона соответственно. Средний потенциал ионизации  $J$  определяется экспериментально или вычисляется на основе порядкового номера атомов вещества [58]:

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

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  $E < J$  потери энергии, рассчитываемые по ней, становятся отрицательными. Существуют модификации формулы Бете, позволяющие использовать ее в области низких энергий, в которых потери энергии при  $E \rightarrow 0$  описываются степенной функцией [66]:

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

В таком виде формула Бете может быть использована, например, для оценки количества обратно отраженных и вторичных электронов, что дает правдоподобные результаты [67]. Однако, неограниченный рост потерь энергии при  $E \rightarrow 0$  противоречит эмпирическим данным, согласно которым при уменьшении энергии налетающего электрона его потери энергии достигают максимума при энергии в несколько сотен электронных вольт, затем стремятся к нулю [68].

## 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  $\frac{d\lambda_{\text{inel}}^{-1}}{d\hbar\omega}(E, \hbar\omega)$ , позволяющая определить обратную длину свободного пробега по формуле [58]

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

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

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

Потери энергии  $\hbar\omega$  при неупругом рассеянии также определяются на основе функции  $\frac{d\lambda_{\text{inel}}^{-1}}{d\hbar\omega}$  методом Монте-Карло [63].

Наиболее распространенный подход к определению дифференциальной обратной длины свободного пробега основан на использовании функции потерь энергии (Energy Loss Function, ELF) [58]:

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

Здесь  $\varepsilon(q, \omega)$  – комплексная диэлектрическая функция,  $q$  и  $\hbar\omega$  – передаваемые среде импульс и энергия соответственно. При известной функции потерь энергии дифференциальная обратная длина свободного пробега может быть найдена

по формуле

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

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 некоторых идеализированных случаях [69], 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 ( $k$ ) [70] (рисунок 2.1а):

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

Коэффициенты  $n$  и  $k$  табулированы для многих веществ в области низких энергий (примерно до 2 кэВ) [71], для более высоких энергий они могут быть определены из компонент атомных факторов рассеяния  $f = f_1 + if_2$  (для молекулярных веществ) [72]:

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

Здесь  $N$  – концентрация молекул, содержащих  $x_p$  атомов каждого вида,  $\lambda$  – длина волны фотона. Для атомарных веществ оптическая функция потерь энергии может быть найдена непосредственно по формуле

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

где  $n_c$  – концентрация оставных электронов,  $\sigma_{\text{phot}}$  – сечение фотоионизации [73]. 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  $q > 0$  учитывается за счет использования эмпирических функций  $L(x)$  и  $S(x)$ , что позволяет непосредственно рассчитать обратную длину свободного пробега [74]

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

а также потери энергии на единицу длины пути

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

### Аппроксимация функции потерь энергии суммой осцилляторов Друде

В данном подходе оптическая функция потерь энергии приближается суммой осцилляторов Друде [75] (рисунок 2.1б):

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

Параметры отдельных осцилляторов  $E_i$ ,  $\Gamma_i$  и  $A_i$  определяются путем аппроксимации оптической функции потерь энергии [70], а продолжение оптической функции потерь энергии в область осуществляется за счет использования квадратичного закон дисперсии:

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

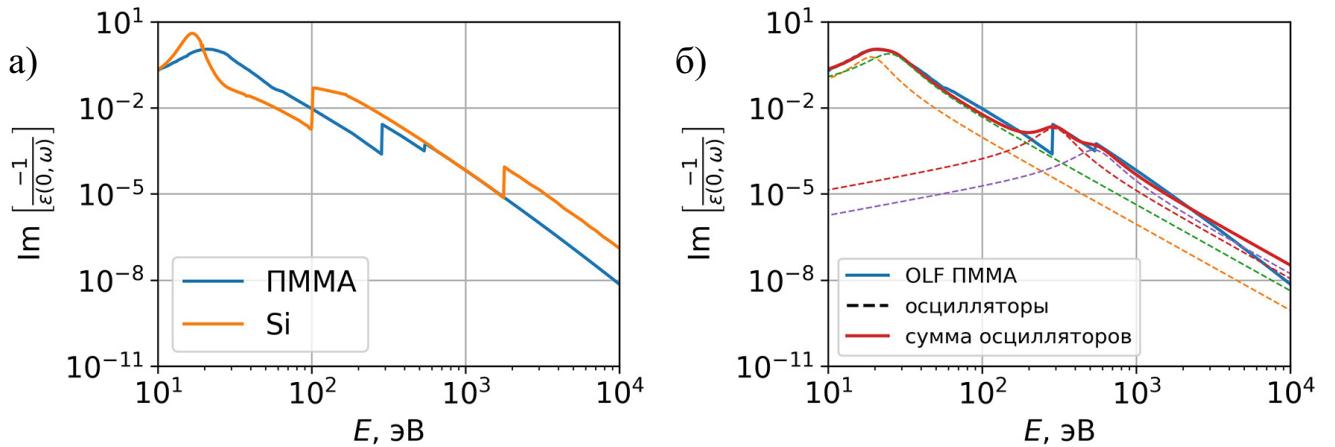


Рисунок 2.1 – а) Оптическая функция потерь энергии, рассчитанная для ПММА и Si [69; 71]; б) оптическая функция потерь энергии ПММА, приближенная суммой осцилляторов Друде [70].

что в дальнейшем позволяет получить 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 определению функции потерь энергии для органических полимеров является подход на основе модели Мермина [76]. 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  $\gamma$  – постоянная затухания,  $\varepsilon_L(q, \omega)$  – диэлектрическая функция Линдхарда [77]:

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

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 случае, функция потерь энергии вещества описывается суммой функций потерь энергии, соответствующих отдельным осцилляторам, и ее вычисление производится в два этапа. Сначала оптическая функция потерь энергии вещества аппроксимируется 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  $A_i$ ,  $\omega_i$  и  $\gamma_i$  отдельных осцилляторов [78]. Параметр  $\omega_i$  определяет частоту каждого из осцилляторов, что позволяет определить значение параметра  $v_F$ , входящего в величины  $u$ ,  $z$  и  $\chi$ , используемые в диэлектрической функции Линдхарда:

$$\omega_i = \sqrt{\frac{4\pi n_i e^2}{m}} \Rightarrow n_i = \frac{\omega_i^2 m}{4\pi e^2},$$

$$v_{F_i} = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n_i)^{1/3}, \quad (2.35)$$

где  $n_i$  – концентрация электронов, соответствующая осциллятору с индексом  $i$ ,  $m$  – масса электрона. Далее на основе параметров  $A_i$ ,  $\omega_i$  и  $\gamma_i$  определяется функция потерь энергии:

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

что позволяет вычислить дифференциальную обратную длину свободного пробега.

### 2.1.4 Моделирование 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 рассеяния электронного пучка в планарных структурах, состоящих из небольшого количества слоев [79; 80]. Для задач с более сложной геометрией необходимо введение дополнительных граничных условий, что значительно усложняет расчет.

#### Определение распределения электронов по глубине

В большинстве случаев для упрощения расчетов, рассматривается точечный (в плоскости  $XY$ ) 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,  $\cos \theta_v$  – угол между скоростью электрона и осью  $z$ . В этом случае уравнение Больцмана принимает вид [81]:

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

где  $\frac{dE}{ds}$  – потери энергии на единицу длины пути,  $\Lambda$  – 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  $\gamma$ :

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

Уравнение 2.37 может быть решено в диффузионном приближении [82], применимом в диапазоне энергий, характерных для электронно-лучевой литографии. Для этого функция распределения электронов раскладывается в ряд по полино-

мам 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 дифференциальной разностной 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 коэффициентах  $C_n$  с  $n > 1$ , соответствующих турбулентному движению. При этом уравнение 2.40 принимает вид уравнения 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 [83], и при этом отдельно учитывается вклад от электронов, рассеянных на малые углы (индекс “f”), обратно рассеянных электронов (индексы “bd” и “bs”) и вторичных электронов (индекс “s”) [84]:

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

Здесь выражения вида  $\rho(r | z, E)$  означают плотность вероятности при известных значениях  $z$  и  $E$ . Слагаемое  $\rho_f(r | z, E)$  описывает продольное уширение пучка за счет небольшого 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  $\lambda_1$  определяется из соотношения 2.41.

Обратное рассеяние электронов происходит за счет рассеяния на большие углы вблизи границы резиста с подложкой ( $\rho_{bs}$ ), либо за счет диффузии электронов в структуре ( $\rho_{bd}$ ):

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

где  $\beta$  – параметр экранирования в формуле Резерфорда для дифференциального сечения упругого рассеяния,  $\Lambda$  – длина свободного пробега при упругом рассеянии,  $a(E)$  – коэффициент диффузии в уравнении 2.43,  $E(z)$ ,  $E(z')$

– средние энергии электрона, получаемые за счет интегрирования функции  $E f(z, E, \cos \theta_v)$ . Параметр  $z_d$  выражает максимальную глубину проникновения электронов, рассеивающихся на большие углы вблизи границы резиста с подложкой, и его значение подбирается на основе 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 результатов моделирования методом Монте-Карло. Например, для слоя полиметилметакрилата (ПММА) толщиной 0.5 мкм на кремниевой подложке используются следующие значения этих параметров:  $z_d = 0.83$  мкм,  $z_{\max} = 8.5$  мкм,  $A = 0.19$ .

Уширение пучка за счет генерации вторичных электронов описывается функцией плотности вероятности для вторичных электронов:

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

Здесь  $E_0$  – начальная энергия электронов,  $p_{\text{inel}}$  – вероятность неупругого рассеяния с генерацией вторичного электрона, определяемая на основе сечений упругого и неупругого рассеяния ( $\sigma_{\text{el}}(E)$  и  $\sigma_{\text{inel}}(E)$ , соответственно):

$$p_{\text{inel}}(E) = \frac{\sigma_{\text{inel}}}{\sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{inel}}}. \quad (2.50)$$

Функция  $\Phi(E, E')$  представляет собою дифференциальное сечение неупругого рассеяния, нормированное на полное сечение неупругого рассеяния,  $S(E)$  – максимальная глубина проникновения электронов, выражаемая 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 в этом случае является распределение энергии, выделившейся в резисте при экспонировании. Плотность выделившейся энергии в пересчете на один первичный электрон мо-

жет быть получена за счет интегрирования произведения плотности вероятности и функции потерь энергии [84].

### 2.1.5 Моделирование методом Монте-Карло

В отличие от моделирования на основе кинетической теории транспорта, при моделировании методом Монте-Карло траектория каждого первичного или вторичного электрона рассчитывается отдельно. Параметры траектории и потери энергии электрона определяются на основе дифференциальных сечений процессов упругого и неупругого рассеяния с использованием случайных чисел, равномерно распределенных на промежутке [0, 1). Данный метод требует больших вычислительных мощностей, чем вышеописанный метод моделирования на основе кинетической теории транспорта, 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, моделирование рассеяния электронного пучка в веществе методом Монте-Карло позволяет воспроизвести стохастический характер процессов рассеяния.

#### Определение длины пробега электрона

Полные сечения процессов упругого и неупругого рассеяния электронов в веществе вычисляются путем интегрирования дифференциальных сечений соответствующих процессов:

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

где индекс “el/inel” обозначает 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  $\theta$ , для неупругого – энергия  $\Delta E$ , передаваемая налетающим электроном среде. Интегрирование в формуле 2.52 производится по области всех возможных значений  $q$ . Далее длина

свободного пробега электрона в веществе определяется по формуле

$$\lambda^{-1}(E) = \lambda_{\text{el}}^{-1}(E) + \lambda_{\text{inel}}^{-1}(E), \quad (2.53)$$

где

$$\lambda_{\text{el}/\text{inel}}(E) = (n\sigma_{\text{el}/\text{inel}}(E))^{-1}, \quad (2.54)$$

$n$  – концентрация рассеивающих центров в веществе.

Вероятность того, что на промежутке пути длиной  $s$  не произойдет рассеяния, равна [85]

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

Длина пробега электрона может быть определена по формуле

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

где  $\xi_1$  случайное число из промежутка  $[0, 1]$ . Если пробег электрона начинается и заканчивается в слоях, состоящих из разного вещества (например, моделирование производится 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 интегрирования в формуле [86]

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

где  $k \leq m$ .

### Определение типа взаимодействия

Далее на основе вероятностей упругого и неупругого рассеяния

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

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

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

где  $\xi_2$  – новое случайное число из промежутка  $[0, 1]$ .

### Определение нового направления электрона и потеря энергии

В случае упругого рассеяния определяется новое направление рассеянного электрона, для чего используются случайные числа  $\xi_3$  и  $\xi_4$ . Азимутальный угол рассеяния  $\varphi$  считается равномерно распределенным на промежутке  $[0, 2\pi)$  и определяется выражением

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

Полярный угол рассеяния  $\theta$  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  $\varphi_n$  и  $\theta_n$  новое направление движения электрона  $\mathbf{x}_n$  задается ортом вдоль начального направлением движения электрона  $\mathbf{x}_0$  и комбинацией матриц поворота [87]:

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

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

При этом используются начальные значения  $O_{-1} = E$  (единичная матрица) и  $\varphi_0 = \theta_0 = 0$ .

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

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  $\Delta E$  определяются на основе случайного числа  $\xi_5$ :

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

где дифференциальные сечения неупругого рассеяния  $\frac{d\sigma}{d\Delta E}$  вычисляются по формуле Гризинского или из диэлектрической функции, а значения  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  принимаются равными 0 и  $E/2$  соответственно [58]. Пример траектории электрона в веществе, промоделированной методом Монте-Карло, приведен на рисунке 2.2.

## 2.2 Моделирование электронно-стимулированных разрывов полимерных молекул

Количественной характеристикой процесса электронно-стимулированной деградации полимерного резиста является радиационно-химический выход разрывов  $G_s$ , определяемый как число разрывов полимерных молекул, происходящих при выделении в слое резиста энергии 100 эВ. Экспериментально  $G_s$  определяется на основе значений среднечисловой молекулярной массы резиста 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 на основе выражения [88]

$$M_f = \frac{M_n}{1 + \frac{G_s E}{100 \rho N_A}}, \quad (2.66)$$

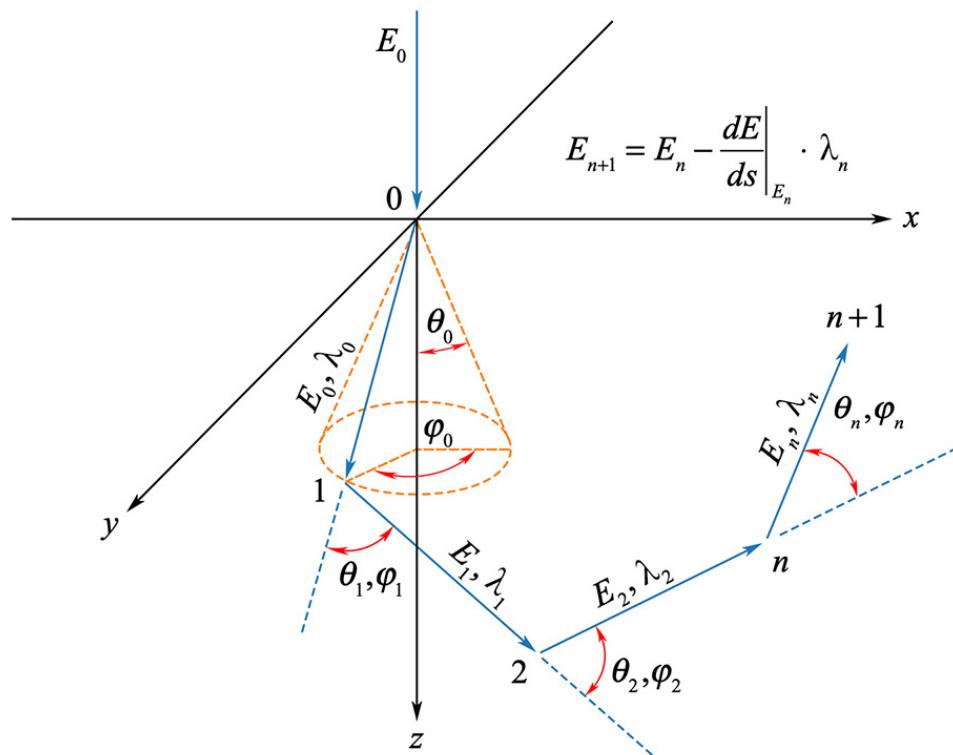


Рисунок 2.2 — Схематическое изображение траектории электрона в веществе, получаемой при моделировании методом Монте-Карло в случае использования модели непрерывных потерь энергии.

где  $E$  — энергия, выделившаяся в слое резиста,  $\rho$  — плотность резиста,  $N_A$  — число Авогадро.

Исходя из результатов различных экспериментов по измерению  $G_s$ , его значение для ПММА при экспонировании электронным лучом при комнатной температуре считается равным 1.8 [89]. Также было установлено, что при экспонировании гамма-излучением и электронным лучом при различных температурах ( $T$ ) зависимость  $\ln G_s(1/T)$  близка к линейной (рисунок 2.3).

Считается, что электронно-стимулированные разрывы молекул ПММА происходят в результате взаимодействия налетающего электрона с валентными электронами атомов углерода, образующими C—C связь в главной цепи молекулы [79].

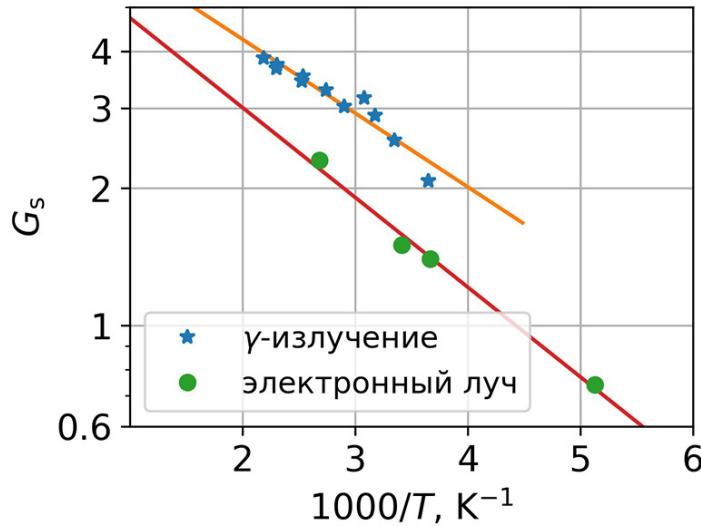


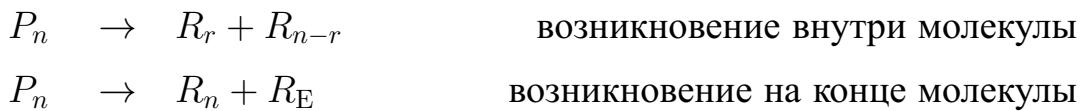
Рисунок 2.3 – Значения  $G_s$  для ПММА при экспонировании гамма-излучением и электронным лучом, полученные при различных температурах [89].

Сплошная линия отображает аппроксимацию экспериментальных значений  $\ln(G_s)$  функцией вида  $\alpha \cdot 1/T$ .

### 2.3 Моделирование термической деполимеризации полимеров

Термическая деполимеризация полимеров включает в себя процессы возникновения активного центра деполимеризации, его распространения вдоль полимерной молекулы и последующего затухания или переноса на новую молекулу [90]. Кинетические схемы этих процессов могут быть представлены в следующем виде ( $P_n$  и  $R_n$  – число стабильных и радикализованных полимерных молекул степени полимеризации  $n$  соответственно,  $R_E$  – 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 скорости изменения числа стабильных и радикализованных полимерных молекул за счет каждого из процессов:

### Скорость изменения числа стабильных полимерных молекул

уменьшение  $P_n$  за счет разрывов внутри молекулы:

$$k_S(n-1)P_n$$

уменьшение  $P_n$  за счет разрывов на концах молекулы:

$$k_E P_n$$

уменьшение  $P_n$  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:

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

$$(R - \text{полное число радикалов: } R = \sum_{i=1}^{\infty} R_i)$$

### Скорость изменения числа радикализованных полимерных молекул

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 состояние полимера системой дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ \frac{dP_n}{dt} = -(n-1) (k_S + k_I R/V) P_n - k_E P_n + k_I R/V \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j + k_I R_n \frac{d_0}{m_0} + k_T \alpha_n, \\ \dots \\ \frac{dR_n}{dt} = (2k_S + k_I R/V) \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j + k_E P_n - \left( \frac{k_I d_0}{m_0} + k_P + k_T \beta \right) R_n + k_P R_{n+1}, \\ \dots \\ \frac{dR_1}{dt} = (2k_S + k_I R/V) \frac{W}{xm_0} + \frac{k_E}{m_0} \frac{W}{x} - \left( \frac{k_I d_0}{m_0} + k_T \beta \right) R_1 + k_P R_2, \end{array} \right. \quad (2.67)$$

где  $m_0$  – масса мономера,  $x$  – среднечисловая степень полимеризации молекул полимера.

В исходном виде система 2.67 включает в себя  $2N$  уравнений ( $N$  – максимальная степень полимеризации молекул полимера), и ее решение представляет собой трудоемкую задачу – не в последнюю очередь за счет наличия слагаемых, описывающих эффект переноса активного центра деполимеризации. Явление переноса активного центра является важной частью процесса полимеризации (в этом случае происходит перенос центра полимеризации) [91], однако его про-

текание в процессе деполимеризации до сих пор находится под вопросом [42]. Исключение из системы 2.67 слагаемых, отвечающих за перенос активного центра деполимеризации, а также предположение о постоянной концентрации радикализованных молекул существенно упрощают систему [92]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ dP_n/dt = -(n-1)k_S P_n + k_R R_n \bar{R}, \\ \dots \\ dR_n/dt = 2k_S \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j + k_P (R_{n+1} - R_n) - k_T \bar{R} R_n = 0 \quad (n \geq 2), \\ \dots \\ dR_1/dt = 2k_S (W/xm_0) + k_P R_2 - k_T \bar{R} R_1 = 0, \end{array} \right. \quad (2.68)$$

где  $\bar{R} = R/V$ . Здесь и далее учитывается только механизм возникновения центров деполимеризации за счет разрывов в произвольной точке внутри полимерной молекулы (без учета разрывов на концах молекулы). Дальнейшее суммирование по всем степеням полимеризации приводит систему 2.68 к системе уравнений вида [92]

$$\frac{dM_i}{dt} = k_S \left( \frac{2}{i+1} - 1 \right) M_{i+1} + \frac{dM_0}{dt} - k_S M_1 - \frac{i}{\gamma} \left( k_S M_i + \frac{dM_{i-1}}{dt} \right) \quad (i \geq 1), \quad (2.69)$$

где  $1/\gamma = k_P/(k_T \bar{R})$  – средняя длина кинетической цепи при деполимеризации (среднее число свободных мономеров, образующихся вследствие возникновения одного активного центра деполимеризации),  $M_i$  – момент  $i$ -го порядка молекулярно-массового распределения полимера:

$$M_i = \sum_{n=2}^{\infty} n^i P_n. \quad (2.70)$$

В качестве функции распределения молекулярной массы полимера может использоваться функция распределения Шульца-Цимма [92; 93], корректно описывающее полимеры, полученные методом радикальной полимеризации [94]:

$$P_n = C_0 n^z \exp(-n/y). \quad (2.71)$$

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

$$M_w/M_n = (z + 2)/(z + 1), \quad (2.72)$$

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

$$x = y(z + 1), \quad (2.73)$$

где  $x$  – среднечисловая степень полимеризации молекул полимера. При этом моменты высших порядков молекулярно-массового распределения полимера могут быть выражены через параметры  $y$  и  $z$  и момент первого порядка  $M_1$ :

$$M_i = M_1 \prod_{n=2}^i (z + n) y^{i-1}. \quad (2.74)$$

Для решения системы 2.69 удобно ввести следующие безразмерные переменные:

$$\begin{aligned} \tau &= y_0 k_S t \\ \tilde{M}_1 &= M_1 / M_{1_0} \\ \tilde{y} &= y/y_0 \\ \tilde{\gamma} &= \gamma y_0 \\ \tilde{x} &= x/x_0 = [y(z + 1)/y_0 (z_0 + 1)], \end{aligned} \quad (2.75)$$

которые в дальнейшем будут использоваться в уравнениях вида 2.69 для  $i$ , равного 1, 2 и 3 (величины с нижним индексом “0” соответствуют начальному состоянию полимера). В конечном счете система из этих трех уравнений принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{M}_1'}{\tilde{M}_1} &= \left[ \frac{1}{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}}{d\tau} + \frac{1}{(z + 1)} \frac{dz}{d\tau} - \tilde{y}(z + 1) \right] / [1 + \tilde{\gamma}\tilde{y}(z + 1)], \\ \tilde{y}' &= (BF - CE)/(AE - DB), \\ z' &= (CD - AF)/(AE - DB), \end{aligned} \quad (2.76)$$

где

$$\begin{aligned}
 A &= -\left[ \frac{1}{\tilde{y}[1 + \tilde{\gamma}\tilde{y}(z+1)]} + \frac{(z+2)\tilde{\gamma}}{(z+2)\tilde{\gamma}\tilde{y}+2} \right], \\
 B &= -\left[ \frac{1}{(z+1)[1 + \tilde{\gamma}\tilde{y}(z+1)]} + \frac{\tilde{\gamma}\tilde{y}}{(z+2)\tilde{\gamma}\tilde{y}+2} \right], \\
 C &= \left[ \frac{\tilde{y}(z+1)}{\tilde{\gamma}\tilde{y}(z+1)+1} - \frac{\frac{1}{3}(z+2)(z+3)\tilde{\gamma}\tilde{y}^2+2(z+2)\tilde{y}}{(z+2)\tilde{\gamma}\tilde{y}+2} \right], \\
 D &= \left[ \frac{(z+2)\tilde{\gamma}}{(z+2)\tilde{\gamma}\tilde{y}+2} - \frac{2(z+2)(z+3)\tilde{\gamma}\tilde{y}+3(z+2)}{(z+2)(z+3)\tilde{\gamma}\tilde{y}^2+3(z+2)\tilde{y}} \right], \\
 E &= \left[ \frac{\tilde{\gamma}\tilde{y}}{(z+2)\tilde{\gamma}\tilde{y}+2} - \frac{\tilde{\gamma}\tilde{y}(2z+5)+3}{(z+2)(z+3)\tilde{\gamma}\tilde{y}+3(z+2)} \right], \\
 F &= \left[ \frac{\frac{1}{3}(z+2)(z+3)\tilde{\gamma}\tilde{y}^2+2(z+2)\tilde{y}}{(z+2)\tilde{\gamma}\tilde{y}+2} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\frac{1}{2}(z+2)(z+3)(z+4)(\tilde{\gamma}\tilde{y}^2+3(z+2)(z+3)\tilde{y})}{(z+2)(z+3)\tilde{\gamma}\tilde{y}+3(z+2)} \right].
 \end{aligned} \tag{2.77}$$

Производные в левой части системы 2.76 берутся по переменной  $\tau$ , а сама система решается с использованием численных методов.

## 2.4 Моделирование диффузии мономера в слое полимера

Ключевая величина, описывающая в процесс диффузии произвольной примеси в слое вещества – коэффициент диффузии. В данном разделе будут рассмотрены два подхода к определению коэффициента диффузии мономера (метилметакрилат, MMA) в слое ПММА. Первый из них основан на использовании теории свободного объема, которая позволяет непосредственно определить коэффициент диффузии на основе различных параметров вещества. Второй подход основан на косвенном определении коэффициента диффузии за счет моделирования процесса выхода мономера из слоя ПММА и сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными.

### 2.4.1 Теория свободного объема

Точный расчет коэффициента диффузии частиц примеси в слое полимера возможен на основе теории свободного объема [95; 96]:

$$\ln D = \ln \bar{D}_0 - \frac{E^*}{RT} - \left\{ \frac{(1 - \omega_2) \hat{V}_1^* + \xi \omega_2 \hat{V}_2^*}{\hat{V}_{FH}/\gamma} \right\}. \quad (2.78)$$

Здесь  $E^*$  – энергия, необходимая для преодоления сил притяжения в пересчете на 1 моль примеси,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $\bar{D}_0$ ,  $\xi$  и  $\gamma$  – параметры,  $\hat{V}_1^*$  и  $\hat{V}_2^*$  – удельные объемы полимера и примеси, соответственно,  $\hat{V}_{FH}$  – средний свободный объем полостей в смеси полимера и примеси,  $\omega_2$  – массовая доля полимера в смеси. Величина  $\hat{V}_{FH}/\gamma$  определяется выражением

$$\hat{V}_{FH}/\gamma = (1 - \omega_2) \left( \frac{K_{11}}{\gamma_1} \right) (K_{21} + T - T_{g1}) + \omega_2 \hat{V}_{FH2}/\gamma_2, \quad (2.79)$$

где  $(K_{11}/\gamma_1)$  и  $(K_{21} - T_{g1})$  – параметры примеси, величина  $\hat{V}_{FH2}/\gamma_2$  описывает вклад полимерной матрицы в средний свободный объем полостей. Эта величина зависит от того, выше или ниже температуры стеклования полимера ( $T_{g2}$ ) находится температура системы:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{FH2} &= \hat{V}_2^0(T_{g2}) [f_{H2}^G + \alpha_2(T - T_{g2})], & T \geq T_{g2} \\ \hat{V}_{FH2} &= \hat{V}_2^0(T_{g2}) [f_{H2}^G + (\alpha_2 - \alpha_{c2})(T - T_{g2})], & T < T_{g2} \end{aligned} \quad (2.80)$$

В этом выражении  $\hat{V}_2^0(T_{g2})$  – удельный объем полимера при температуре  $T_{g2}$ ,  $\alpha_2$  – коэффициент температурного расширения полимера в состоянии равновесия,  $f_{H2}^G$  – доля объема полостей в полимере при температуре  $T_{g2}$ :

$$f_{H2}^G = \alpha_2 K_{22}, \quad (2.81)$$

$$\alpha_{c2} = \frac{1}{T_{g2}} \ln \left( \frac{\hat{V}_2^0(T_{g2}) (1 - f_{H2}^G)}{\hat{V}_2^0(0)} \right), \quad (2.82)$$

$$\gamma_2 = \frac{\hat{V}_2^0(T_{g2}) \alpha_2}{(K_{12}/\gamma_2)}, \quad (2.83)$$

$$\hat{V}_1^* = \hat{V}_1^0(0); \quad \hat{V}_2^* = \hat{V}_2^0(0), \quad (2.84)$$

где  $K_{22}$  и  $(K_{12}/\gamma_2)$  – параметры модели свободного объема,  $\hat{V}_1^0(0)$  и  $\hat{V}_2^0(0)$  – удельные объемы примеси и полимера в состоянии равновесия при  $T = 0$  К. Параметры модели свободного объема для диффузии MMA в слое ПММА приведены в таблице 1 [97].

Таблица 1 — Параметры модели свободного объема для диффузии MMA в ПММА [97].

Параметр	Значение
$\hat{V}_1^0(0)$ , см <sup>-1</sup>	0.871
$\tilde{V}_1^0(0)$ , см <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup>	86.9
$\hat{V}_2^0(0)$ , см <sup>3</sup> г <sup>-1</sup>	0.762
$\tilde{V}_2^*$ , см <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup>	135
$f_{H2}^G$	0.00456
$K_{22}$ , К	80
$(K_{12}/\gamma_2)$ , см <sup>3</sup> г <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$1.28 \cdot 10^{-4}$
$\gamma_2$	3.88
$\alpha_{c2}$ , К <sup>-1</sup>	$2.37 \cdot 10^{-4}$
$\xi_L$	0.64
$\xi$	0.58
$E^*$ , Дж моль <sup>-1</sup>	0.58
$\bar{D}_0$ , см <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	$1.27 \cdot 10^{-3}$
$(K_{11}/\gamma_1)$ , см <sup>3</sup> г <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$6.91 \cdot 10^{-4}$
$(K_{21} - T_{g1})$ , К	72.26
$\hat{V}_2^0(T_{g2})$ , см <sup>3</sup> г <sup>-1</sup>	0.8754
$\tilde{V}_c$ , см <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup>	311

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 [98] было выведено универ-

сальное выражение для коэффициента диффузии малой примеси в полимере:

$$\log D(w_p, \Delta T) = C_1 - w_p C_2 + \Delta T C_3 + w_p \Delta T C_4, \quad (2.85)$$

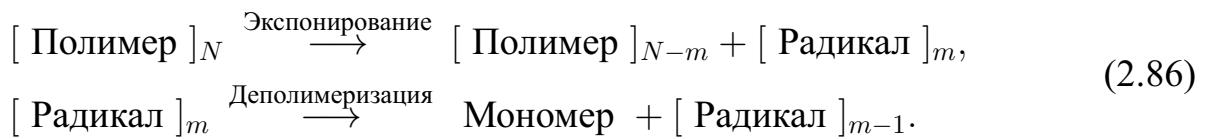
значения параметров  $C_1, C_2, C_3$  и  $C_4$  которого для различных значений массовой доли полимера  $w_p$  приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения параметров функции 2.85 [98].

Область $w_p$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$
$0 \leq w_p \leq 0.795$	24.428	1.842	0	$8.12 \cdot 10^{-3}$
$0.795 \leq w_p \leq 0.927$	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

#### 2.4.2 Модель выхода мономера из слоя полимера

В работе [56] проводилось исследование процесса выхода мономера из слоя ПММА при его экспонировании ионным лучом при температурах 135–185 °С. В модели процесса ионно-стимулированной деполимеризации ПММА учитывались процессы инициирования и роста кинетической цепи:



Концентрация активных центров деполимеризации ( $c_I$ ) описывалась уравнением

$$\frac{\partial c_I}{\partial t} = K_I f(t) - K_P c_I, \quad (2.87)$$

где  $K_I$  и  $K_P$  – константы скоростей инициирования и роста кинетической цепи соответственно, а функция  $f(t)$  описывает режим работы ионного луча:

$$f(t) = 1 - H(t - t_0), \quad (2.88)$$

где  $H(t)$  – функция Хевисайда,  $t_0$  – время работы ионного луча. Скорость образования мономера считалась одинаковой по всему объему слоя ПММА, что позволило описать процесс выхода мономера одномерным уравнением диффузии:

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c_M}{\partial z^2} \right) + \beta K_P c_I, \quad (2.89)$$

где  $c_M$  – концентрация мономера,  $D$  – коэффициент диффузии мономера в слое ПММА, считающийся постоянным по всему объему слоя,  $\beta$  – среднее число свободных мономеров, образующихся в результате появления одного активного центра деполимеризации. Уравнение 2.89 дополнялось начальными и граничными условиями, описывающими беспрепятственный переход мономера через границу ПММА/вакуум, отражение мономера от подложки и его отсутствие в слое ПММА до и по истечении большого времени после экспонирования:

$$\begin{aligned} c_M|_{z=z_0} &= 0, \\ \frac{\partial c_M}{\partial z} \Big|_{z=0} &= 0, \\ c_M|_{t=0} &= 0, \\ \lim_{t \rightarrow \infty} c_M &= 0, \\ \lim_{t \rightarrow \infty} c_I &= 0, \end{aligned} \quad (2.90)$$

где  $z = 0$  и  $z = z_0$  – границы слоя ПММА. Решение уравнения 2.89 с граничными и начальными условиями 2.90 позволило рассчитать поток мономера через границу полимер/вакуум во время экспонирования ( $t < t_0$ ):

$$\begin{aligned} J_+(t) = A\beta K_I z_0 &\left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \frac{1}{(1-\alpha_n/K_P)} \times \right. \\ &\times \left. \left( \exp(-\alpha_n t) - \frac{\alpha_n}{K_P} \exp(-K_P t) \right) \right], \end{aligned} \quad (2.91)$$

и после экспонирования ( $t > t_0$ ):

$$\begin{aligned} J_-(t) = A\beta K_I z_0 &\left[ \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \frac{1}{(1-\alpha_n/K_P)} \times \right. \\ &\times \left. \left( \exp(-\alpha_n t)(\exp(\alpha_n t_0) - 1) - \frac{\alpha_n}{K_P} \exp(-K_P t)(\exp(K_P t_0) - 1) \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.92)$$

Параметры модели  $K_I$ ,  $K_P$  и  $\beta$  были подобраны таким образом, чтобы промоделированная зависимость потока мономера от времени согласовывалась с экспериментальной, что позволило определить коэффициент диффузии MMA в ПММА при температурах эксперимента (таблица 3).

Таблица 3 – Константы скоростей инициирования и роста кинетической цепи при ионно-стимулированной термической деполимеризации ПММА и коэффициенты диффузии MMA в ПММА, полученные в работе [56] для различных температур.

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

Среднечисловая молекулярная масса ПММА, использовавшегося в проводимых экспериментах составляла около 30000, и для образцов ПММА с другой среднечисловой молекулярной массой коэффициенты диффузии могут отличаться. Для учета зависимости коэффициента диффузии мономера в слое полимера от среднечисловой молекулярной массы полимера может быть использовано эмпирическое соотношение, полученное в работе [99] для полистирола:

$$\lg D = \lg D_\infty + k/M_n, \quad (2.93)$$

где  $D_\infty$  – коэффициент диффузии, соответствующий условно бесконечной среднечисловой молекулярной массе полимера ( $M_n$ ), значение параметра  $k$  составляет  $(1.06 \pm 0.46) \cdot 10^4$ .

## 2.5 Моделирование растекания резиста

### 2.5.1 Аналитический подход

Растекание резиста может быть промоделировано аналитически на основе подхода, использовавшегося в работах [100; 101] для моделирования растекания периодических структур, полученных в слое резиста методом наноимпринтной литографии. В основе этого подхода лежит Фурье-преобразование профиля структуры  $h(t)$ :

$$\begin{aligned} h(x, t) &= h_0 + \tilde{h}(x, t), \\ \tilde{h}(x, t) &= \sum_{-\infty}^{+\infty} a_n(t) \exp\left(in\frac{2\pi}{\lambda}x\right), \end{aligned} \quad (2.94)$$

и дальнейшее решение уравнения Навье-Стокса для пространственных гармоник профиля ( $h_0$  – средняя высота профиля,  $\lambda$  – пространственный период профиля). Уравнение Навье-Стокса при отсутствия проскальзывания и с учетом расклинивающего и капиллярного давления может быть представлено в следующем виде:

$$\partial_t \tilde{h} - \frac{A}{6\pi\eta h_0} \partial_x^2 \tilde{h} + \frac{\gamma h_0^3}{3\eta} \partial_x^4 \tilde{h} = 0, \quad (2.95)$$

где  $A$  – постоянная Гамакера,  $\gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения резиста,  $\eta$  – вязкость резиста. Решение уравнения 2.95 приводит к выражению для времени затухания  $n$ -й гармоники профиля ( $\tau_n$ ):

$$\frac{1}{\tau_n} = \left(n\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{A}{6\pi h_0 \eta} + \left(n\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{\gamma h_0^3}{3\eta}. \quad (2.96)$$

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

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

Результирующий профиль в момент времени  $t$  определяется суммой гармоник (рисунок 2.4):

$$\tilde{h}(x, t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} a_n(0) \exp \left( -\frac{t}{\tau_n} + i n \frac{2\pi}{\lambda} x \right). \quad (2.98)$$

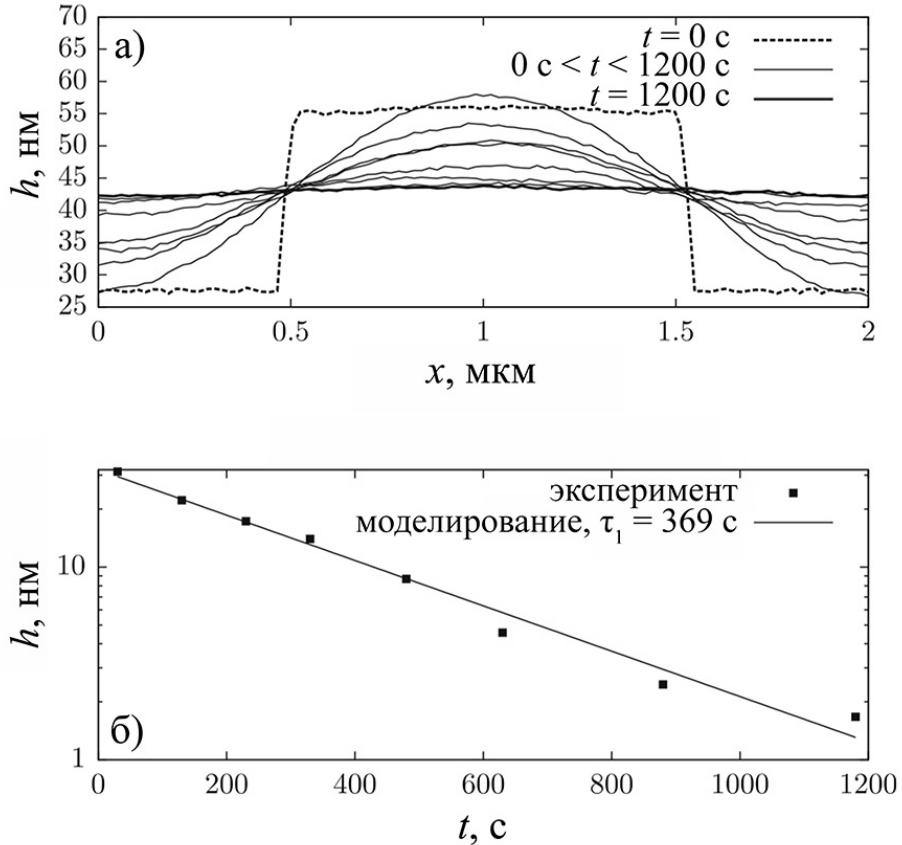


Рисунок 2.4 – Графики, описывающие растекание решетки с периодом 2 мкм методом наноимпринтной литографии, при температуре 145 °C [101]: а) профили, полученные методом атомно-силовой микроскопии; б) зависимость высоты решетки от времени растекания в эксперименте (точки) и при моделировании со значением  $\tau_1 = 369$  с (сплошная линия).

Следует отметить, что вязкость резиста зависит как от температуры резиста, так и от его среднечисловой молекулярной массы. Температурная зависимость вязкости может быть описана уравнением Вильямса-Ландела-Ферри [102]:

$$\log \left( \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \right) = - \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}, \quad (2.99)$$

где  $T$  – температура резиста, значения  $\eta(T_0)$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  и  $T_0$  для различных резистов приведены в таблице 4 [103]. В свою очередь, зависимость вязкости резиста от

его среднечисловой молекулярной массы ( $M_n$ ) может быть описана эмпирической формулой

$$\eta \propto M_n^\alpha, \quad (2.100)$$

где значение параметра  $\alpha$  для ПММА составляет 3.4 при  $M_n \geq 48000$  и 1.4 при  $M_n < 48000$  [104; 105].

Таблица 4 – Значения параметров функции 2.99 для полистирола (ПС), полиметилметакрилата (ПММА) и поликарбоната (ПК) [103].

Параметр	ПС	ПММА	ПК
$\eta(T_0)$ , 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

## 2.5.2 Численный подход

Второй подход к моделированию растекания резиста основан на использовании метода конечных элементов, реализованного в свободно распространяемой программе “Surface Evolver” [106]. В этом подходе структурные свойства трехмерного объекта задаются свойствами его поверхности, и эволюция формы объекта в различных процессах описывается изменением его поверхности. Моделирование эволюции формы объекта проводится путем минимизации полной поверхностной энергии, при этом объем внутри поверхности на протяжении процесса моделирования поддерживается постоянным. В процессе моделирования поверхность объекта разбивается на треугольные площадки – грани, каждая из которых задается тремя вершинами, а вершины, в свою очередь, соединяются ориентированными ребрами (рисунок 2.5). Энергия отдельной грани вычисляется по формуле

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

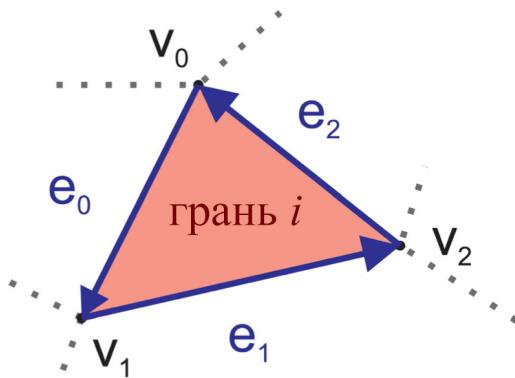


Рисунок 2.5 — Схематическое изображение элемента поверхности, заданной в программе “Surface Evolver”:  $v_0$ ,  $v_1$  и  $v_2$  – вершины, образующие  $i$ -ю грань поверхности,  $e_0$ ,  $e_1$  и  $e_2$  – ориентированные ребра грани.

где  $\gamma_i$  – коэффициент поверхностного натяжения  $i$ -ой грани. Сила, действующая на вершину  $V_0$ , определяется выражением

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

В случае моделирования этим методом растекания двумерных структур они представляются в виде фигур бесконечной протяженности. При этом моделирование проводится для участка фигуры конечной длины с использованием зеркальных граничных условий на краях участка (рисунок 2.6). Таким образом, возникают три типа граней – грани на границе полимер/вакуум (p), грани на границе полимер/подложка (ps) и боковые (зеркальные) грани (m). Полная энергия поверхности  $E_{\text{tot}}$  вычисляется по формуле

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

где

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

В работе [27] программа “Surface Evolver” использовалась для моделирования растекания структуры, полученной в слое ПММА методом полутоновой электронно-лучевой литографии. Моделирование проводилось в режиме нормализации площади, обеспечивающем реалистичное описание эволюции поверхности структуры под действием сил поверхностного натяжения. В этом режиме при вычислении силы, действующей на вершину, учитывается площадь всех гра-

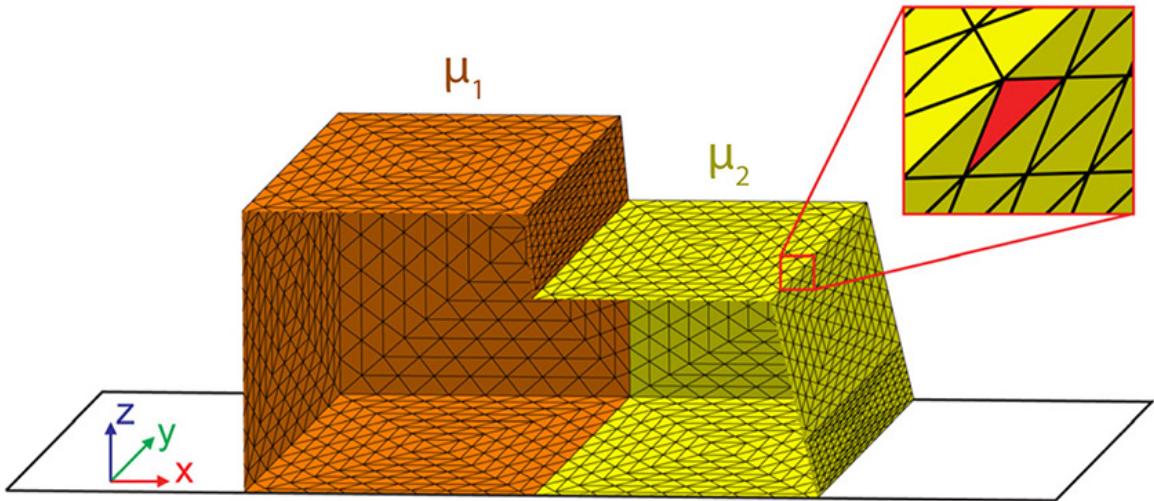


Рисунок 2.6 – Модель поверхности структуры, полученной методом полуточновой электронно-лучевой литографии, заданная в программе “Surface Evolver” [27]. Поверхность состоит из двух частей с различными значениями подвижности вершин ( $\mu_1$  и  $\mu_2$ ).

ней, окружающих вершину. Поскольку каждая грань задается тремя вершинами, сила, действующая на каждую из вершин, должна быть нормирована на  $1/3$  от суммарной площади всех граней, окружающих вершину ( $A$ , в безразмерных единицах):

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

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

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

Наконец, смещение вершины определяется формулой

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

где  $s$  – величина, называющаяся “scale” и использующаяся в программе “Surface Evolver” в качестве переменной, описывающей течение времени.

Следует отметить, что в исходном виде данный метод применяется в основном для определения формы поверхности при бесконечно большом време-

ни растекания, поскольку связь величины  $s$  с реальным временем растекания и связь подвижности вершин поверхности с физическими величинами, описывающими слой полимера, до настоящего времени не были установлены.

## 2.6 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. В работах по моделированию нагрева резиста при экспонировании часто рассматривается случай плоского слоя резиста на полу бесконечной подложке [107] (рисунок 2.7). В этом случае уравнение теплопроводности принимает следующий вид:

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

Здесь  $d$  – толщина слоя резиста,  $k_i = D_i / \rho_i c_{vi}$  ( $i = 1, 2$ ),  $h = S / \rho c_v$ ,  $D_i$ ,  $\rho_i$  и  $c_{vi}$  – коэффициент теплопроводности, плотность и удельная теплоемкость резиста ( $i = 1$ ) и 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 электронного пучка,  $Q$ ,  $t_e$  – доза и время экспонирования соответственно,  $R_g$  – радиус Грюна:

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

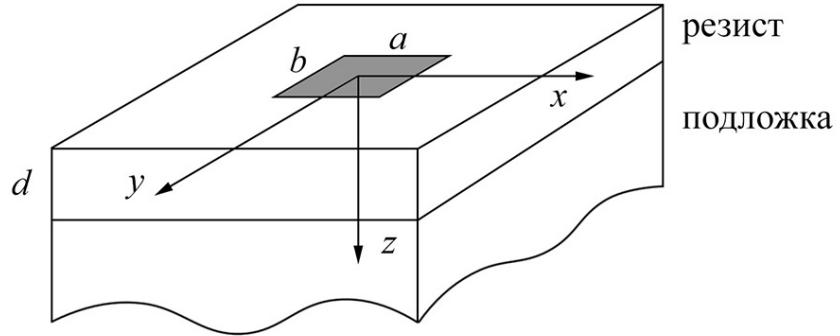


Рисунок 2.7 – Система координат и обозначения, используемые при моделировании нагрева резиста в процессе экспонирования [107].

$\lambda(\xi)$  – эмпирическая функция:

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

значения параметров  $b_i$  приведены в работе [108].

Границные условия для уравнений 2.108 имеют вид:

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

Решение уравнения 2.108 с граничными условиями 2.112 выражается в следующем виде:

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

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

где для слоя резиста функция  $g$  задается выражением

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

и для подложки – выражением

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

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

Подводя итоги главы, можно заключить, что далеко не все существующие модели процессов, протекающих при сухом электронно-лучевом травлении резиста, могут быть использованы в модели метода СЭЛТР. Например, существу-

ющая модель электронно-стимулированных разрывов молекул резиста основана на анализе распределения выделившейся в резисте энергии, что не позволяет промоделировать разрывы молекул на микроскопическом уровне. Вдобавок, эта модель применима только для температур вблизи комнатной. В свою очередь, существующие кинетические модели термической деполимеризации учитывают возникновение активного центра деполимеризации лишь за счет термических эффектов, при этом константа скорости инициирования кинетической цепи считается постоянной по всему объему резиста. В методе СЭЛТР активные центры деполимеризации возникают вследствие рассеяния электронного пучка, что приводит к необходимости моделирования данной константы для различных областей резиста. Наконец, существующие модели растекания резиста либо описывают процесс растекания в случае постоянной вязкости резиста, либо позволяют промоделировать поверхность слоя резиста только при бесконечно большом времени растекания. Таким образом, для описания процессов, протекающих в методе СЭЛТР, требуется существенная доработка существующих моделей либо разработка на их основе новых моделей.

## Глава 3. Разработка модели сухого электронно-лучевого травления резиста

В данной главе описывается процесс разработки модели сухого электронно-лучевого травления резиста. Большая часть главы посвящена описанию моделей отдельных процессов, протекающих при СЭЛТР. Модель рассеяния электронного пучка в веществе, модель диффузии мономера в слое ПММА и модель нагрева слоя ПММА при экспонировании были использованы в том виде, в котором они приводятся в литературе, с небольшими изменениями. В свою очередь, модель электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА, модель электронно-стимулированной термической деполимеризации ПММА и модель растекания слоя ПММА в методе СЭЛТР были разработаны впервые в рамках данной работы. Объединение моделей рассеяния электронного пучка, электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА, электронно-стимулированной термической деполимеризации ПММА, диффузии мономера и растекания слоя ПММА позволило создать модель процесса СЭЛТР. Также в этой главе описаны экспериментальные методы, применяющиеся при формировании структур методом СЭЛТР и получении их профилей, использовавшихся для верификации разработанной модели процесса СЭЛТР.

### 3.1 Модель рассеяния электронного пучка в системе ПММА/Si

Для моделирования рассеяния электронного пучка в системе ПММА/Si в данной работе был реализован алгоритм на основе метода Монте-Карло. Для описания процессов упругого рассеяния использовались моттовские сечения упругого рассеяния, рассчитанные с использованием свободно распространяющей программы “ELSEPA” [109]. Для описания процессов неупругого рассеяния электронного пучка в ПММА была использована модель, учитывающая электрон-электронное, электрон-фононное и электрон-поляронное рассеяние [63]. Для описания процессов неупругого рассеяния в кремнии использовался подход, в котором функция потерь энергии вещества представляется в виде суммы функций потерь энергии ос-

цилляторов Друде с квадратичным законом дисперсии [110]. Данный алгоритм позволил промоделировать акты электрон-электронного рассеяния в ПММА, распределение которых в дальнейшем использовалось для моделирования распределения электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА.

### 3.2 Модель электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА

Для моделирования электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА был разработан подход, основанный на предположении, что разрыв молекулы происходит при электрон-электронном рассеянии с вероятностью  $p_s$ . В этом случае экспериментально наблюдаемое увеличение радиационно-химического выхода разрывов  $G_s$  с ростом температуры может быть описано за счет увеличения  $p_s$ . Для нахождения зависимости  $p_s$  от температуры было проведено моделирование эксперимента по определению  $G_s$  на основе значений среднечисловой молекулярной массы резиста до и после экспонирования. Параметры эксперимента были взяты из работы [111]: толщина слоя ПММА – 500 нм, энергия электронного пучка – 10 кэВ, доза экспонирования – 100 мкКл/см<sup>2</sup>. Начальные значения среднечисловой и средневесовой молекулярной массы ПММА составляли 563000 и 2260000 соответственно.

Для моделирования среднечисловой молекулярной массы проэкспонированного ПММА была специально разработана модель слоя ПММА, представляющая подробную информацию о молекулярно-массовом распределении ПММА. Изначально на основе модели идеальной цепи [112] были промоделированы отдельные молекулы, длины которых согласовывались с начальным молекулярно-массовым распределением ПММА [111]. Далее для каждой молекулы случайным образом выбиралось положение внутри области размерами  $100 \times 100 \times 500$  нм<sup>3</sup> с учетом периодических граничных условий. Область заполнялась молекулами до тех пор, пока не была достигнута необходимая плотность (1.19 г/см<sup>3</sup>) (рисунок 3.1).

Дальнейшее моделирование рассеяния электронного пучка в системе в системе ПММА/Si проводилось в предположении о равномерном распределении дозы экспонирования по площади для участка размерами  $100 \times 100$  нм<sup>2</sup> с пери-

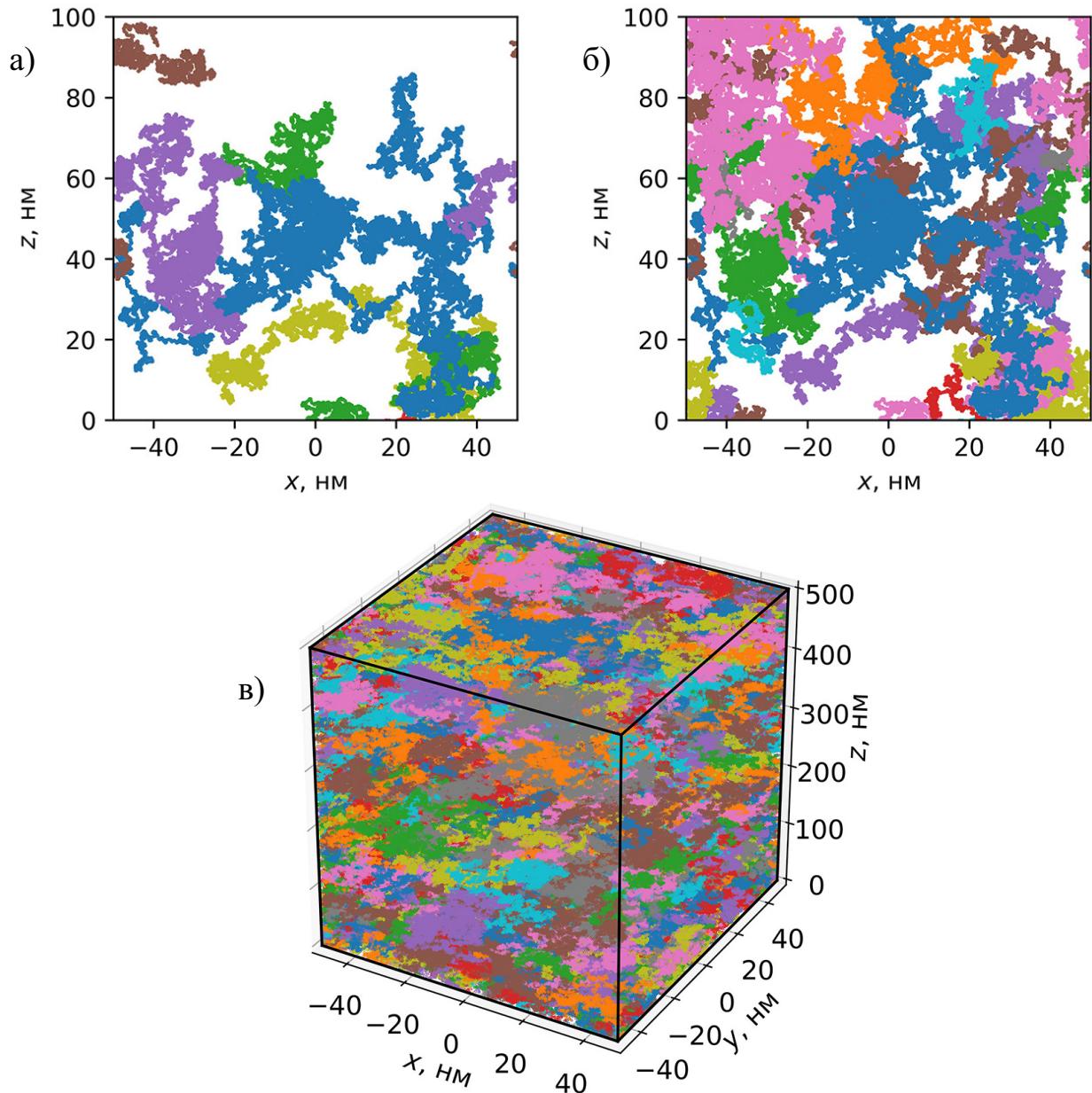


Рисунок 3.1 — Иллюстрация процесса заполнения области моделями молекул ПММА (а, б) при моделировании слоя ПММА (в).

дическими граничными условиями. После этого область, занимаемая молекулами ПММА, разделялась на ячейки размерами  $5 \times 5 \times 5$  нм<sup>3</sup>, и для каждой ячейки определялось соответствующее ей число промоделированных актов электрон-электронного рассеяния  $N_{e-e}[i, j, k]$ . Для каждого акта электрон-электронного рассеяния моделировалось, будет ли он приводить к разрыву молекулы ПММА или нет:

$$\begin{aligned} \xi < p_s &\Rightarrow \text{разрыв молекулы} \\ \xi \geq p_s &\Rightarrow \text{нет разрыва}, \end{aligned} \tag{3.1}$$

где  $\xi$  – случайное число из промежутка  $[0, 1]$ . Таким образом, задание  $p_s$  позволяло промоделировать число разрывов в каждой ячейке слоя ПММА  $N_s[i, j, k]$ . Далее для каждой ячейки определялось, мономеры каких молекул находились в ней, и среди них случайным образом выбирались  $N_s[i, j, k]$  мономеров, которым сопоставлялись разрывы. Учитывая тот факт, что номера молекул, проходящих через каждую ячейку, а также положения мономеров, входящих в каждую молекулу, хранились в памяти компьютера, такой подход позволял определить положения разрывов в каждой молекуле, входящей в модель слоя ПММА. При известных положениях разрывов в каждой молекуле среднечисловая молекулярная масса проэкспонированного ПММА определялась непосредственным образом, и экспериментальное значение  $G_s$  рассчитывалось по формуле 2.66.

Экспериментальная зависимость  $G_s(T)$ , приведенная в работе [89], была аппроксимирована функцией

$$\ln(G_s) = \frac{k}{T} + b, \quad (3.2)$$

в результате чего были получены значения -454.012 и 2.008 для параметров  $k$  и  $b$  соответственно. За счет этого были получены экспериментальные значения  $G_s$  для температур из диапазона 0–200 °C, и для каждой температуры было подобрано значение  $p_s$  обеспечивающее равенство между промоделированным и экспериментальным значениями  $G_s$  (“моделирование  $G_s$ ” на рисунке 3.2).

Также, в качестве альтернативного подхода температурная зависимость  $p_s$  была рассчитана непосредственно из определения  $G_s$  как числа разрывов, приходящегося на 100 эВ выделившейся в резисте энергии (“теоретическое  $G_s$ ” на рисунке 3.2). Явное различие между графиками, отображающими каждую из зависимостей, указывает на целесообразность моделирования молекулярно-массового распределения ПММА для определения  $p_s$ .

В таблице 5 приведены значения  $p_s$ , полученные для температур 130, 140 и 150 °C при проведении пяти независимых моделюрований. Разброс значений для каждой температуры составляет менее 1% от среднего значения, в силу чего было принято решение пренебречь статистической погрешностью  $p_s$ .

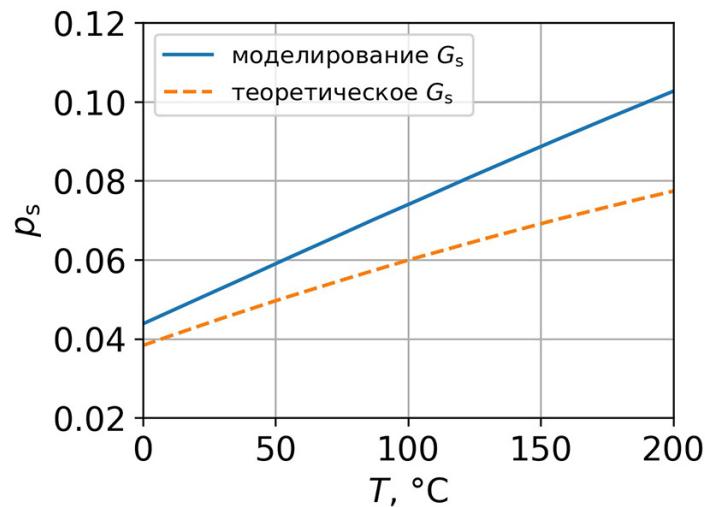


Рисунок 3.2 — Рассчитанная температурная зависимость вероятности разрыва  $p_s$  молекулы ПММА при электрон-электронном взаимодействии (график “моделирование  $G_s$ ”). График “теоретическое  $G_s$ ” отображает аналогичную зависимость, полученную непосредственно из определения величины  $G_s$ .

### 3.3 Модель термической деполимеризации ПММА

В данном разделе описывается подход, который был разработан для моделирования распределения среднечисловой молекулярной массы ПММА в различные моменты процесса СЭЛТР. Начальные значения среднечисловой ( $M_n$ ) и средневесовой ( $M_w$ ) молекулярной массы ПММА были приняты равными 271000 и 669000 соответственно, что соответствует резисту PMMA 950K A2 от компании «Allresist», использовавшемуся в данной работе. Предполагалось, что экспонирование производится “в кадр” (вдоль серии параллельных линий), величина тока экспонирования была принята равной 5 нА, энергия электронного пучка – 20 кэВ, размеры экспонируемой области –  $2.4 \times 1.9$  мм<sup>2</sup>, толщина слоя ПММА – 500 нм, расстояние между линиями – 3 мкм, время экспонирования – 100 с, температура образца – 130 °С. Данные значения согласуются со значениями соответствующих параметров в ранее проводившихся экспериментах по изучению метода СЭЛТР [2]. Число линий, получаемых при экспонировании “в кадр” составляет 625, однако для уменьшения требуемого машинного времени моделирование проводилось для участка одной линии длиной 100 нм с использованием периодических граничных условий. На осно-

Таблица 5 – Значения вероятности разрыва молекулы ПММА при электрон-электронном взаимодействии для различных температур, полученные в пяти независимых моделированиях.

Номер моделирования	$p_s$ при 130 °C	$p_s$ при 140 °C	$p_s$ при 150 °C
1	$8.2844 \cdot 10^{-2}$	$8.5752 \cdot 10^{-2}$	$8.8647 \cdot 10^{-2}$
2	$8.3084 \cdot 10^{-2}$	$8.6012 \cdot 10^{-2}$	$8.8897 \cdot 10^{-2}$
3	$8.2829 \cdot 10^{-2}$	$8.5715 \cdot 10^{-2}$	$8.8526 \cdot 10^{-2}$
4	$8.2834 \cdot 10^{-2}$	$8.5734 \cdot 10^{-2}$	$8.8606 \cdot 10^{-2}$
5	$8.2987 \cdot 10^{-2}$	$8.5880 \cdot 10^{-2}$	$8.8797 \cdot 10^{-2}$

ве промоделированного распределения актов электрон-электронного взаимодействия в слое ПММА и вероятности разрыва (0.083 для 130 °C) рассчитывалось распределение числа разрывов молекул ПММА.  $x$ - и  $z$ -координаты актов разрыва записывались в двумерную гистограмму с размером бина 50 нм по обеим осям. Примеры гистограмм, отображающих распределение концентрации разрывов молекул ПММА при различных значений времени экспонирования, приведены на рисунке 3.3.

Для моделирования молекулярно-массового распределения ПММА была использована модель, описанная в разделе 3.3. Использовалось предположение о том, что молекулярно-массовое распределение ПММА описывается функцией распределения Шульца-Цимма со значениями среднечисловой и средневесовой молекулярной массы, равными 271000 и 669000 соответственно:

$$P_n = C_0 n^z \exp(-n/y). \quad (3.3)$$

Начальные значения параметров этого распределения ( $z_0$  и  $y_0$ ) были найдены на основе формул 2.72 и 2.73:

$$\begin{aligned} PD &\equiv \frac{M_w}{M_n} = \frac{669000}{271000} \cong 2.47, \\ z_0 &= (2 - PD)/(PD - 1) \cong -0.32, \\ y_0 &= x_0/(z_0 + 1) \cong 3989.58. \end{aligned} \quad (3.4)$$

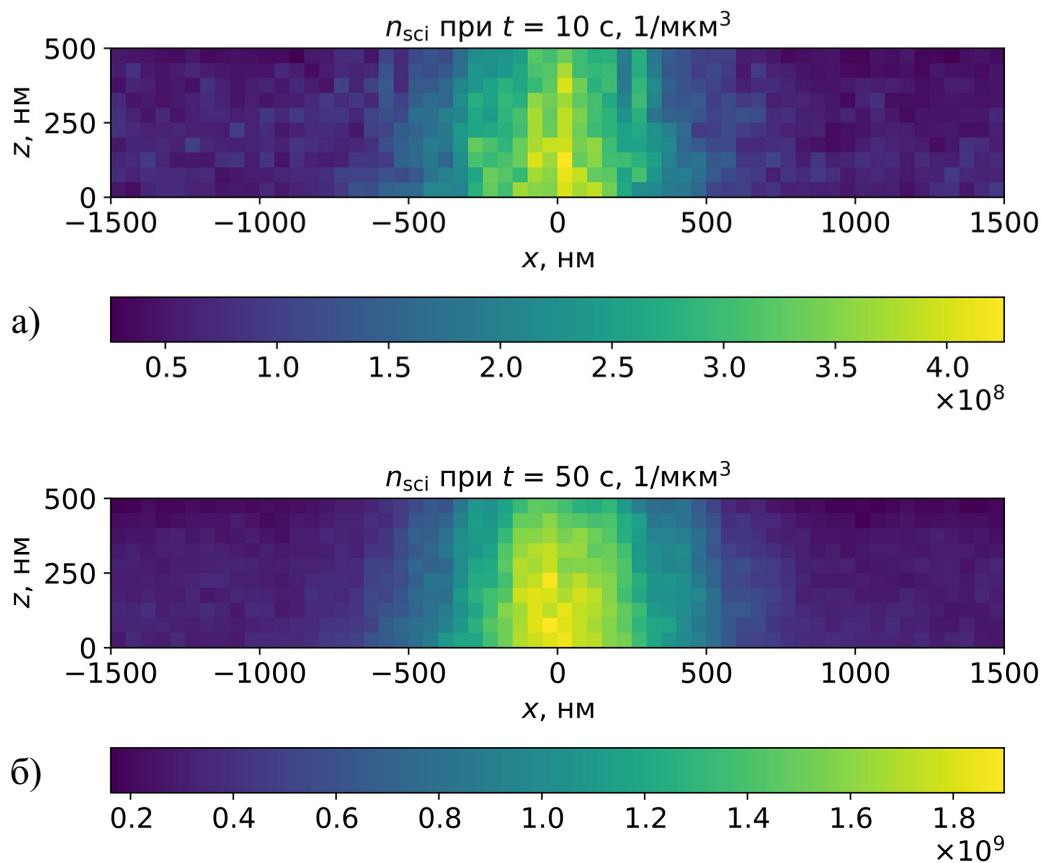


Рисунок 3.3 – Промоделированные распределения концентрации разрывов молекул в слое ПММА при температуре 130 °С. Экспонирование производилось “в кадр”, размеры кадра составляли  $2.4 \times 1.9$  мм<sup>2</sup>, число линий в кадре – 625, расстояние между линиями – 3 мкм, время экспонирования составляло 10 с (а) и 50 с (б). Энергия электронного пучка равна 20 кэВ, ток экспонирования – 5 нА. Моделирование проводилось в пределах одной линии с периодическими граничными условиями.

Также, согласно результатам работы [42], средняя длина цепи деполимеризации при 130 °С была принята равной 500. После задания всех параметров система дифференциальных уравнений 2.76 решалась численно методом Рунге-Кутты 4 порядка с переходом на схему предиктор-корректор начиная с четвертого шага (рисунок 3.4). Диапазон значений переменной  $\tau$  составлял от 0 до 400 с шагом 0.01. Зависимости параметров распределения молекулярной массы резиста от безразмерной переменной  $\tau$  далее пересчитывались в зависимости от времени экспонирования  $t$  по формуле 2.75:

$$\tau = y_0 k_s t. \quad (3.5)$$

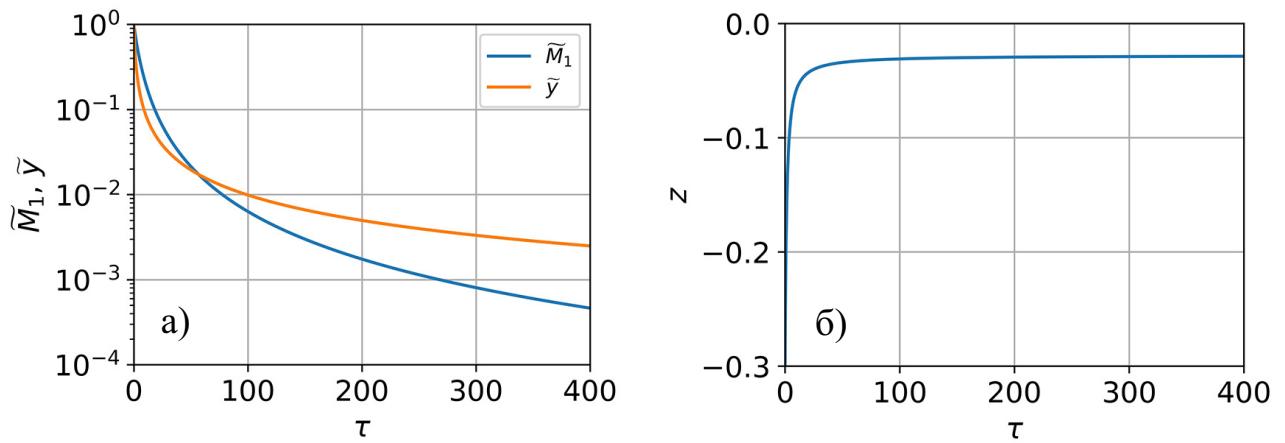


Рисунок 3.4 – Зависимости параметров распределения Шульца-Цимма  $\tilde{M}_1$ ,  $\tilde{y}$  (а) и  $z$  (б) от безразмерной временной переменной  $\tau$ , полученные для резиста PMMA 950K A2, использовавшегося в данной работе.

Входящая в это выражение величина  $k_s$ , выражающая число активных центров деполимеризации, появляющихся за 1 с, приходящееся на один мономер, определялась следующим образом. Изначально была создана двумерная гистограмма с размерами, аналогичными размерам гистограммы для распределения числа разрывов, в каждую ячейку которой (условно с индексами  $i$  и  $j$ ) в качестве начального значения величины  $\tau$  было записано число 0. Далее для каждой секунды экспонирования моделировалось число разрывов молекул ПММА, относившихся к этой ячейке ( $N_{\text{sci}}^{1c}[i,j]$ ). При этом считалось, что число активных центров деполимеризации, появлявшихся за 1 с в данной ячейке, равнялось числу промоделированных разрывов полимерных молекул в ячейке. После этого прибавка к величине  $\tau$  в данной ячейке, соответствующая 1 секунде экспонирования, определялась по формуле 3.5:

$$\Delta\tau_{1c}[i,j] = 3989.58 \cdot \frac{N_{\text{sci}}^{1c}[i,j]}{1789618} \cdot 1, \quad (3.6)$$

где 1789618 – число мономеров в одной ячейке гистограммы (область размерами  $50 \times 100 \times 50 \text{ нм}^3$ ), рассчитанное на основе плотности ПММА и молярной массы MMA ( $1.19 \text{ г/см}^3$  и  $100 \text{ г/моль}$  соответственно). Величина  $\Delta\tau_{1c}[i,j]$  добавлялась к текущему значению  $\tau$  для данной ячейки и далее для нового значения  $\tau$  определялись соответствующие значения параметров  $y$  и  $z$  молекулярно-массового распределения ПММА. Такой подход позволял вычислить локальные значения среднечисловой массы ПММА в различные моменты времени экспонирования

по формуле

$$M_n[i,j](t) = y[i,j](t)(z[i,j](t) + 1). \quad (3.7)$$

Промоделированные таким образом пространственные распределения локальной среднечисловой молекулярной массы ПММА для двух различных значений времени экспонирования приведены на рисунке 3.5.

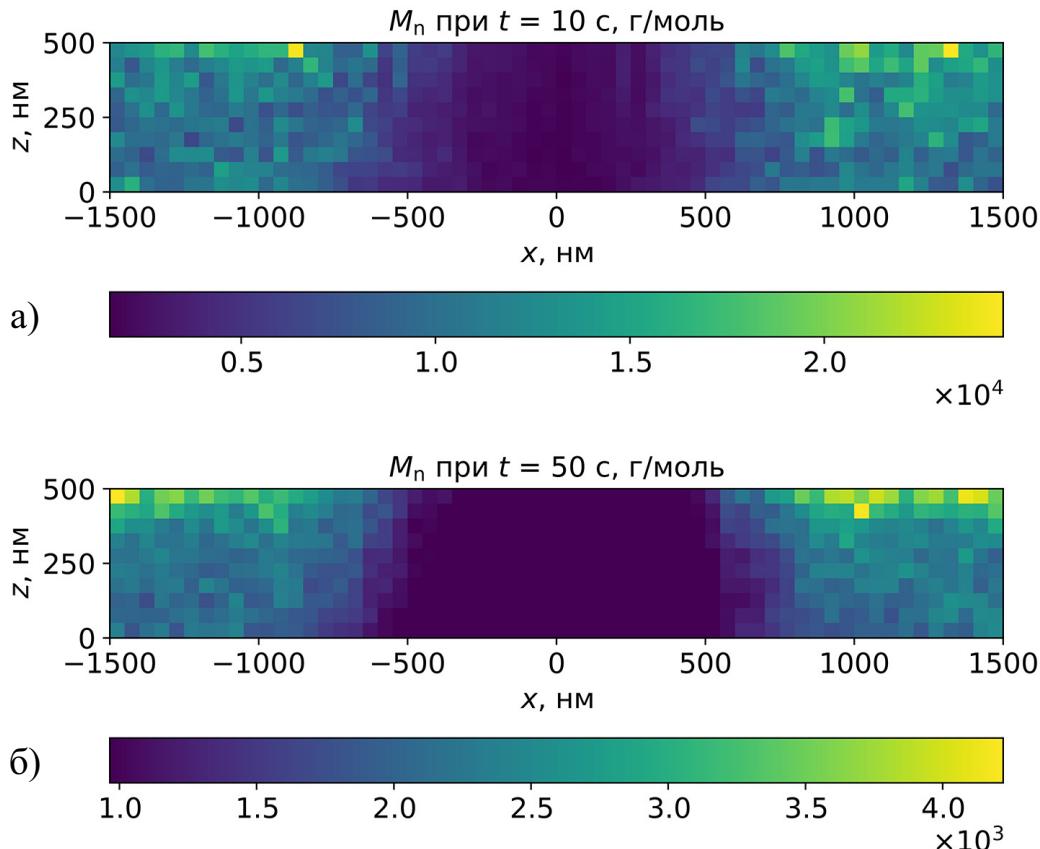


Рисунок 3.5 – Промоделированные распределения локальной среднечисловой молекулярной массы ПММА 950К А2 при температуре 130 °С. Экспонирование производилось “в кадр”, размеры кадра составляли  $2.4 \times 1.9$  мм<sup>2</sup>, число линий в кадре – 625, расстояние между линиями – 3 мкм, время экспонирования составляло 10 с (а) и 50 с (б). Энергия электронного пучка равна 20 кэВ, ток экспонирования – 5 нА. Моделирование проводилось в пределах одной линии с периодическими граничными условиями.

### 3.4 Модель диффузии мономера в слое ПММА

Оценка времени диффузии мономера, образующегося в слое ПММА в процессе СЭЛТР, проводилась на основе значений коэффициента диффузии, приведенных в работе [98] (среднечисловая молекулярная масса ПММА в этой работе составляла примерно 30000). Для получения оценки для времени диффузии сверху была рассмотрена минимальная из температур – 135 °С. Исходное значение коэффициента диффузии MMA в ПММА при 135 °С ( $2 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с) было пересчитано для резиста PMMA 950K A2 со среднечисловой молекулярной массой около 271000, использовавшегося в данной работе, по формуле 2.93:

$$\begin{cases} \lg D_{30000} = \lg D_\infty + \frac{k}{30000}, \\ \lg D_{271000} = \lg D_\infty + \frac{k}{270000}, \end{cases} \quad (3.8)$$

где  $k = 1.06 \cdot 10^4$ . Это приводит к следующему выражению для коэффициента диффузии MMA в ПММА при 135 °С (в см<sup>2</sup>/с):

$$D_{271000}^{135\text{ }^\circ\text{C}} = D_{30000} \cdot 10^{k(\frac{1}{271000} - \frac{1}{30000})} = 2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{1.06 \cdot 10^4 (\frac{1}{271000} - \frac{1}{30000})} \cong 9.7 \cdot 10^{-11}. \quad (3.9)$$

При экспонировании локальная молекулярная масса ПММА уменьшается, что приводит к увеличению коэффициента диффузии. Согласно формуле 2.93, коэффициент диффузии MMA в ПММА (в см<sup>2</sup>/с) для ПММА со среднечисловой молекулярной массой  $M_n < 271000$  при температуре 135 °С может быть рассчитан следующим образом (рисунок 3.6):

$$D_{M_n}^{135\text{ }^\circ\text{C}} = 9.7 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{1.06 \cdot 10^4 (\frac{1}{271000} - \frac{1}{M_n})}. \quad (3.10)$$

Для оценки времени выхода мономера из слоя ПММА проводилось численное решение уравнения диффузии для мономера, образовавшегося в слое ПММА за 1 секунду в процессе СЭЛТР с параметрами экспонирования, описанными в разделе 3.3. Начальное распределение количества свободного мономера в слое ПММА определялось за счет умножения промоделированного распределения числа разрывов молекул ПММА, произошедших за 1 секунду экспониро-

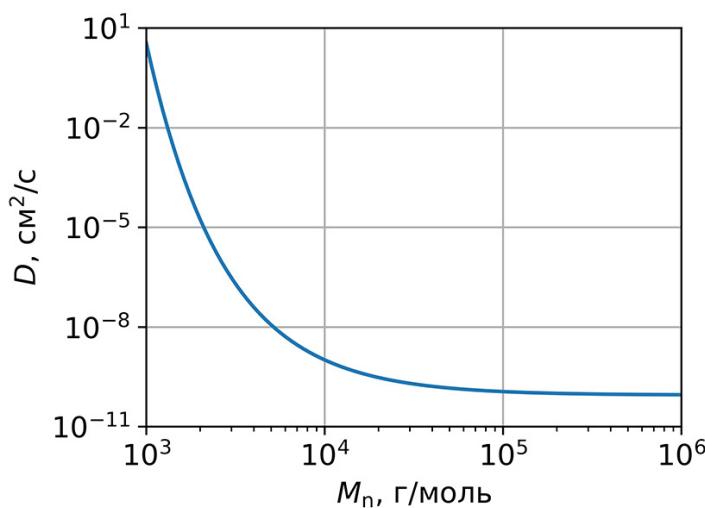


Рисунок 3.6 — Зависимость коэффициента диффузии ММА в ПММА ( $D$ ) от среднечисловой молекулярной массы ПММА ( $M_n$ ) при 135 °С.

вания, на среднюю длину кинетической цепи при деполимеризации (принятую равной 500 для температуры 135 °С). Далее время выхода мономера из слоя ПММА оценивалось как время, за которое концентрация мономера в центре линии уменьшалась в 10 раз. При коэффициенте диффузии, равном  $9.7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ , это время составляет около 15 с (рисунок 3.7). Однако, уже после 10 секунд экспонирования среднечисловая молекулярная масса резиста на краях линии снижается до значений порядка  $1 \cdot 10^4$ , что соответствует значению коэффициента диффузии около  $1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ . В этом случае время, за которое концентрация мономера в центре линии уменьшается в 10 раз составляет около 1 с (рисунок 3.8).

В вышеописанных расчетах использовался коэффициент диффузии на краях линии, в центре линии (где молекулярная масса резиста в разы меньше (рисунок 3.5) значение коэффициента диффузии будет выше согласно формуле 3.10. Принимая также во внимание тот факт, что данные расчеты относятся к минимальной из температур, при которых проводились эксперименты по исследованию метода СЭЛТР, можно заключить, что временем диффузии мономера из слоя ПММА в процессе СЭЛТР можно пренебречь по сравнению с характерным временем экспонирования. Поэтому в дальнейшем будет считаться, что весь свободный мономер, образующийся в процессе деполимеризации, мгновенно покидает слой ПММА.

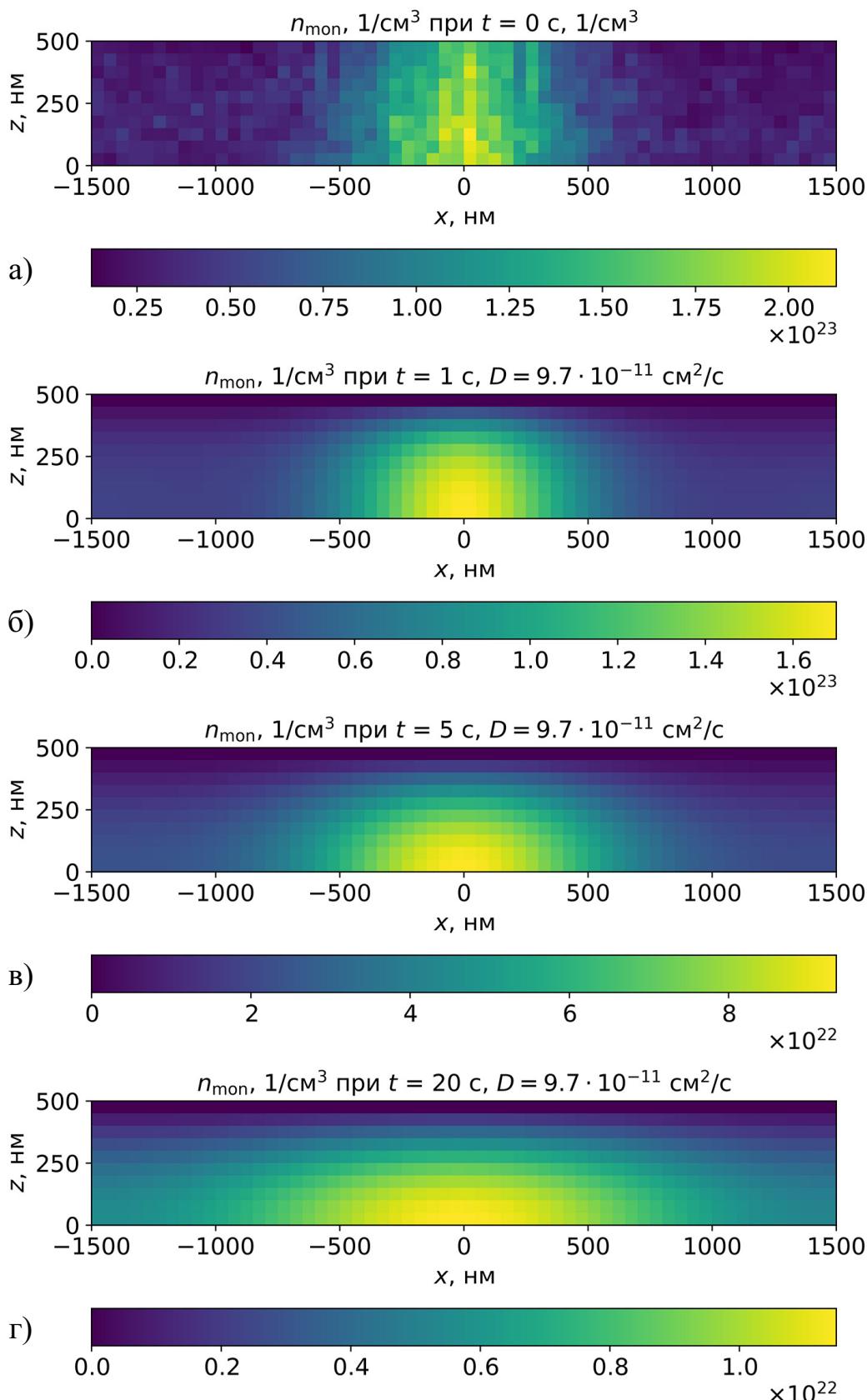


Рисунок 3.7 — Моделирование диффузии мономера, образовавшегося в слое ПММА за 1 секунду в процессе СЭЛТР при температуре 135 °C с параметрами экспонирования, описанными в разделе 3.3: а) начальное распределение концентрации мономера; б), в), г) распределения концентрации мономера после диффузии в течение 1, 5 и 20 с соответственно. Коэффициент диффузии составляет  $9.7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ .

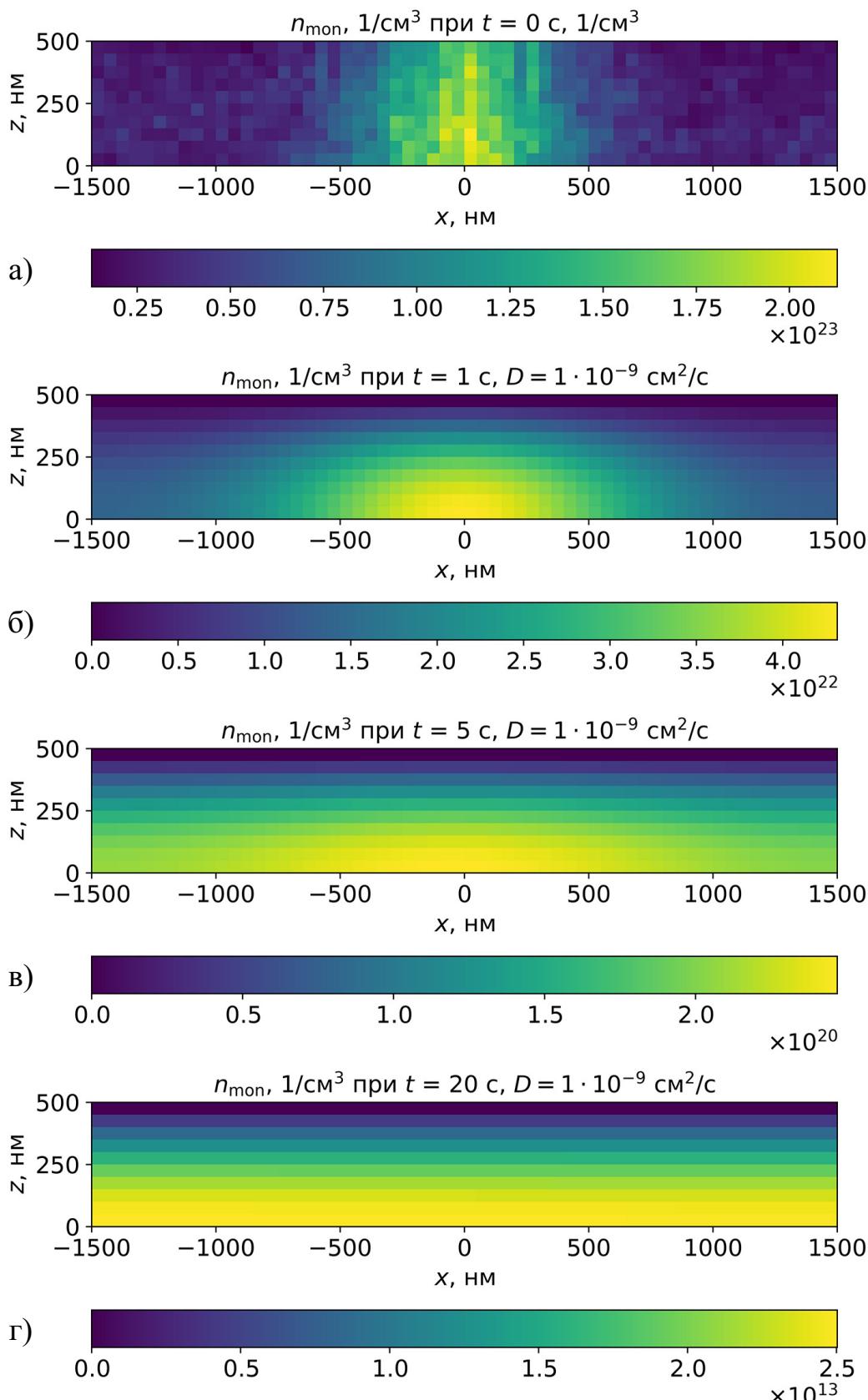


Рисунок 3.8 — Моделирование диффузии мономера, образовавшегося в слое ПММА за 1 секунду в процессе СЭЛТР при температуре 135 °C с параметрами экспонирования, описанными в разделе 3.3: а) начальное распределение концентрации мономера; б), в), г) распределения концентрации мономера после диффузии в течение 1, 5 и 20 с соответственно. Коэффициент диффузии составляет  $1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ .

### 3.5 Модель нагрева слоя ПММА при экспонировании

При экспонировании образца в нем происходит выделение энергии, что приводит к дополнительному нагреву. Поскольку в методе СЭЛТР температура резиста непосредственным образом определяет интенсивность различных процессов, влияющих на конечный профиль линии, необходимо оценить масштаб этого явления.

Моделирование нагрева образца проводилось на основе подхода, описанного в разделе 2.6, для следующих условий экспонирования: экспонирование “в кадр”, размеры кадра составляли  $2.4 \times 1.9$  мм<sup>2</sup>, ток экспонирования – 5 нА, энергия электронного пучка – 20 кэВ, толщина слоя ПММА – 900 нм, число линий в кадре – 625, расстояние между линиями – 3 мкм, время экспонирования – 100 с, температура образца – 130 °С. Для вычисления интегралов в формуле 2.113 использовался метод Монте-Карло, что позволило достичь компромисса между временем, необходимым для вычислений, и точностью вычислений.

Моделирование нагрева образца при экспонировании показало, что увеличение температуры ПММА в центре линии составляет менее 1 °С (рисунок 3.9). Это позволило в дальнейшем считать, что при экспонировании “в кадр” при характерных размерах области экспонирования порядка нескольких миллиметров и токе экспонирования в диапазоне 1-10 нА повышением температуры ПММА можно пренебречь.

### 3.6 Модель процессов растекания в слое ПММА

Как было показано выше, распределение среднечисловой молекулярной массы ПММА в процессе СЭЛТР является неоднородным. Следовательно, согласно формуле 2.100, распределение вязкости в слое ПММА в процессе СЭЛТР также является неоднородным. Разработанный подход моделирования распределения среднечисловой молекулярной массы ПММА вкупе с формулами 2.99 и 2.100 позволяет промоделировать распределение вязкости ПММА в различные моменты времени в процессе СЭЛТР. Однако, существующие модели растека-

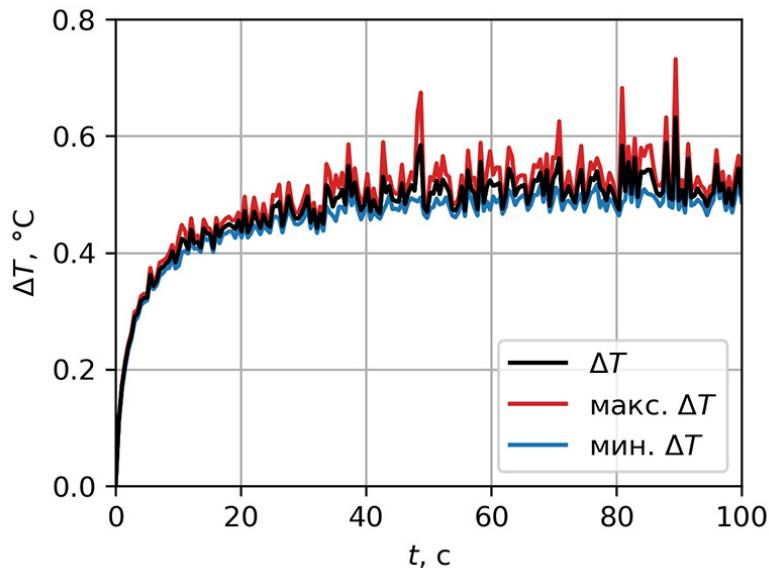


Рисунок 3.9 — Промоделированное увеличение температуры ПММА в центре линии на глубине, равной половине толщины слоя ПММА, при экспонировании “в кадр” с размерами кадра  $2.4 \times 1.9$  мм<sup>2</sup>. Ток экспонирования – 5 нА, энергия электронного пучка – 20 кэВ, толщина слоя ПММА – 900 нм, число линий в кадре – 625, расстояние между линиями – 3 мкм, время экспонирования – 100 с, температура образца – 130 °C. Наличие минимального и максимального значений  $\Delta T$  обусловлено использованием метода Монте-Карло для вычисления интегралов в формуле 2.113.

ния не могут быть использованы в этом случае, так как в исходном виде они применимы только для однородных структур.

В данной работе для моделирования процессов растекания в слое ПММА с неоднородным профилем вязкости был разработан численный подход на основе метода конечных элементов. В его основе лежало предположение о существовании связи между вязкостью слоя ПММА и подвижностью вершин его поверхности. Для установления этой связи было проведено моделирование растекания одной и той же структуры – прямоугольной решетки – аналитическим [101] и численным [106] методами. Период решетки и ее глубина составляли 2 мкм и 28 нм соответственно, что по порядку величин согласуется с параметрами структур, получаемых литографическими методами. Вязкость материала решетки варьировалась в диапазоне  $10^2$ – $10^6$  Па·с.

Сначала растекание решетки было промоделировано аналитически, что позволило определить конечный профиль решетки для различных значений вре-

мени растекания. Далее растекание решетки было промоделировано численным методом с использованием программы “Surface Evolver” со значениями подвижности вершин поверхности решетки, равными 1. Это позволило определить значения переменной  $s$ , которые обеспечивали соответствие между профилями, промоделированными аналитически и численно для различных значений времени растекания при различных значениях вязкости (рисунок 3.10а). При этом было установлено, что для значений вязкости материала решетки в диапазоне  $10^2$ – $10^6$  Па·с зависимость  $s$  от времени растекания  $t$  может быть с высокой точностью описана прямой пропорциональностью (рисунок 3.10б):

$$s = \alpha \cdot t. \quad (3.11)$$

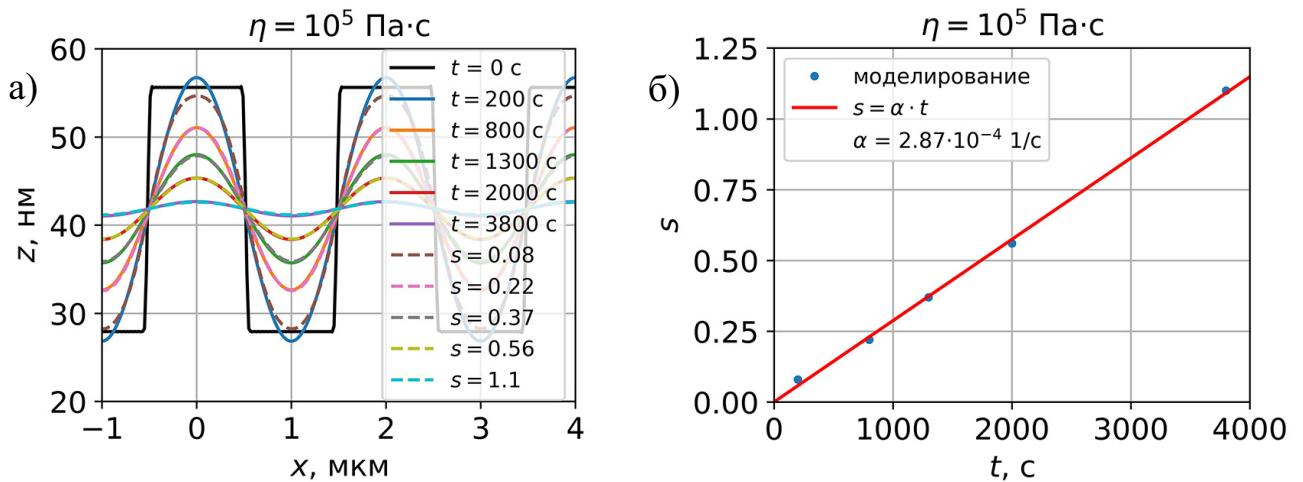


Рисунок 3.10 – Моделирование растекания прямоугольной решетки с периодом 2 мкм и глубиной 28 нм при значении вязкости материала решетки, равном  $10^5$  Па·с: а) профили решетки, полученные для различных значений времени растекания при моделировании аналитическим (сплошная линия) [101] и численным (пунктирная линия) [106] методами; б) зависимость переменной  $s$  от времени растекания  $t$ .

Вычисление коэффициента  $\alpha$  для каждого значения вязкости позволило получить зависимость  $\alpha(\eta)$ , которая в логарифмических координатах оказалась практически линейной (рисунок 3.11). Аппроксимация зависимости  $\alpha(\eta)$  функцией вида

$$\alpha = C/\eta^\beta \quad (3.12)$$

изображена на рисунке 3.11, при этом значения параметров  $C$  и  $\beta$  составили 26.14 и 0.99 соответственно (для значений вязкости в Па·с).

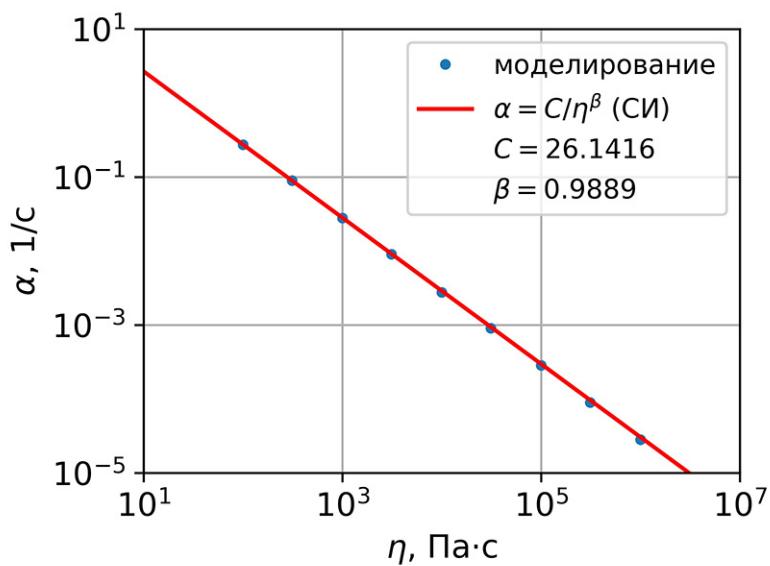


Рисунок 3.11 — Рассчитанная зависимость коэффициента  $\alpha$  от вязкости материала решетки.

При численном моделировании растекания образца программа “Surface Evolver” позволяет отслеживать значение параметра  $s$ , и логично потребовать, чтобы это значение непосредственно равнялось времени растекания  $t$ . Согласно уравнениям 2.106 и 2.106 в этом случае подвижность вершин поверхности решетки  $\mu$  может быть выражена следующим образом:

$$\mu = t/s \equiv \alpha. \quad (3.13)$$

Следовательно, полученная выше зависимость  $\alpha(\eta)$  является искомой зависимостью подвижности вершин поверхности резиста от его вязкости, при которой значение переменной  $s$  будет равняться времени растекания:

$$\mu(\eta) \approx \frac{26.14}{\eta}. \quad (3.14)$$

Найденная зависимость позволяет промоделировать растекание сплошной структуры в слое ПММА с неоднородным (в плоскости  $XY$ ) распределением вязкости: сначала на основе распределения вязкости рассчитывается распределение подвижности вершин поверхности структуры, затем в программе “Surface Evolver” задается поверхность с определенными значениями подвижности вершин и производится моделирование эволюции поверхности в заданном промежутке значений переменной  $s$ .

Однако, слой ПММА в процессе СЭЛТР не только имеет неоднородное распределение вязкости, но и является неоднородным в целом. Как уже было отмечено, в процессе термической деполимеризации в слое ПММА образуется большое количество свободного мономера, который быстро покидает область травления. Это приводит к появлению микрополостей, объем которых  $V_{\text{cav}}$  может быть вычислен по формуле

$$V_{\text{cav}} = N_{\text{sci}} \cdot 1/\gamma \cdot V_{\text{mon}}, \quad (3.15)$$

где  $N_{\text{sci}}$  – число разрывов молекул ПММА,  $1/\gamma$  – средняя длина кинетической цепи при деполимеризации,  $V_{\text{mon}}$  – объем, приходящийся в среднем на один мономер ( $\approx 0.14$  нм<sup>3</sup>). Процессы растекания в методе СЭЛТР протекают за счет действия сил поверхностного натяжения на границах микрополостей в слое ПММА, и для возможности применения разработанного подхода для моделирования такого растекания использовалось следующее приближение. Слой ПММА разделялся в плоскости  $XY$  на участки размерами 100×100 нм<sup>2</sup>, и для каждого участка на основе промоделированного распределения разрывов молекул ПММА и средней длины кинетической цепи при деполимеризации рассчитывались положения и объемы микрополостей (рисунок 3.12а). Далее точки поверхности слоя ПММА, соответствующие середине каждого участка по оси  $X$ , сдвигались вниз таким образом, чтобы объем призмы, образующейся под поверхностью слоя, был равен суммарному объему микрополостей на этом участке (рисунок 3.12б). Полученная пилообразная структура задавалась в программе “Surface Evolver” со значениями подвижности вершин, рассчитанными из распределения вязкости ПММА, усредненному по оси  $Z$ . После этого растекание данной структуры моделировалось в течение нужного промежутка времени.

### 3.7 Модель сухого электронно-лучевого травления резиста

Объединение моделей рассеяния электронного пучка, электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА, электронно-стимулированной термической деполимеризации ПММА, диффузии мономера и растекания ПММА позволило создать модель процесса СЭЛТР. На ее основе был разработан алгоритм мо-

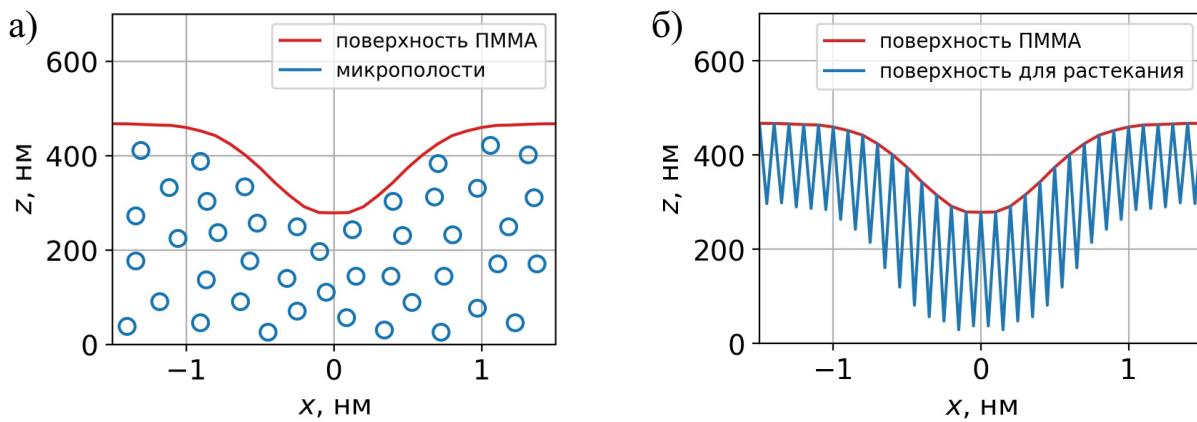


Рисунок 3.12 – Иллюстрация подхода к моделированию растекания слоя ПММА со внутренними микрополостями.

делирования профиля линии, получаемой методом СЭЛТР при произвольных параметрах процесса. В данном алгоритме все время экспонирования разделялось на промежутки величиной 1 с, и на каждом промежутке последовательно выполнялись следующие действия:

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

По истечении времени экспонирования моделировалось растекание слоя ПММА при охлаждении образца до температуры, при которой процессы растекания переставали протекать заметным образом (было установлено, что эта температура составляет около 80 °C).

Демонстрация процесса моделирования профиля линии, получаемой методом СЭЛТР, приведена на рисунке 3.13. Моделирование проводилось для следующих условий экспонирования: начальная толщина слоя ПММА равна 500 нм, энергия электронного пучка  $E = 20$  кэВ, температура образца  $T = 150$  °C/c, время экспонирования  $t_{\text{exp}} = 100$  с, плотность тока экспонирова-

ния на единицу длины  $j_1 = 10 \text{ пА/см}$ . Распределение плотности тока в пучке считалось нормальным со среднеквадратичным отклонением, равным 300 нм. Скорость охлаждения образца после экспонирования составляла  $1 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ .

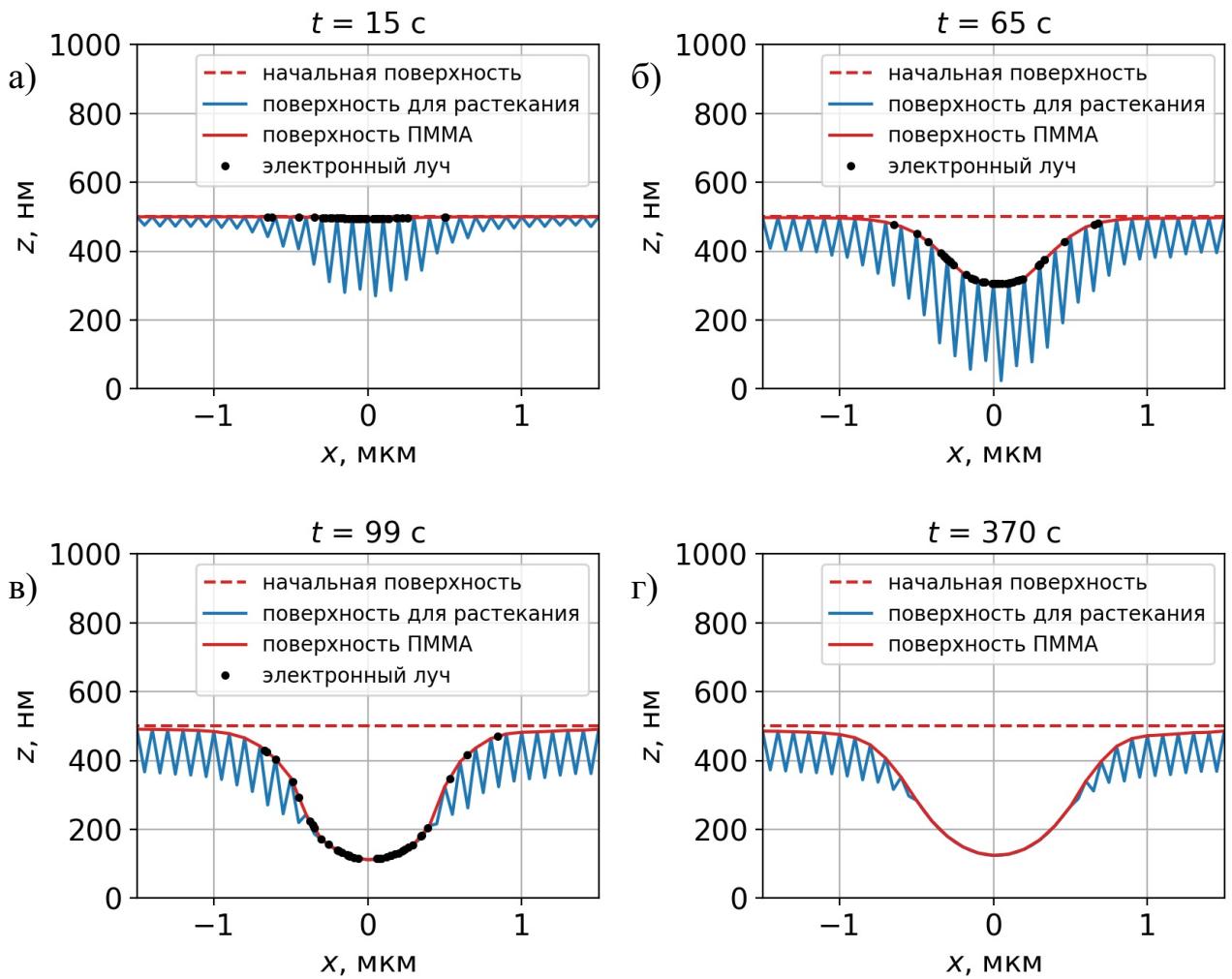


Рисунок 3.13 – Процесс моделирования профиля, получаемого методом СЭЛТР. Условия экспонирования:  $E = 20 \text{ кэВ}$ ,  $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ,  $t_{\text{exp}} = 100 \text{ с}$ , плотность тока экспонирования на единицу длины  $j_1 = 10 \text{ пА/см}$ . Скорость охлаждения образца составляла  $1 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . Красная пунктирная линия обозначает начальное положение поверхности слоя ПММА, черные точки – координаты точек входа электронного пучка в слой ПММА (показана каждая 30-я точка).

На основе разработанной модели можно сделать общие заключения о процессе формирования линии в методе СЭЛТР. На начальной стадии СЭЛТР экспонирование образца вызывает деполимеризацию резиста и формирование в нем микрополостей, однако, процессы растекания еще не проявляются заметным образом за счет относительно высокого значения вязкости резиста (рисунок 3.13а). В дальнейшем среднечисловая молекулярная масса и, соответственно, вязкость

резиста снижаются до значений, при которых растекание резиста становится явно выраженным, что активирует процесс заполнения микрополостей (рисунки 3.13б, 3.13в). С этого момента времени процессы деполимеризации резиста, образования новых и заполнения старых микрополостей начинают протекать одновременно на фоне непрерывного уменьшения вязкости резиста. При окончании экспонирования прекращается образование новых микрополостей и уменьшение вязкости резиста, и дальнейшее охлаждение образца сопровождается только заполнением существующих микрополостей (рисунок 3.13г).

### **3.8 Экспериментальные методы**

Для оценки достоверности разработанной модели СЭЛТР должна быть проведена ее верификация на основе профилей, полученных экспериментально. В этом разделе описаны подходы, применяющиеся при формировании структур методом СЭЛТР и получении профилей этих структур.

#### **Растровая электронная микроскопия**

В растровой электронной микроскопии (РЭМ) изображение объекта формируется последовательно по точкам, каждая из которых получается за счет облучения поверхности объекта сфокусированным электронным пучком. При взаимодействии первичных электронов с веществом возникают вторичные сигналы различной физической природы – отраженные и вторичные электроны, Ожеэлектроны, рентгеновское излучение и пр. (рисунок 3.14). Величины вторичных сигналов зависят от физических свойств поверхности исследуемого образца и могут изменяться от точки к точке. Регистрация вторичных сигналов соответствующими детекторами позволяет сформировать на экране монитора изображение поверхности образца, отображающее топографию какого-либо его физического свойства. За счет этого можно исследовать форму поверхности образца – в обратно отраженных или вторичных электронах; распределение элементного

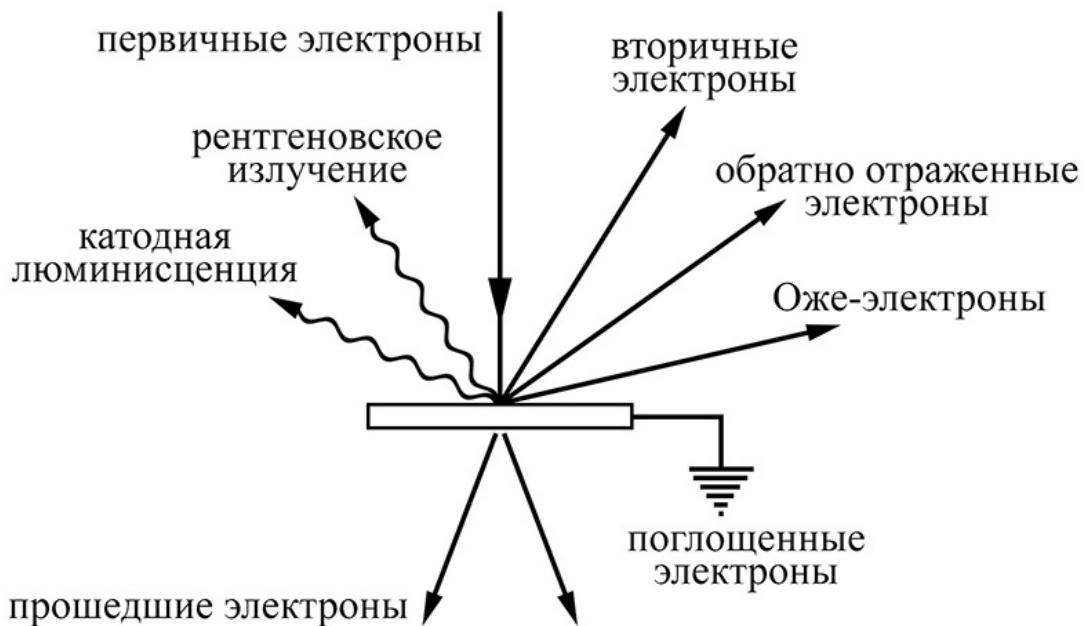


Рисунок 3.14 – Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронного пучка с веществом мишени.

состава по поверхности образца – в характеристическом рентгеновском излучении; распределение донорных или акцепторных центров – по величине поглощенного тока и т. д.

Схема основных элементов растрового электронного микроскопа приведена на рисунке 3.15. Электронный пучок формируется электронно-оптической системой и проходит через систему управляющих электродов или электромагнитов, которые перемещают пятно пучка по поверхности образца, образуя растр. Электронно-оптическая система включает в себя источник электронов (вольфрамовый катод, катод из гексаборида лантана или автоэмиссионный катод), модулятор (цилиндра Венельта) и анод (рисунок 3.16).

### Сцинтилляционный детектор

В настоящее время для регистрации вторичных электронов широко используются сцинтилляционные детекторы. Вторичные электроны, попадая на сцинтиллятор, генерируют в нем световой импульс, который регистрируется и преобразуется в электрический сигнал с помощью фотоэлектронного умножителя. Так как большинство используемых сцинтилляторов генерируют свет под действием электронов с энергией более 10 кэВ, на внешнюю поверхность сцинтиллятора наносится тонкий металлический слой, и на него подается положительное на-

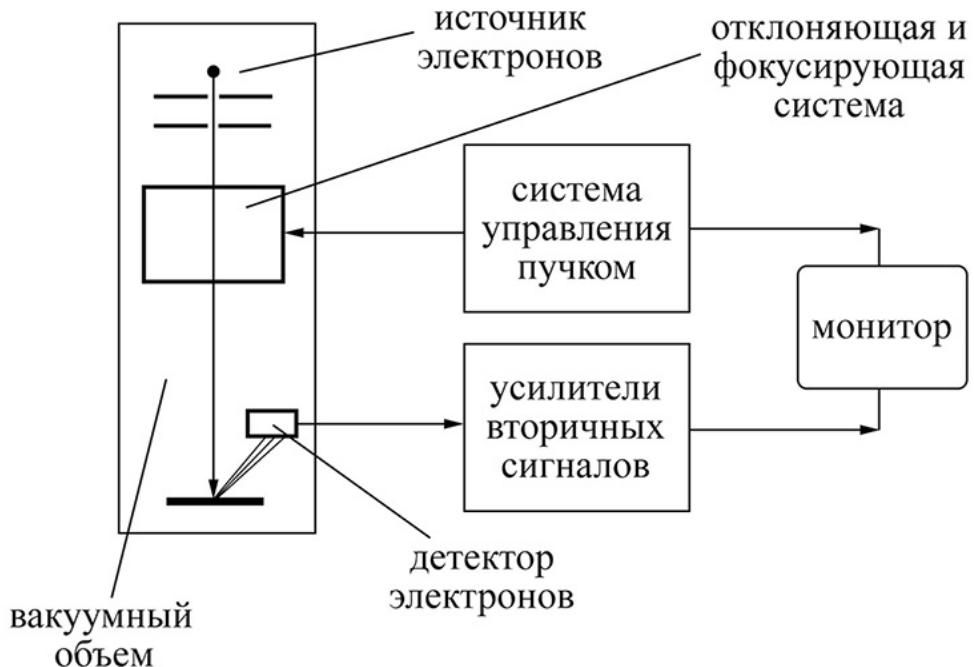


Рисунок 3.15 – Упрощенная схема, иллюстрирующая работу РЭМ.

пряжение (порядка 10 кВ) для сбора и ускорения низкоэнергетической части спектра вторичных электронов.

### **Полупроводниковый детектор**

Вторичные электроны, попадающие в полупроводник вблизи *p-n*-перехода, создают в нем электронно-дырочные пары, что приводит к появлению тока через *p-n*-переход. Для получения сигнала достаточной величины этот ток в дальнейшем усиливается специальными малошумящими усилителями. Электроны должны иметь энергию, достаточную для образования электронно-дырочных пар, поэтому полупроводниковый детектор обычно используется для регистрации высокоэнергетической части спектра вторичных электронов.

### **Детектор излучения катодолюминесценции**

Количество света, испускаемого мишенью под воздействием электронного пучка, обычно мало, поэтому для увеличения эффективности регистрации испускаемого света используют специальные эллиптические зеркала. В один из фокусов зеркала помещают мишень, а в другой – световод-приемник, уводящий свет за пределы вакуумной камеры микроскопа. Далее свет регистрируется фотоэлектронным умножителем или спектрометром.

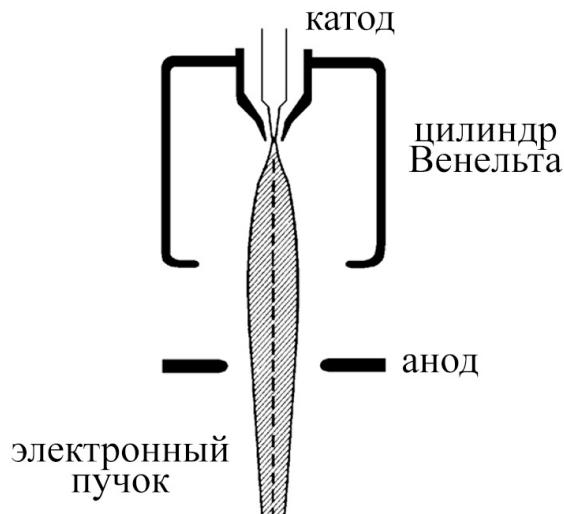


Рисунок 3.16 – Схема устройства электронно-оптической системы растрового электронного микроскопа.

### **Детекторы рентгеновского излучения**

Для регистрации рентгеновского излучения используются два типа систем. Во-первых, применяются кристалл-дифракционные спектрометры с изогнутыми для увеличения светосилы кристаллами-анализаторами. Приемником рентгеновского излучения в них обычно служит сцинтилляционный детектор. В качестве кристалла-сцинтиллятора обычно используются монокристаллы NaI(Tl). Во-вторых, применяются энергодисперсионные системы, например, кремний-литиевые детекторы. Энергодисперсионные детекторы имеют существенно более низкое энергетическое разрешение (100–150 эВ) по сравнению с кристалл-дифракционными спектрометрами (менее 10 эВ), однако они получили широкое распространение благодаря возможности регистрации всего спектра вторичных электронов без каких-либо перемещений образца и детектора, а также возможности быстрой обработки спектра на ЭВМ.

### **Атомно-силовая микроскопия**

Принцип работы атомно-силового микроскопа (АСМ) основан на силовом взаимодействии между сторонним телом и поверхностью образца, для регистрации которого используются специальные датчики, представляющие собой упру-

гую консоль (кантилевер) с острым зондом на конце (рисунок 3.17а). Взаимодействие между зондом и поверхностью образца, можно описать на примере двух атомов, энергия взаимодействия которых аппроксимируется потенциалом Леннард-Джонса (рисунок 3.17б):

$$U_{\text{LJ}}(r) = U_0 \left\{ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}, \quad (3.16)$$

где  $r_0$  – равновесное расстояние между атомами,  $U_0$  – глубина потенциальной ямы. Первое слагаемое в скобках описывает дальнодействующее притяжение, обусловленное диполь-дипольным взаимодействием атомов, второе – отталкивание на малых расстояниях за счет обменного взаимодействия. Взаимодействие зонда с образцом имеет сложный характер, однако основные свойства взаимодействия, характерного для двух атомов, сохраняются – зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях от его поверхности и отталкивание – на малых.

Получение изображения рельефа поверхности с помощью АСМ связано с регистрацией малых изгибов кантилевера, для чего используется следующая оптическая схема: луч лазера направляется на внешнюю поверхность кантилевера, отражается и попадает в центр четырехсекционного полупроводникового фотодиода (рисунок 3.18).

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  $I_1, I_2, I_3$ ,

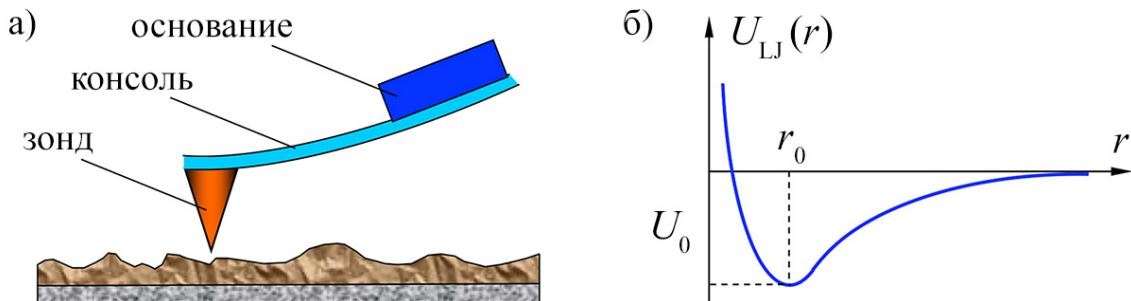


Рисунок 3.17 – Схематическое изображение зондового датчика АСМ (а) и качественный вид потенциала Леннард-Джонса (б).

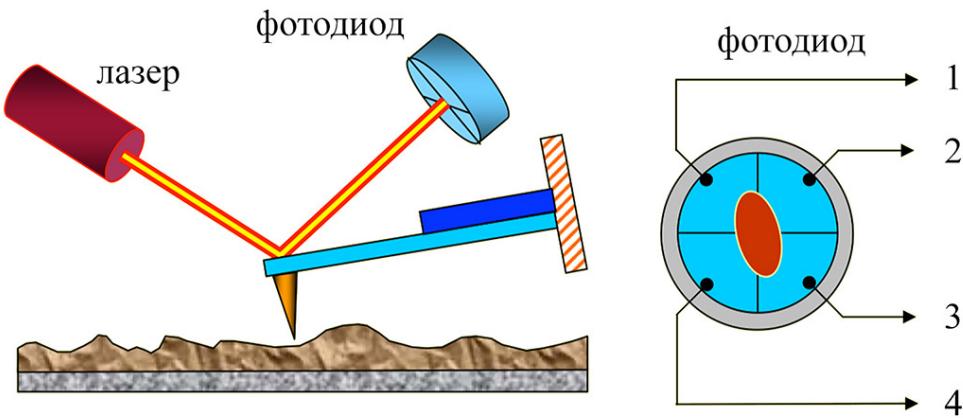


Рисунок 3.18 – Схема оптической регистрации изгиба кантилевера АСМ.

$I_4$  – значения токов после изменения положения консоли, то разностные токи в различных секциях фотодиода  $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$  будут однозначно характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ. Действительно, комбинация разностных токов вида

$$\Delta I_Z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4) \quad (3.17)$$

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

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3) \quad (3.18)$$

характеризует изгиб консоли под действием латеральных сил.

Величина  $\Delta I_Z$  используется в качестве входного параметра в петле обратной связи атомно-силового микроскопа. Система обратной связи обеспечивает постоянное значение  $\Delta I_Z$  с помощью пьезоэлектрического исполнительного элемента, который поддерживает изгиб консоли  $\Delta Z$  равным величине  $\Delta Z_0$ , 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, что позволяет впоследствии воспроизвести рельеф поверхности. Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, позволяющие исследовать поверхность образцов с атомарным разрешением.

## Глава 4. Результаты работы

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

### 4.1 Верификация модели сухого электронно-лучевого травления резиста

Для верификации разработанной модели методом СЭЛТР были получены периодические структуры в слое ПММА на кремниевой подложке. Как и в более ранних экспериментах, использовался резист PMMA 950K A2 от компании «Allresist», начальная толщина слоя ПММА составляла 500 нм. Экспонирование производилось в камере растрового электронного микроскопа CAMSCAN S-4, который был модифицирован для возможности нагрева образца. Давление в камере микроскопа поддерживалось на уровне  $10^{-5}$  мбар, энергия электронного пучка составляла 20 кэВ, диаметр пучка – около 600 нм.

Экспонирование резиста производилось “в кадр”, размеры кадра составляли  $2.4 \times 1.9$  мм<sup>2</sup>, число линий в кадре равнялось 625. Ток экспонирования  $I$  находился в диапазоне 4.56–5.62 нА, время экспонирования  $t_{\text{exp}}$  варьировалось от 100 до 200 с, таким образом, доза экспонирования на единицу длины линии  $D_l$  составляла 3.00–7.38 нКл/см. Температура образцов при экспонировании  $T$  варьировалась от 130 до 150 °С, скорость охлаждения подложки после экспонирования составляла около 0.2 °С/с (экспериментальная кривая охлаждения приведена на рисунке 4.1). Профили линий были получены методом атомно-силовой микроскопии с использованием микроскопа Nanopics 2100.

Полученные в эксперименте профили были промоделированы с использованием алгоритма, описанного в разделе 3.7 (рисунок 4.2). Для снижения требуе-

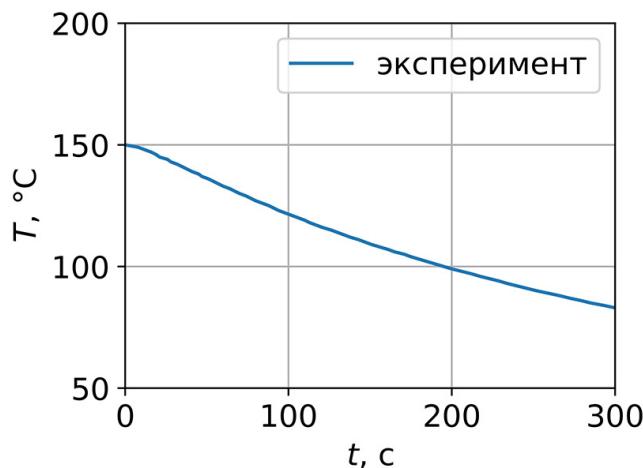


Рисунок 4.1 — Экспериментальная зависимость температуры подложки образца от времени при охлаждении после экспонирования.

мого машинного времени моделирование проводилось для участка одной линии длиной 100 нм, влияние соседних линий учитывалось за счет использования периодических граничных условий. Число разрывов молекул ПММА, локальная среднечисловая молекулярная масса ПММА и объемы микрополостей вычислялись для ячеек размерами  $100 \times 100 \times 5 \text{ нм}^3$  (по осям  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , соответственно).

Для учета стохастической природы алгоритма моделирования для каждого из экспериментальных профилей проводилось 100 независимых моделей и на основе профилей, полученных в отдельных моделях, рассчитывался усредненный промоделированный профиль. Здесь и далее термином “промоделированный профиль” будет обозначаться профиль, полученный именно таким образом. Сравнение экспериментальных и промоделированных профилей приведено на рисунке 4.3. Высокая степень воспроизведения экспериментальных профилей указывает на достоверность разработанной модели процесса СЭЛПР. Было также установлено, что при описанных выше параметрах экспонирования средняя длина кинетической цепи при деполимеризации ПММА остается постоянной на протяжении первых 100 с процесса, и ее значения составляют 100 и 150 для температур 130 и 150 °C соответственно. При дальнейшем экспонировании средняя длина кинетической цепи снижается, и на временном промежутке 100-200 с ее значения составляют 30 и 70 для температур 130 и 150 °C соответственно.

На рисунке 4.4 приведены зависимости среднеквадратичного отклонения точек промоделированных профилей от  $x$ -координаты, полученные на основе

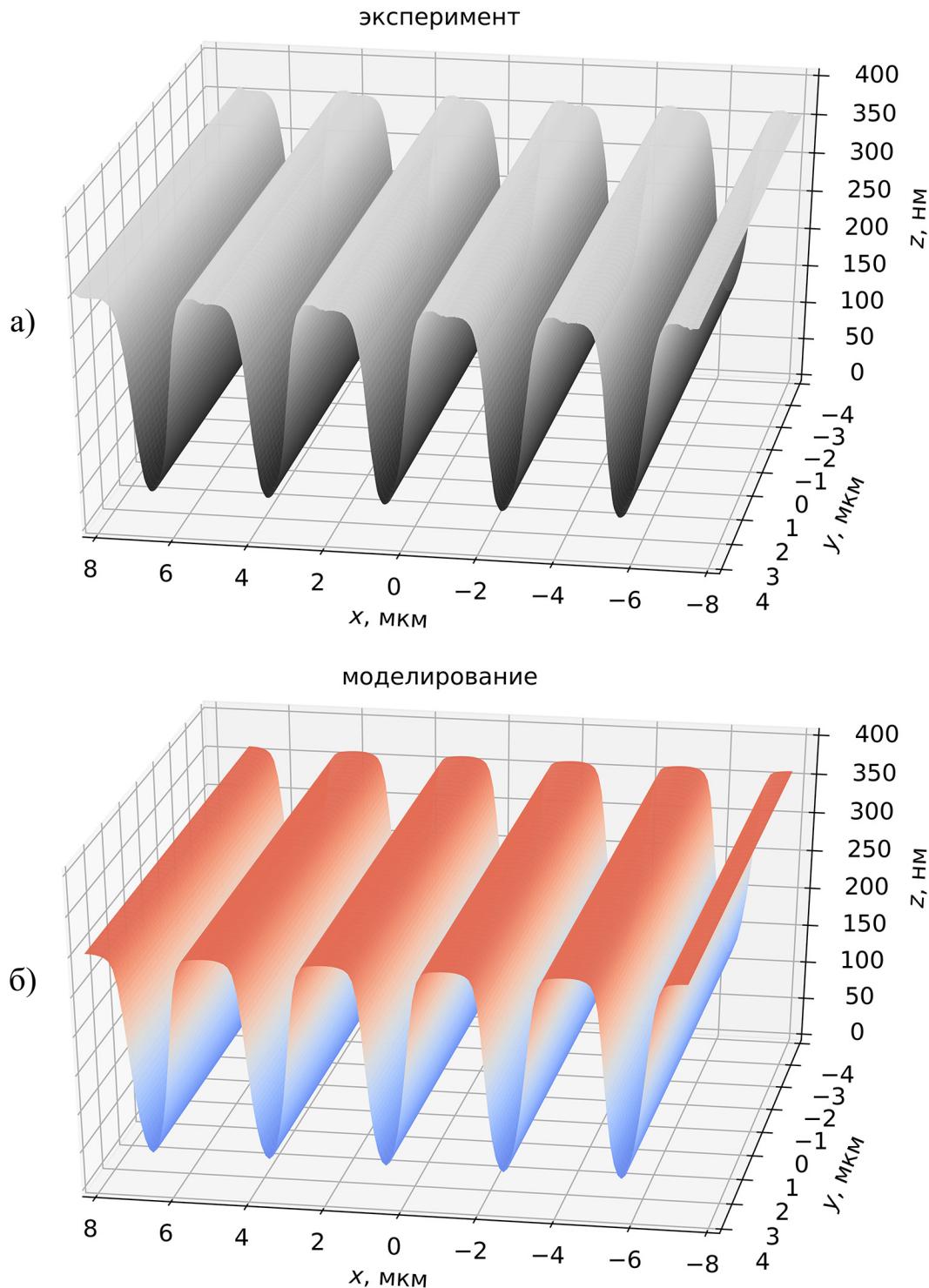


Рисунок 4.2 – Трехмерное изображение поверхности структуры, полученной методом СЭЛТР при  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{exp}} = 100$  с,  $I = 4.56$  нА (а) и поверхности, полученной при моделировании (б).

100 отдельно промоделированных профилей для каждого набора параметров экспонирования. Из рисунка видно, что для профилей, полученных при полном заполнении микрополостей внутри слоя ПММА на момент остывания образ-

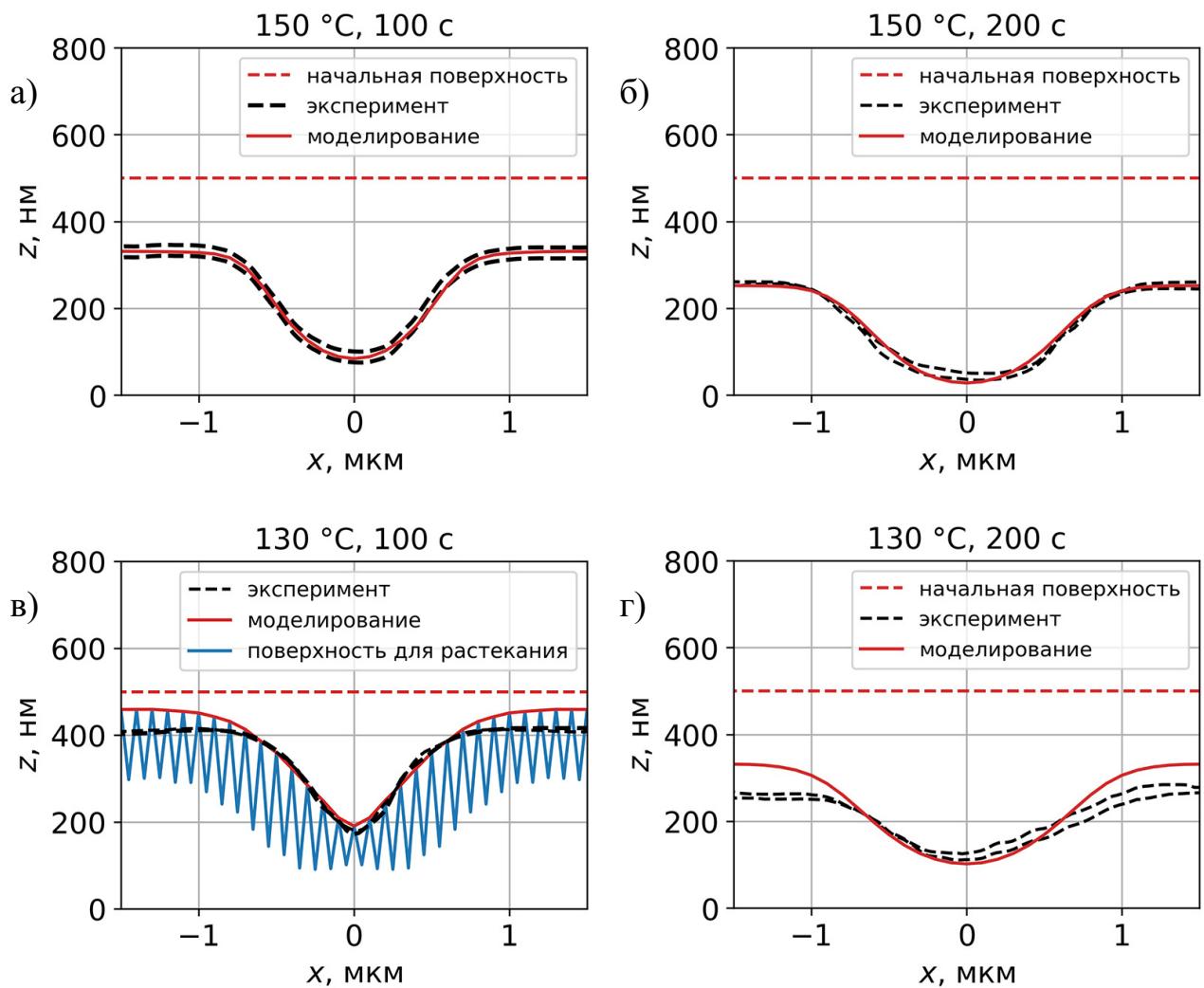


Рисунок 4.3 – Верификация разработанной модели процесс СЭЛТР – сравнение экспериментальных и промоделированных профилей для следующих условий экспонирования: а)  $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{exp}} = 100 \text{ с}$ ,  $D_l = 3.00 \text{ нКл/см}$ ; б)  $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{exp}} = 200 \text{ с}$ ,  $D_l = 6.73 \text{ нКл/см}$ ; в)  $T = 130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{exp}} = 100 \text{ с}$ ,  $D_l = 3.12 \text{ нКл/см}$ ; г)  $T = 130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{exp}} = 200 \text{ с}$ ,  $D_l = 7.38 \text{ нКл/см}$ . Во всех случаях начальная энергия электронного пучка составляла 20 кэВ, диаметр пучка – около 600 нм, охлаждение описывалось кривой, приведенной на рисунке 4.1. Чёрная пунктирная линия обозначает профили, полученные в эксперименте, красная пунктирная линия – начальное положение поверхности ПММА, синяя линия – пилообразную поверхность, использовавшуюся для моделирования растекания слоя ПММА со внутренними микрополостями.

ца, среднеквадратичное отклонение точек профиля составляет от 0.5 до 3 нм со средним значением около 2 нм. Однако, при наличии микрополостей внутри

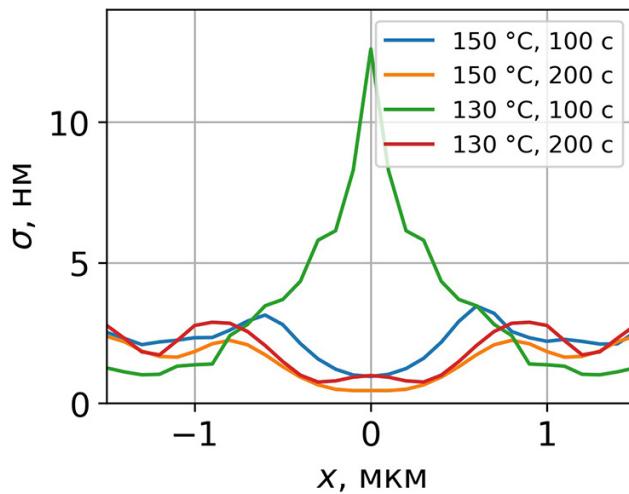


Рисунок 4.4 — Зависимости среднеквадратичного отклонения точек промоделированных профилей от  $x$ -координаты, полученные для каждого набора параметров экспонирования.

слоя ПММА на момент остывания (образец, приведенный на рисунке 4.3в) среднеквадратичное отклонение точек профиля в центре линии превышает 10 нм.

## 4.2 Предельное разрешение метода сухого электронно-лучевого травления резиста

Исследование экспериментальных профилей показало, что при использовании пучка диаметром около 600 нм латеральное разрешение метода СЭЛТР, которое может быть оценено как ширина профиля на полувысоте, составляет около 1 мкм. На основе разработанной модели СЭЛТР можно предложить два пути увеличения разрешения данного метода.

Во-первых, латеральное разрешение метода СЭЛТР может быть увеличено за счет использования узкого высокоэнергетического пучка. Малый диаметр пучка позволит локализовать большинство разрывов молекул ПММА в центре линии, что вызовет интенсивную деполимеризацию, образование мономера и снижение вязкости резиста в этой области. В свою очередь, за счет высокой энергии пучка будет снижено число разрывов на краях линии, вызванных обратно отраженными электронами. При этом будет необходимо подобрать вре-

мя экспонирования так, чтобы на момент остывания образца микрополости в центре линии заполнились, а микрополости на краях – остались незаполненными. Во-вторых, использование узкого низкоэнергетического пучка также может увеличить латеральное разрешение метода. При низкой энергии первичных электронов все разрывы полимерных молекул будут происходить вблизи центра линии за счет относительно небольшой глубины проникновения электронов. В этом случае микрополости будут формироваться только в ограниченной области вблизи центра линии, что исключит проседание краев линии.

Промоделированные профили, полученные методом методом СЭЛТР с латеральным разрешением, увеличенным обоими вышеописанными способами, приведены на рисунке 4.5. При моделировании диаметр пучка был принят равным 10 нм, температура образцов – 150 °C/с, начальная толщина слоя ПММА – 500 нм. Энергия пучка составляла 25 кэВ (высокоэнергетический пучок) и 5 кэВ (низкоэнергетический пучок), скорость охлаждения образцов – 10 °C/с. Экспонирование производилось вдоль одиночной линии, плотность тока экспонирования на единицу длины линии составляла 30 пА/см.

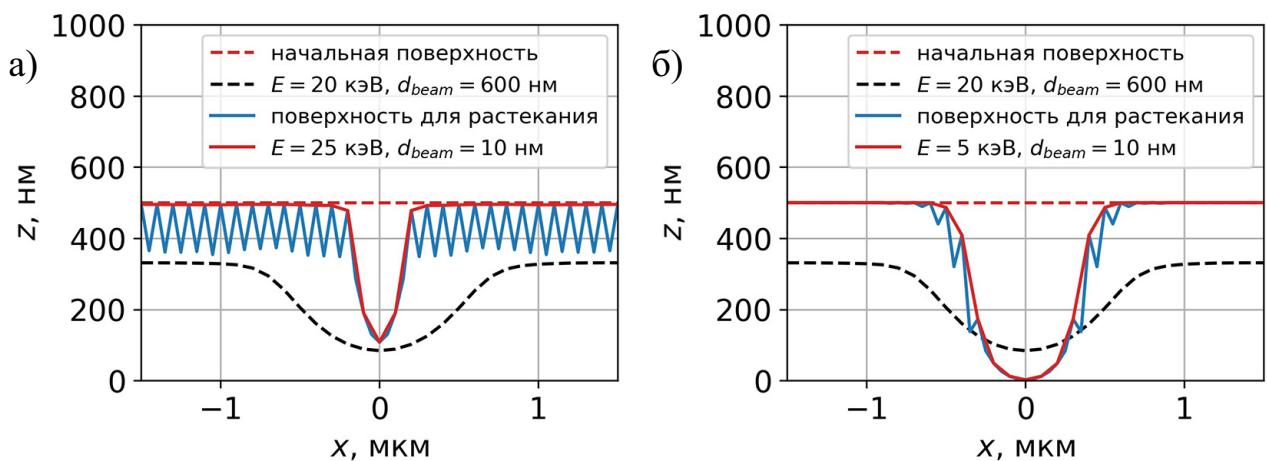


Рисунок 4.5 – Моделирование профилей, полученных методом СЭЛТР при использовании узкого пучка с энергией 25 кэВ (а) и 5 кэВ (б). Диаметр пучка равен 10 нм, температура образцов – 150 °C/с, начальная толщина слоя ПММА – 500 нм. Экспонирование производилось “в линию”, плотность тока на единицу длины линии составляла 30 пА/см, скорость охлаждения образцов – 10 °C/с. Для сравнения черной пунктирной линией обозначены профили, полученные в эксперименте с широким пучком (диаметром 600 нм) с начальной энергией 20 кэВ.

Исходя из результатов моделирования, можно заключить, что при использовании узкого высокоэнергетического пучка латеральное разрешение метода СЭЛТР составляет около 300 нм. Было также установлено, что в этом случае толщина слоя ПММА в центре линии ограничена снизу значением около 100 нм, причиной чего является относительно большая средняя длина свободного пробега электронов при высоких энергиях. Использование узкого низкоэнергетического пучка, в свою очередь, обеспечивает латеральное разрешение метода всего лишь около 600 нм, однако, делает возможным полное травление резиста в центре линии за счет относительно небольшой средней длины свободного пробега электронов при низких энергиях. Следует также отметить, что в этом случае профиль полученной линии будет более устойчив к процессам растекания после экспонирования, поскольку вязкость резиста на краях линии практически не будет уменьшаться.

При этом в обоих вышеописанных случаях угол наклона профиля на полувысоте составляет около  $70^\circ$ , что практически в три раза превышает максимальное значение угла наклона профиля в экспериментальных структурах (около  $25^\circ$ ).

#### **4.3 Влияние флуктуаций параметров экспонирования на результирующий профиль**

Разработанная модель СЭЛТР позволяет исследовать влияние параметров процесса на профиль линии, получаемой методом СЭЛТР. В том числе эта модель может использоваться для исследования влияния флуктуаций параметров экспонирования на результирующий профиль линии. Как и ранее, считалось, что экспонирование резиста в процессе СЭЛТР производится “в кадр” с параметрами кадра, описанными в разделе 4.1. В качестве исходных параметров экспонирования были приняты  $E = 20$  кэВ,  $T = 150$  °С,  $t_{\text{exp}} = 100$  с и  $I = 4.56$  нА, диаметр пучка составлял 600 нм, начальная толщина слоя ПММА – 500 нм, зависимость температуры образца от времени при его охлаждении описывалась экспериментальной кривой охлаждения, приведенной на рисунке 4.1 (профиль линии, получаемой при этих параметрах процесса СЭЛТР, приведен

на рисунке 4.3а). Поскольку в этом случае в резисте на момент остывания отсутствуют микрополости, среднеквадратичное отклонение точек промоделированных профилей было принято равным 2 нм (рисунок 4.4). Далее определялись значения параметров экспонирования (энергии пучка, тока экспонирования и температуры образца), при которых отклонения точек промоделированного профиля от исходного были сопоставимы со среднеквадратичным отклонением при моделировании (рисунки 4.6, 4.7 и 4.8).

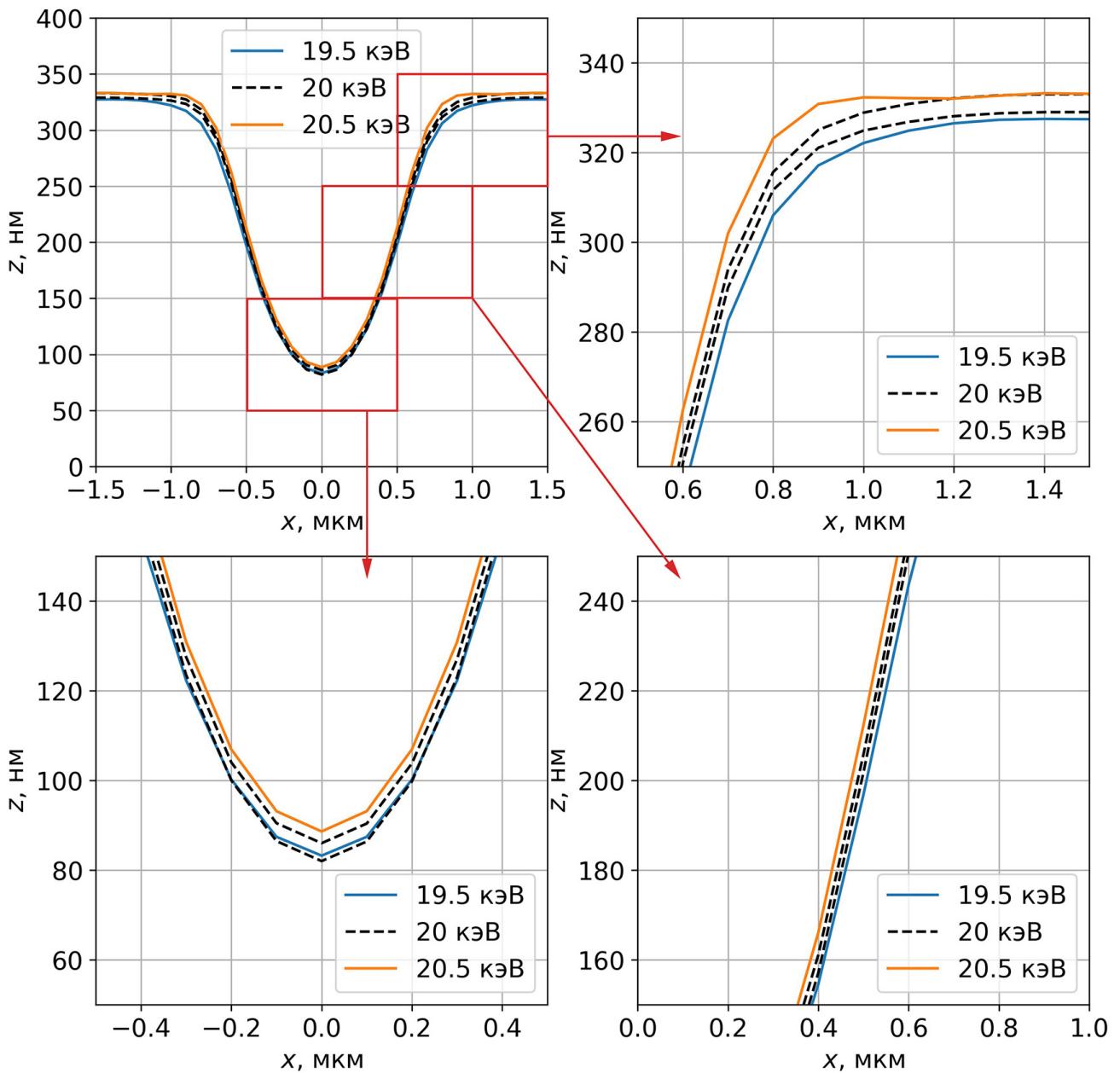


Рисунок 4.6 – Изменения профиля линии, полученной методом СЭЛПР, вызванные отклонениями энергии пучка от исходного значения 20 кэВ при  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{exp}} = 100$  с и  $I = 4.56$  нА.

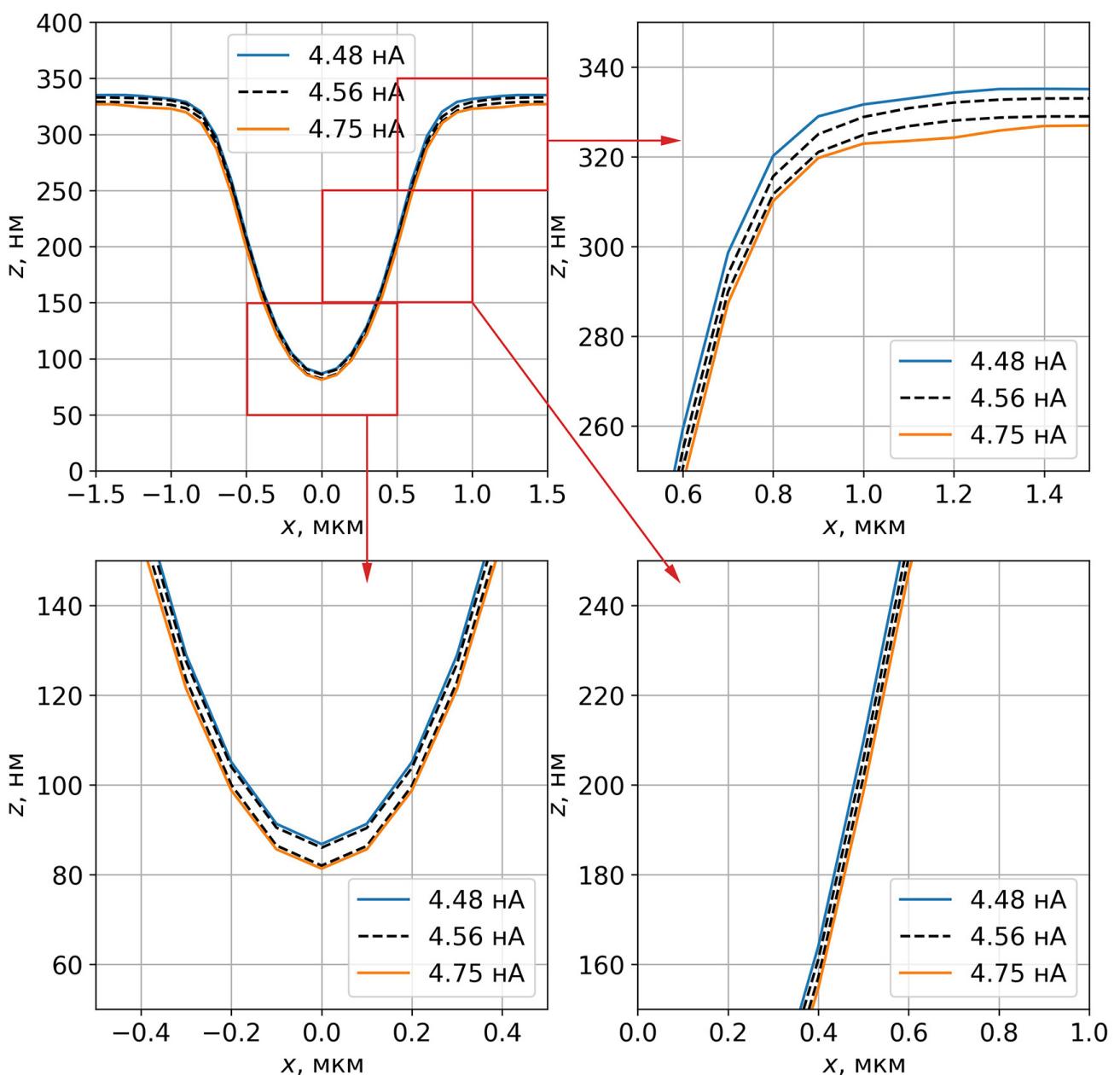


Рисунок 4.7 – Изменения профиля линии, полученной методом СЭЛТР, вызванные отклонениями тока экспонирования от исходного значения 4.56 нА при  $E = 20$  кэВ,  $T = 150$  °С и  $t_{\text{exp}} = 100$  с.

Как показано на рисунках 4.6, 4.7 и 4.8, интервалы значений энергии пучка, тока экспонирования и температуры образца, при которых точки промоделированного профиля находятся в пределах 2 нм от исходного профиля, составляют примерно 19.5–20.5 кэВ, 4.48–5.75 нА и 149–153 °С соответственно. Таким образом, в качестве требований к стабильности параметров экспонирования в методе СЭЛТР могут быть приняты максимально допустимые значения флюкту-

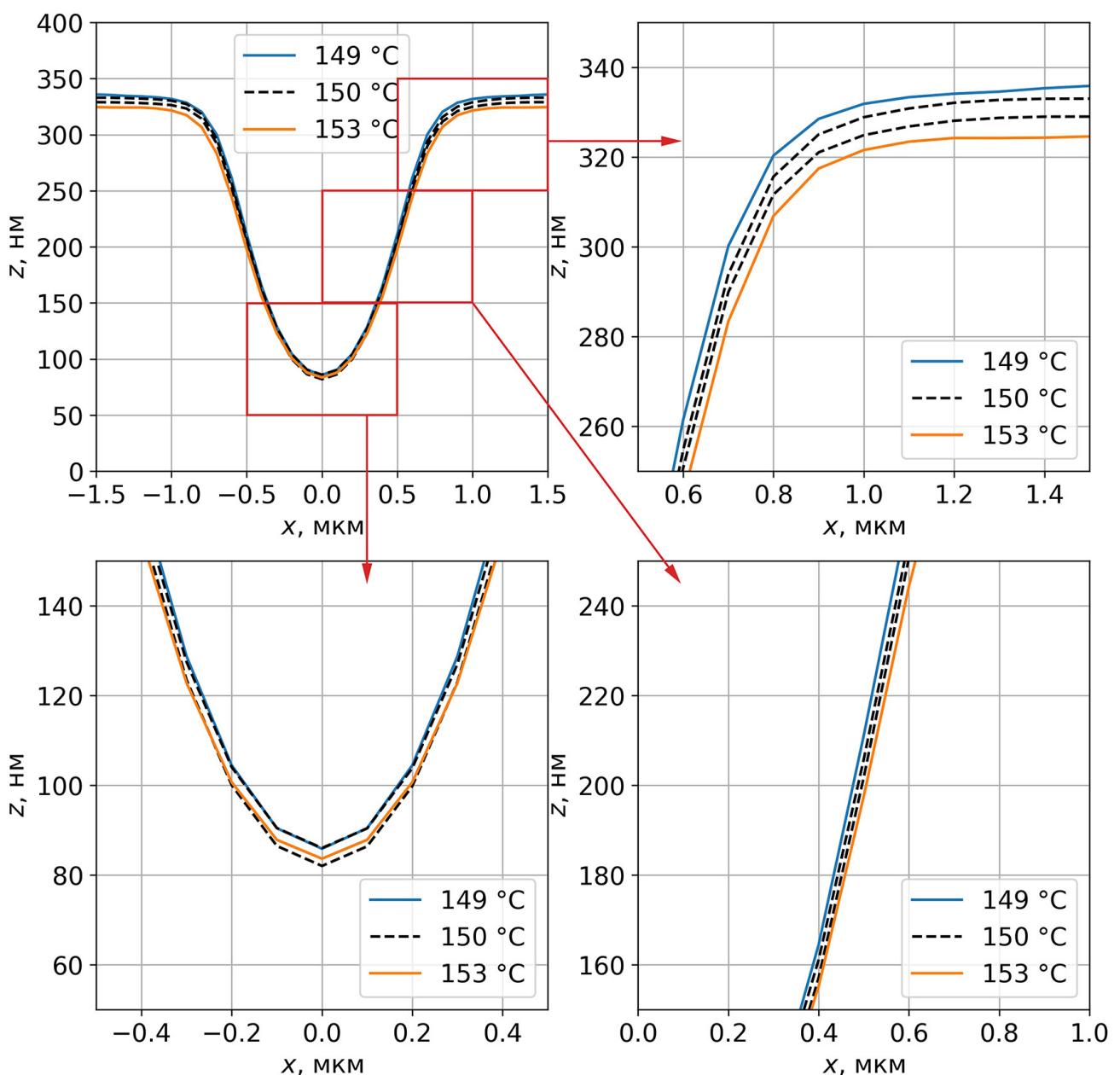


Рисунок 4.8 – Изменения профиля линии, полученной методом СЭЛТР, вызванные отклонениями температуры образца от исходного значения 150 °C при  $E = 20$  кэВ,  $t_{\text{exp}} = 100$  с и  $I = 4.56$  нА.

аций энергии пучка, тока экспонирования и температуры образца, составляющие 0.5 кэВ, 0.1 нА и 1 °C соответственно.

#### 4.4 Влияние скорости охлаждения образца на результирующий профиль

Важной особенностью метода СЭЛТР является тот факт, что формирование профиля завершается только при охлаждении образца до температуры около  $80^{\circ}\text{C}$ , что занимает некоторое время после окончания экспонирования. В данном разделе приводятся результаты моделирования конечного профиля линии, получаемой методом СЭЛТР, при значениях скорости охлаждения образца, отличающихся от скорости его охлаждения в эксперименте.

Как и ранее, считалось, что экспонирование резиста в процессе СЭЛТР производится “в кадр” с параметрами кадра, описанными в разделе 4.1. В качестве исходных параметров экспонирования были приняты  $T = 130^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{exp}} = 100$  с,  $I = 4.56$  нА, диаметр пучка составлял 600 нм, начальная толщина слоя ПММА – 500 нм, зависимость температуры образца от времени при охлаждении изначально описывалась экспериментальной кривой охлаждения, приведенной на рисунке 4.1 (профиль линии, получаемой в этих условиях, приведен на рисунке 4.3в). При данных параметрах процесса СЭЛТР в слое ПММА на момент остывания присутствуют микрополости, что обеспечивает меньший радиус кривизны профиля в центре линии по отношению к случаю полного заполнения микрополостей (рисунки 4.3а, 4.3б и 4.3г).

На рисунке 4.9 приведены промоделированные профили линий, полученных методом СЭЛТР при одинаковых условиях экспонирования, описанных выше, но с разными значениями скорости охлаждения образца после экспонирования. Результаты моделирования демонстрируют заметное влияние микрополостей в слое резиста на форму профиля, особенно в центре линии. Исходя из того, что среднеквадратичное отклонение точек промоделированных профилей в центре линии при наличии микрополостей составляет около 15 нм, требование к стабильности скорости охлаждения образца может быть сведено к максимально допустимой флюктуации скорости охлаждения образца, равной  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{с}$  (данное значение получено аналогично максимально допустимым значениям флюктуаций параметров экспонирования, приведенным ранее).

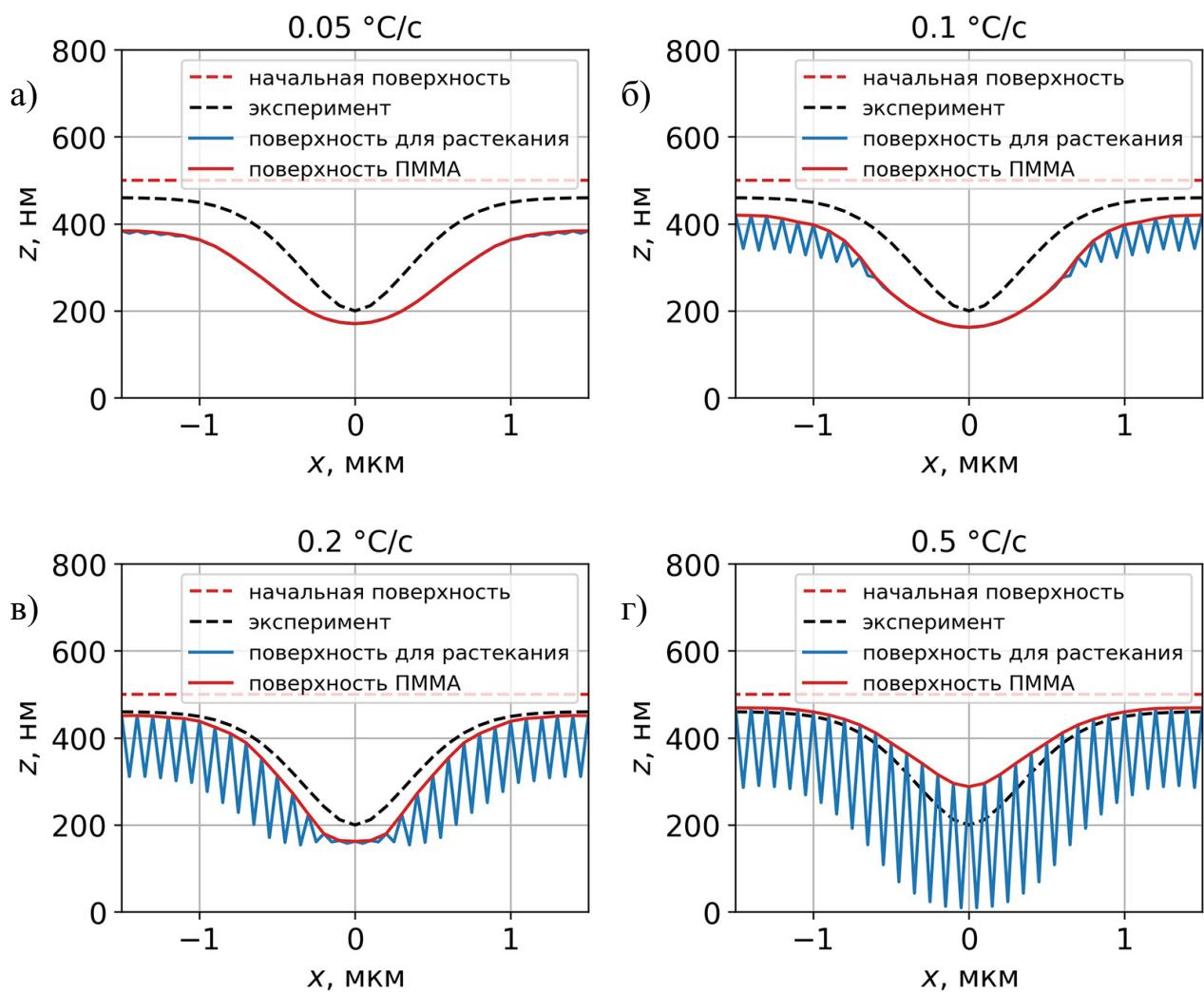


Рисунок 4.9 — Промоделированные профили, полученные методом СЭЛТР при  $T = 130$  °C,  $t_{\text{exp}} = 100$  с и  $I = 4.56$  нА. Скорость охлаждения образцов варьируется в пределах 0.05–0.5 °C.

#### 4.5 Применение метода сухого электронно-лучевого травления для формирования синусоидальных голограммических решеток

Проведенные эксперименты показали, что при экспонировании резиста в процессе СЭЛТР “в кадр” профиль получаемого рельефа имеет волнобразную форму. Вследствие этого целесообразным является изучение возможности использования метода СЭЛТР для формирования синусоидальных голограммических решеток, широко использующихся в оптике и получаемых в основном методом интерференционной литографии [113; 114]. Характерными параметрами

таких решеток являются плотность штрихов порядка 1000 1/мм и глубина рельефа порядка 100 нм [115].

Было проведено моделирование профиля рельефа, получаемого методом СЭЛТР при экспонировании “в кадр” с числом линий в кадре, равным 625, и отношением длины кадра к его ширине 1.3:1. Расстояние между линиями варьировалось от 0.5 до 2 мкм, температура образца и ток экспонирования были приняты равными 150 °С и 4.56 нА соответственно, начальная толщина слоя ПММА составляла 500 нм. В свою очередь, диаметр пучка, время экспонирования и скорость охлаждения образца после экспонирования подбирались для получения профиля, максимально близкого к синусоидальному. Результаты моделирования представлены на рисунках 4.10, 4.11 и 4.12.

На основании результатов моделирования можно заключить, что методом СЭЛТР могут быть получены синусоидальные голограммические решетки с периодом до 0.5 мкм, что соответствует плотности штрихов 2000 1/мм. Как показано на рисунке 4.10, рельеф с синусоидальным профилем может быть получен как при полном или частичном наличии микрополостей в слое резиста (рисунки 4.10а, 4.10б), так и при их отсутствии (рисунки 4.10в, 4.10г). При начальной толщине слоя ПММА, равной 500 нм, глубина рельефа может составлять от 0 до 200 нм в зависимости от концентрации микрополостей в слое ПММА. При этом среднеквадратичное отклонение промоделированных профилей от графика функции синус составляет менее 5% от глубины решетки. Полученные в ПММА синусоидальные решетки могут быть в дальнейшем покрыты металлом или перенесены в металл путем травления в реакторе индуктивно-связанной плазмы [2], что обеспечит формирование отражательной синусоидальной голограммической решетки.

#### **4.6 Протекание сухого электронно-лучевого травления при экспонировании по произвольной области**

Приведенные выше промоделированные профили относятся к структурам, получаемым методом СЭЛТР при экспонировании вдоль серии параллельных линий либо вдоль одиночной линии. Однако, при моделировании может быть

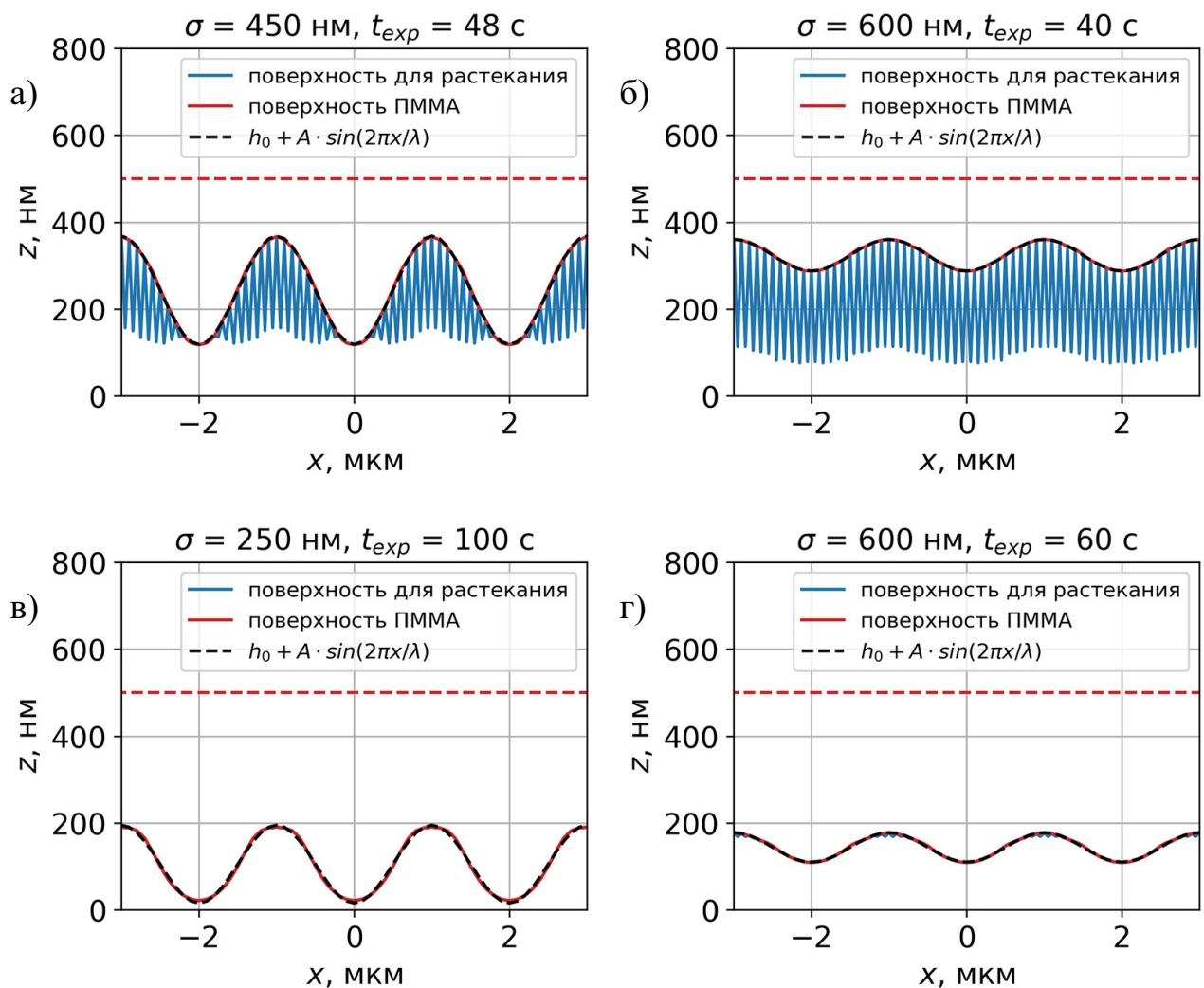


Рисунок 4.10 – Промоделированные синусоидальные профили с пространственным периодом  $\lambda = 2$  мкм, полученные методом СЭЛТР в слое ПММА с начальной толщиной 500 нм. Температура образцов при экспонировании – 150 °C, ток экспонирования – 4.56 нА, распределение плотности тока в пучке считается нормальным со среднеквадратичным отклонением  $\sigma$ . Значения  $\sigma$  и  $t_{exp}$  были подобраны для получения синусоидального профиля. После экспонирования образец а) охлаждался со скоростью 10 °C/c, образцы б)–г) – со скоростью 1 °C/c. Чёрная пунктирная линия обозначает аппроксимацию промоделированного профиля функцией синус.

заложено произвольное распределение плотности тока по области экспонирования. Для демонстрации возможностей алгоритма были промоделированы профили, получаемые при экспонировании электронным лучом, плотность тока в котором описывается суммой двух (рисунки 4.13а, 4.13б) или четырех (рисун-

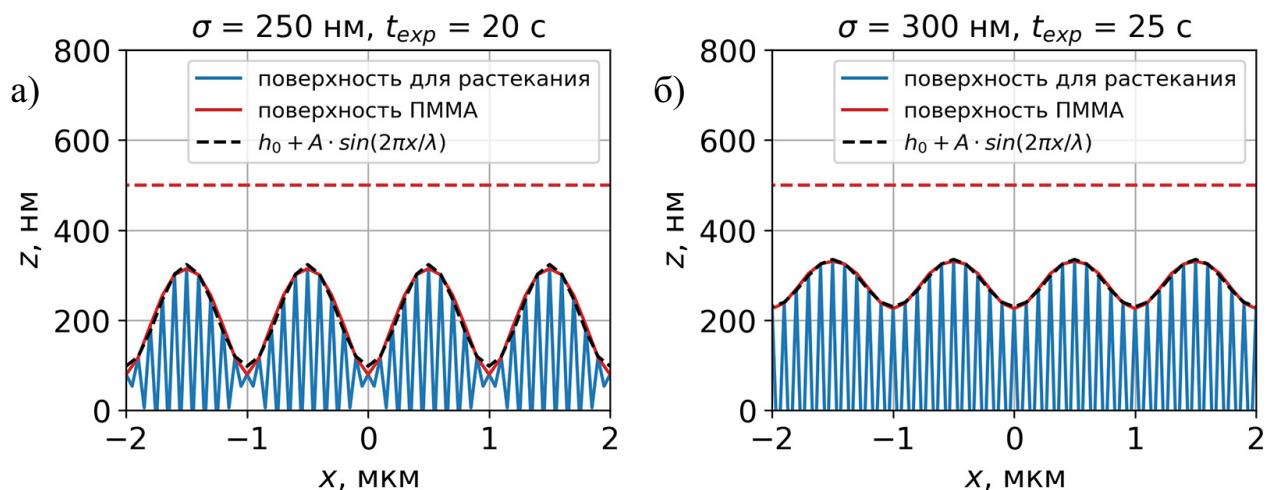


Рисунок 4.11 – Промоделированные синусоидальные профили с пространственным периодом  $\lambda = 1$  мкм, полученные методом СЭЛТР в слое ПММА с начальной толщиной 500 нм. Температура образцов при экспонировании – 150 °C, ток экспонирования – 4.56 нА, распределение плотности тока в пучке считается нормальным со среднеквадратичным отклонением  $\sigma$ . Значения  $\sigma$  и  $t_{\text{exp}}$  были подобраны для получения синусоидального профиля. После экспонирования образец а) охлаждался со скоростью 1 °C/c, образец б) – со скоростью 5 °C/c. Чёрная пунктирная линия обозначает аппроксимацию промоделированного профиля функцией синус.

ки 4.13в, 4.13г) функций Гаусса. За счет этого разработанные в данной работе модель СЭЛТР и алгоритм моделирования профиля линии, получаемой в этом процессе, могут использоваться при определении параметров для формирования методом СЭЛТР необходимого профиля. В самом деле, для получения методом СЭЛТР рельефа, профиль которого согласуется с предельным разрешением метода, параметры экспонирования и последующего охлаждения образца могут быть подобраны путем многократного моделирования конечного профиля с учетом выявленных особенностей метода.

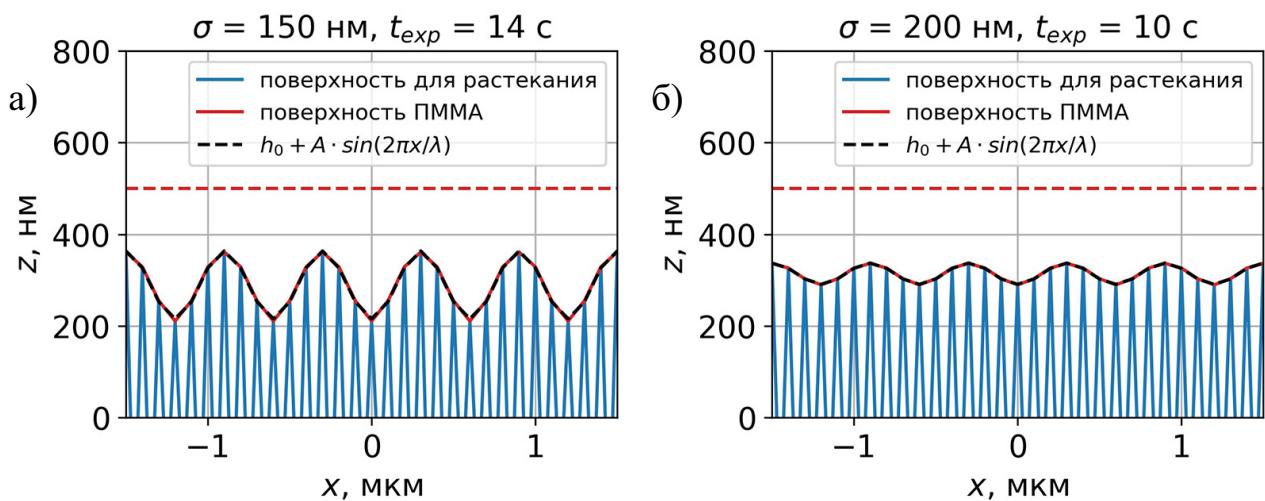


Рисунок 4.12 – Промоделированные синусоидальные профили с пространственным периодом  $\lambda = 0.6$  мкм, полученные методом СЭЛТР в слое ПММА с начальной толщиной 500 нм. Температура образцов при экспонировании – 150 °C, ток экспонирования – 4.56 нА, распределение плотности тока в пучке считается нормальным со среднеквадратичным отклонением  $\sigma$ . Значения  $\sigma$  и  $t_{exp}$  были подобраны для получения синусоидального профиля. После экспонирования образец а) охлаждался со скоростью 10 °C/c, образец б) – со скоростью 2 °C/c. Черная пунктирная линия обозначает аппроксимацию промоделированного профиля функцией синус.

#### 4.7 Выводы по главе

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать следующие выводы:

- Разработанная модель СЭЛТР, учитывающая рассеяние электронного пучка, электронно-стимулированные разрывы молекул резиста, электронно-стимулированную термическую деполимеризацию резиста и процессы растекания, позволяет с высокой точностью воспроизвести профили линий, полученных в эксперименте;
- Микрополости, образующиеся в слое резиста за счет процессов деполимеризации резиста и диффузии мономера, оказывают существенное влияние на профиль линии, получаемой методом СЭЛТР. Наличие микрополостей в центре линии на момент остывания обеспечивает меньший

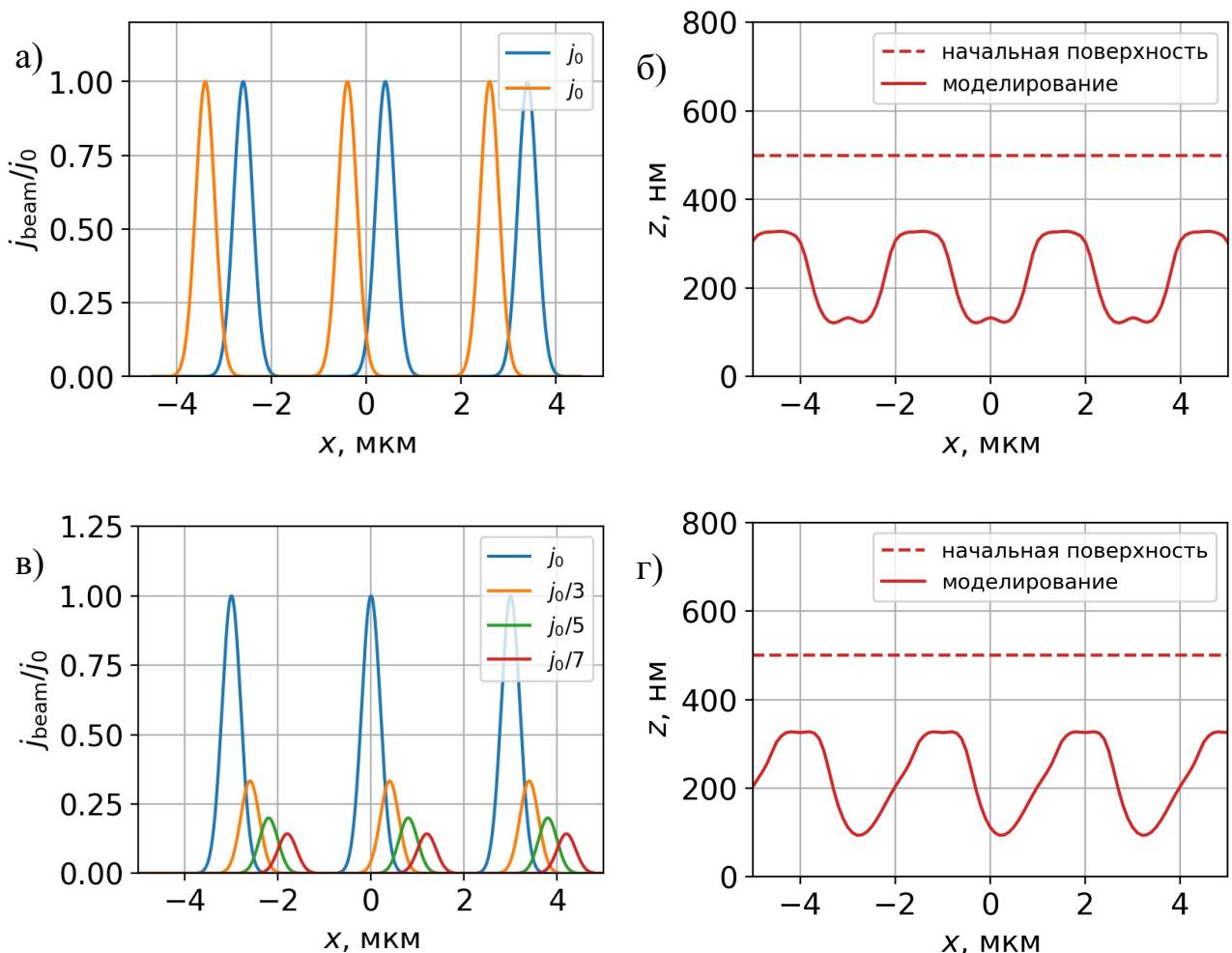


Рисунок 4.13 – Промоделированные периодические профили с периодом 3 мкм, полученные в слое ПММА с начальной толщиной 500 нм методом СЭЛТР при экспонировании по области для двух различных распределений плотности тока в пучке. Температура резиста при экспонировании – 150 °C/c, время экспонирования – 100 с, ток экспонирования – 4.56 нА. Экспонирование резиста производится “в кадр” с параметрами кадра, описанными в разделе 4.1. Охлаждение производится в соответствии с кривой охлаждения, приведенной на рисунке 4.1.

радиус кривизны профиля линии по отношению к тому случаю, когда микрополости на момент остывания отсутствуют;

- Для получения максимального латерального разрешения в методе СЭЛТР следует использовать узкий электронный пучок (шириной до 10 нм) с энергией от 25 кэВ. При этом также следует обеспечить высокую скорость охлаждения образца после экспонирования для предотвращения заполнения микрополостей на краях линии. В этом случае раз-

решение метода СЭЛТР и угол наклона стенок линии составят примерно 300 нм и 70° соответственно;

- Максимально допустимые значения флуктуаций параметров экспонирования в процессе СЭЛТР, при которых возможно получение необходимого профиля, составляют около 0.5 кэВ, 0.1 нА и 1 °С для энергии пучка, тока экспонирования и температуры образца соответственно;
- Формирование профиля линии в процессе СЭЛТР происходит не только на стадии экспонирования – при охлаждении образца профиль продолжает формироваться за счет процессов растекания, что приводит к уменьшению глубины профиля и увеличению его ширины. Таким образом, для обеспечения высокого аспектного отношения структур, получаемых методом СЭЛТР, следует обеспечить как можно более высокую скорость охлаждения образца после экспонирования. При этом максимально допустимое значение флуктуации скорости охлаждения образца, при котором возможно получение необходимого профиля, составляет около 0.1 °С/с;
- Метод СЭЛТР может быть использован для получения синусоидальных голографических решеток с плотностью штрихов до 2000 1/мм;
- Разработанный алгоритм позволяет промоделировать рельеф, получаемый методом СЭЛТР при экспонировании с произвольным распределением плотности тока по области. За счет этого алгоритм может быть использован в целях определения параметров СЭЛТР для формирования необходимого профиля.

## Заключение

В данной работе проводится исследование относительно нового метода формирования трехмерных микро- и наноструктур – сухого электронно-лучевого травления резиста (СЭЛТР). В основе данного метода лежит реакция цепной термической деполимеризации, которая протекает при экспонировании позитивного полимерного резиста электронным лучом при температурах, превышающих температуру стеклования резиста. Свободный мономер, образующийся в слое резиста в ходе деполимеризации, в дальнейшем покидает объем травления за счет процессов диффузии, что приводит к образованию микрополостей в слое резиста. В условиях метода СЭЛТР вязкость резиста снижается до значений, при которых становятся явно выражеными процессы растекания, что приводит к заполнению микрополостей и формированию профиля линии непосредственно на стадии экспонирования. Таким образом, метод СЭЛТР является одностадийным, при этом он может быть реализован в большинстве электронно-лучевых систем с минимальными модификациями – необходимо обеспечить возможность нагрева образца и эффективное выведение или захват образующегося мономера. По сравнению с существующими методами микро- и наноструктурирования преимущества метода СЭЛТР заключаются в относительной простоте и высокой производительности, обеспечиваемой реакцией цепной термической деполимеризации.

До настоящего времени проводились лишь экспериментальные исследования данного метода, которые позволили выявить его характерные особенности – высокую производительность, слаженный профиль получаемого рельефа, а также ограниченное латеральное разрешение метода и невысокий угол наклона профиля. В большинстве экспериментов производилось экспонирование резиста “в кадр” с промежутком между линиями в несколько микрон, что продемонстрировало возможность получения в резисте волнообразного рельефа глубиной в несколько сотен нанометров. Было продемонстрировано, что в текущем виде метод СЭЛТР может быть использован для формирования дифракционных и голограмических оптических элементов, однако, низкие латеральное разрешение метода и аспектное отношение получаемых структур ограничивали область применения метода. Поскольку в методе СЭЛТР рельеф формируется за

счет одновременного протекания нескольких различных процессов, определение влияния каждого из них на конечный профиль рельефа, выявление путей оптимизации метода и оценка его возможностей на основе лишь экспериментальных исследований представлялись затруднительными. Таким образом, целесообразным являлось создание физической модели метода СЭЛТР, которая позволила бы определить возможности метода и оптимизировать его для применения в различных областях.

Основными процессами, протекающими при СЭЛТР, являются рассеяние электронного пучка в резисте и подложке, электронно-стимулированные разрывы молекул резиста, электронно-стимулированная термическая деполимеризация резиста, диффузия мономера и растекание резиста. Некоторые из этих процессов достаточно хорошо изучены – так, в настоящее время существуют высокоточные модели упругого и неупругого рассеяния электронного пучка в веществе. В то же время, некоторые процессы являются изученными относительно слабо – например, для описания электронно-стимулированных разрывов молекул резиста существует только макроскопический подход, основанный на анализе распределения энергии, выделившейся в слое резисте. Существующие кинетические модели термической деполимеризации полимеров, в свою очередь, требуют задания различных констант, значения которых приведены в литературе лишь для некоторых частных случаев. В отдельную группу можно выделить процессы диффузии мономера и растекания резиста – для этих процессов существуют простые и в то же время достаточно точные модели, однако, они не могут быть использованы в исходном виде в силу неоднородности резиста в методе СЭЛТР. Таким образом, для описания процессов, протекающих при сухом электронно-лучевом травлении резиста, требовалась существенная доработка существующих моделей либо разработка на их основе новых моделей.

В основе разработанной в данной работе модели СЭЛТР лежит алгоритм моделирования рассеяния электронного пучка в резисте и подложке методом Монте-Карло. Используемая в нем модель неупругого рассеяния электронного пучка в резисте позволяет промоделировать акты электрон-электронного, электрон-фононного и электрон-поляронного рассеяния. В качестве приводящих к разрыву молекул резиста рассматривались акты электрон-электронного рассеяния, и для моделирования электронно-стимулированных разрывов молекул была введена вероятность разрыва при электрон-электронном рассеянии. Ее значения

для различных температур были найдены за счет моделирования эксперимента по определению радиационно-химического выхода разрывов путем анализа молекулярно-массового распределения проэкспонированного резиста. Моделирование слоя резиста и актов электрон-электронного рассеяния в нем позволило промоделировать молекулярно-массовое распределение проэкспонированного резиста при различных значениях вероятности разрыва и для каждой температуры подобрать значение, обеспечивающее соответствие между промоделированным и экспериментальным значениями радиационно-химического выхода разрывов.

Разработанный алгоритм моделирования электронно-стимулированных разрывов молекул резиста позволил промоделировать константу скорости инициирования кинетической цепи при деполимеризации в различных областях резиста. Ее значения в дальнейшем использовалось для численного решения системы кинетических уравнений, описывающих деполимеризацию резиста, что позволило промоделировать изменение локальной среднечисловой молекулярной массы резиста в ходе экспонирования. Учитывая, что среднечисловая молекулярная масса и температура резиста определяют как значение коэффициента диффузии мономера в слое резиста, так и вязкость резиста, это позволило промоделировать локальные значения коэффициента диффузии и вязкости в различные моменты процесса СЭЛТР. Решение уравнения диффузии с промоделированными значениями коэффициента диффузии показало, что временем диффузии мономера из слоя резиста можно пренебречь по сравнению с характерным временем протекания других процессов.

Неравномерное экспонирование резиста в процессе СЭЛТР приводит к неоднородному профилю вязкости резиста, и для моделирования процессов растекания был разработан подход на основе метода конечных элементов. Для различных значений вязкости резиста были рассчитаны соответствующие значения подвижности вершин его поверхности, что позволило в дальнейшем задать необходимое распределение подвижности вершин и численно промоделировать эволюцию поверхности резиста. При этом для упрощения задачи растекания слой резиста со внутренними микрополостями представлялся в виде пилообразной структуры, объем внутренних зубьев которой равнялся суммарному объему микрополостей.

Модели отдельных процессов, протекающих при СЭЛТР, были объединены в модель процесса СЭЛТР – все время экспонирования разделялось на про-

межутки времени величиной 1 с, и в течении каждого промежутка последовательно моделировались вышеописанные процессы. После моделирования экспонирования резиста также моделировалось его растекание при остывании. Для верификации разработанной модели использовались образцы, полученные методом СЭЛТР при экспонировании резиста “в кадр” в растровом электронном микроскопе при различных значениях температуры и времени экспонирования. Сравнение экспериментальных и промоделированных профилей продемонстрировало достоверность разработанной модели.

Алгоритм моделирования, созданный на основе разработанной модели сухого электронно-лучевого травления резиста, позволяет промоделировать профиль линии, получаемой методом СЭЛТР при произвольных параметрах экспонирования и охлаждения образца, что в дальнейшем было использовано для детального изучения данного метода. Было установлено, что минимальная ширина и максимальный угол наклона стенок канавки, получаемой методом СЭЛТР при экспонировании в линию, составляют около 300 нм и 70° соответственно. Было исследовано влияние флуктуаций параметров экспонирования и последующего охлаждения образца на результирующий профиль линии, что позволило сформулировать требования к стабильности параметров в методе СЭЛТР. Помимо этого, было продемонстрировано, что метод СЭЛТР может быть использован для формирования синусоидальных голограмических решеток с плотностью штрихов до 2000 1/мм. Было также показано, что разработанный алгоритм позволяет промоделировать рельеф, получаемый методом СЭЛТР при экспонировании с произвольным распределением плотности тока по области. За счет этого алгоритм может быть использован в целях определения параметров СЭЛТР для формирования необходимого профиля.

## Список литературы

1. A new method of formation of the masking image (relief) directly during the electron-beam exposure of the resist / M. A. Bruk [и др.] // Russian Microelectronics. — 2013. — т. 42, № 5. — с. 261—269.
2. Formation of micro- and nanostructures with well-rounded profile by new e-beam lithography principle / M. Bruk [и др.] // Microelectronic Engineering. — 2016. — т. 155. — с. 92—96.
3. Радиационная деполимеризация полиметилметакрилата, адсорбированного на силохроме / М. А. Брук [и др.] // Высокомолекулярные соединения, Серия А. — 1999. — № 2. — с. 256—262.
4. Некоторые особенности нового метода формирования микрорельефа путём прямого электронно-лучевого травления резиста / М. Брук [и др.] // Компьютерная оптика (Computer Optics). — 2015. — т. 39, № 2. — с. 204—210.
5. Chou S. Y. Nanoimprint lithography // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. — 1996. — т. 14, № 6. — с. 4129.
6. Guo L. J. Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements // Advanced Materials. — 2007. — т. 19, № 4. — с. 495—513.
7. Nanoimprint lithography: an enabling technology for nanophotonics / Y. Yao [и др.] // Applied Physics A: Materials Science and Processing. — 2015. — т. 121, № 2. — с. 327—333.
8. Guo L. J., Cheng X., Chou C. F. Fabrication of Size-Controllable Nanofluidic Channels by Nanoimprinting and Its Application for DNA Stretching // Nano Letters. — 2004. — т. 4, № 1. — с. 69—73.
9. Konijn M., Alkaisi M. M., Blaikie R. J. Nanoimprint lithography of sub-100 nm 3D structures // Microelectronic Engineering. — 2005. — т. 78/79, № 1—4. — с. 653—658.

10. High Quality 3D Photonics using Nano Imprint Lithography of Fast Sol-gel Materials / O. Bar-On [и др.] // Scientific Reports. — 2018. — т. 8, № 1. — с. 1–7.
11. Three-Dimensional  $\mu$ -Printing: An Enabling Technology / J. K. Hohmann [и др.] // Advanced Optical Materials. — 2015. — т. 3, № 11. — с. 1488–1507.
12. Finer features for functional microdevices / S. Kawata [и др.] // Nature. — 2001. — т. 412, № 6848. — с. 697–698.
13. 3D printed microfluidic devices: enablers and barriers / S. Waheed [и др.] // Lab on a Chip. — 2016. — т. 16, № 11. — с. 1993–2013.
14. Dittrich P. S., Schwille P. Spatial Two-Photon Fluorescence Cross-Correlation Spectroscopy for Controlling Molecular Transport in Microfluidic Structures // Analytical Chemistry. — 2002. — т. 74, № 17. — с. 4472–4479.
15. Biomimicry at the nanoscale: current research and perspectives of two-photon polymerization / A. Marino [и др.] // Nanoscale. — 2015. — т. 7, № 7. — с. 2841–2850.
16. Two-Photon Polymerization of Sub-micrometric Patterned Surfaces: Investigation of Cell-Substrate Interactions and Improved Differentiation of Neuron-like Cells / A. Marino [и др.] // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2013. — т. 5, № 24. — с. 13012–13021 ; — PMID: 24309089.
17. 3D-printed eagle eye: Compound microlens system for foveated imaging / S. Thiele [и др.] // Science Advances. — 2017. — т. 3, № 2.
18. Three-Dimensional Nanostructures for Photonics / G. von Freymann [и др.] // Advanced Functional Materials. — 2010. — т. 20, № 7. — с. 1038–1052.
19. Additive-Free All-Carbon Composite: A Two-Photon Material System for Nanopatterning of Fluorescent Sub-Wavelength Structures / A. Jaiswal [и др.] // ACS Nano. — 2021. — т. 15, № 9. — с. 14193–14206.
20. Lu C., Lipson R. H. Interference lithography: A powerful tool for fabricating periodic structures // Laser and Photonics Reviews. — 2010. — т. 4, № 4. — с. 568–580.
21. Arrays of nanoscale magnetic dots: Fabrication by x-ray interference lithography and characterization / L. J. Heyderman [и др.] // Applied Physics Letters. — 2004. — т. 85, № 21. — с. 4989–4991.

22. Large-area magnetic metamaterials via compact interference lithography / N. Feth [и др.] // Optics Express. – 2007. – т. 15, № 2. – с. 501.
23. Fabrication of three-dimensional polymer photonic crystal structures using single diffraction element interference lithography / I. Divlansky [и др.] // Applied Physics Letters. – 2003. – т. 82, № 11. – с. 1667–1669.
24. Holographic lithography for biomedical applications / E. Stankevicius [и др.] // Laser Sources and Applications. – 2012. – т. 8433. – с. 843312.
25. A path to ultranarrow patterns using self-assembled lithography / Y. S. Jung [и др.] // Nano Letters. – 2010. – т. 10, № 3. – с. 1000–1005.
26. Grayscale lithography—automated mask generation for complex three-dimensional topography / J. Loomis [и др.] // Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS. – 2016. – т. 15, № 1. – с. 013511.
27. Kirchner R., Schift H. Mobility based 3D simulation of selective, viscoelastic polymer reflow using surface evolver Mobility based 3D simulation of selective, viscoelastic polymer reflow // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2014. – т. 32, № 6. – 06F701.
28. Development of a deep silicon phase fresnel lens using gray-scale lithography and deep reactive ion etching / B. Morgan [и др.] // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2004. – т. 13, № 1. – с. 113–120.
29. Nock V., Blaikie R. J. Fabrication of optical grayscale masks for tapered microfluidic devices // Microelectronic Engineering. – 2008. – т. 85, № 5/6. – с. 1077–1082.
30. Maskless direct write grayscale lithography for MEMS applications / C. McKenna [и др.] // Biennial University/Government/Industry Microelectronics Symposium - Proceedings. – 2010.
31. Kirchner R., Schift H. Thermal reflow of polymers for innovative and smart 3D structures: A review // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2019. – т. 92, March. – с. 58–72.
32. Plow and ridge nanofabrication / W. Shim [и др.] // Small. – 2013. – т. 9, № 18. – с. 3058–3062.

33. High-speed, sub-15 nm feature size thermochemical nanolithography / R. Szoszkiewicz [и др.] // Nano Letters. — 2007. — т. 7, № 4. — с. 1064—1069.
34. High-field scanning probe lithography in hexadecane: Transitioning from field induced oxidation to solvent decomposition through surface modification / I. Suez [и др.] // Advanced Materials. — 2007. — т. 19, № 21. — с. 3570—3573.
35. Nanopatterning of carbonaceous structures by field-induced carbon dioxide splitting with a force microscope / R. Garcia [и др.] // Applied Physics Letters. — 2010. — т. 96, № 14. — с. 1—4.
36. Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air / J. A. Dagata [и др.] // Applied Physics Letters. — 1990. — т. 56, № 20. — с. 2001—2003.
37. Applications of dip-pen nanolithography // Nature Nanotechnology. — 2007. — т. 2, № 3. — с. 145—155.
38. Controlling the number of proteins with dip-pen nanolithography / E. Bellido [и др.] // Advanced Materials. — 2010. — т. 22, № 3. — с. 352—355.
39. Simha R., Wall L. A., Blatz P. J. Depolymerization as a chain reaction // Journal of Polymer Science. — 1950. — т. 5, № 5. — с. 615—632.
40. Cowley P. R. E. J., Melville H. W. The photo-degradation of polymethylmethacrylate II. Evaluation of absolute rate constants for a depolymerization reaction // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1952. — т. 211, № 1106. — с. 320—334.
41. Cowley P. R. E. J., Melville H. W. The photo-degradation of polymethylmethacrylate I. The mechanism of degradation // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1952. — т. 210, № 1103. — с. 461—481.
42. Mita I., Obata K., Horie K. Photoinitiated Thermal Degradation of Polymers II. Poly(methyl methacrylate) // Polymer Journal. — 1990. — т. 22, № 5. — с. 397—410.
43. Inaba A., Kashiwagi T., Brown J. E. Effects of initial molecular weight on thermal degradation of poly(methyl methacrylate): Part 1-Model 1 // Polymer Degradation and Stability. — 1988. — т. 21, № 1. — с. 1—20.

44. Probe-Based 3-D Nanolithography Using Self-Amplified Depolymerization Polymers / A. W. Knoll [и др.] // Advanced Materials. — 2010. — т. 22, № 31. — с. 3361—3365.
45. Li K., Oprysko M. M. Laser writing on a novel bilayer resist structure // Applied Physics Letters. — 1985. — т. 46, № 10. — с. 997—999.
46. The photo-degradation of polymethylmethacrylate II. Evaluation of absolute rate constants for a depolymerization reaction // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1952. — т. 211, № 1106. — с. 320—334.
47. Grassie N., Melville H. W. The thermal degradation of polyvinyl compounds. I. A new type of molecular still // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1949. — т. 199, № 1056. — с. 1—13.
48. Grassie N., Melville H. W. The thermal degradation of polyvinyl compounds. II. The degradation of benzoyl peroxide catalyzed polymethyl methacrylates. — 1949.
49. Grassie N., Melville H. W. The thermal degradation of polyvinyl compounds - III. The effect of inhibitors and end groups on the degradation of polymethyl methacrylate // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1949. — т. 199, № 1056. — с. 24—39.
50. Grassie N., Melville H. W. The thermal degradation of polyvinyl compounds IV. The thermal degradation of the methyl methacrylate copolymers with glycol dimethacrylate and acrylonitrile // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1949. — т. 199, № 1056. — с. 39—55.
51. Bermudez V. M. Low-energy electron-beam effects on poly(methyl methacrylate) resist films // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. — 1999. — т. 17, № 6. — с. 2512.
52. A reactive molecular dynamics model of thermal decomposition in polymers: I. Poly(methyl methacrylate) / S. I. Stoliarov [и др.] // Polymer. — 2003. — т. 44, № 3. — с. 883—894.

53. A new model for the kinetic analysis of thermal degradation of polymers driven by random scission / P. E. Sánchez-Jiménez [и др.] // Polymer Degradation and Stability. — 2010. — т. 95, № 5. — с. 733—739.
54. *Fragalà M. E., Compagnini G., Puglisi O.* Ion beam enhanced thermal depolymerization of poly(methyl methacrylate) // Journal of Materials Research. — 1999. — т. 14, № 1. — с. 228—231.
55. Ion beam assisted unzipping of PMMA / M. Fragalà [и др.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 1998. — т. 141, № 1—4. — с. 169—173.
56. Modeling of low-temperature depolymerization of poly (methyl methacrylate) promoted by ion beam / A. Raudino [и др.] // Journal of Chemical Physics. — 1999. — т. 111, № 4. — с. 1721—1731.
57. *Mitreska Z., Veljanoski B.* Diffraction of a Hermite - Gaussian laser beam on a thin sinusoidal phase grating // Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A. — 1997. — т. 6, № 3. — с. 405—412.
58. *Dapor M.* Transport of Energetic Electrons in Solids. т. 257. — Cham : Springer International Publishing, 2014. — (Springer Tracts in Modern Physics).
59. Calculations of Mott scattering cross section / Z. Czyżewski [и др.] // Journal of Applied Physics. — 1990. — т. 68, № 7. — с. 3066—3072.
60. *Fröhlich H.* Electrons in lattice fields // Advances in Physics. — 1954. — т. 3, № 11. — с. 325—361.
61. Electron-Phonon Interaction in Alkali Halides. I. The Transport of Secondary Electrons with Energies between 0.25 and 7.5 eV // Journal of Applied Physics. — 1969. — т. 40, № 7. — с. 2766—2775.
62. *Ganachaud J., Mokrani A.* Theoretical study of the secondary electron emission of insulating targets // Surface Science. — 1995. — т. 334, № 1—3. — с. 329—341.
63. *Dapor M., Ciappa M., Fichtner W.* Monte Carlo modeling in the low-energy domain of the secondary electron emission of polymethylmethacrylate for critical-dimension scanning electron microscopy // Journal of

Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS. — 2010. — т. 9, № 2. — с. 023001.

64. *Dapor M.* Secondary electron emission yield calculation performed using two different Monte Carlo strategies // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2011. — т. 269, № 14. — с. 1668—1671.
65. *Bethe H.* Theory of the Passage of Fast Corpuscular Rays Through Matter. — 1930.
66. *Rao-Sahib T. S., Wittry D. B.* X-ray continuum from thick elemental targets for 10–50-keV electrons // Journal of Applied Physics. — 1974. — т. 45, № 11. — с. 5060—5068.
67. *Joy D. C.* A model for calculating secondary and backscattered electron yields // Journal of Microscopy. — 1987. — т. 147, № 1. — с. 51—64.
68. *Shimizu R., Ze-Jun D.* Monte Carlo modelling of electron-solid interactions // Reports on Progress in Physics. — 1992. — т. 55, № 4. — с. 487—531.
69. *Ritchie R. H.* Interaction of Charged Particles with a Degenerate Fermi-Dirac Electron Gas. — 1959.
70. *Dapor M.* Energy loss of fast electrons impinging upon polymethylmethacrylate // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2015. — т. 352. — с. 190—194.
71. *Palik E. D.* Handbook of Optical Constants of Solids / под ред. E. D. Palik. — USA : Academic Press, 1998.
72. *Henke B., Gullikson E., Davis J.* X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50\text{--}30,000 \text{ eV}$ ,  $Z = 1\text{--}92$  // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1993. — т. 54, № 2. — с. 181—342.
73. *Biggs F., Lighthill R.* Analytical approximations for x-ray cross sections III : тех. отч. / Sandia National Labs., Albuquerque, NM (USA). — 1988.
74. *Ashley J.* Simple model for electron inelastic mean free paths: Application to condensed organic materials // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 1982. — т. 28, № 2. — с. 177—194.

75. *Ritchie R. H., Howie A.* Electron excitation and the optical potential in electron microscopy // Philosophical Magazine. — 1977. — т. 36, № 2. — с. 463—481.
76. *Mermin N. D.* Lindhard Dielectric Function in the Relaxation-Time Approximation // Physical Review B. — 1970. — т. 1, № 5. — с. 2362—2363.
77. Stopping power of electron gas and equipartition rule / J. Lindhard, A. Winther [и др.]. — Munksgaard, 1964.
78. *Vera P. de, Abril I., Garcia-Molina R.* Inelastic scattering of electron and light ion beams in organic polymers // Journal of Applied Physics. — 2011. — т. 109, № 9. — с. 094901.
79. *Aktary M., Stepanova M., Dew S. K.* Simulation of the spatial distribution and molecular weight of polymethylmethacrylate fragments in electron beam lithography exposures // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. — 2006. — т. 24, № 2. — с. 768.
80. **Simulation of electron beam lithography of nanostructures** / M. Stepanova [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. — 2010. — т. 28, № 6. — с. C6C48—C6C57.
81. *Glezos N., Raptis I.* A fast electron beam lithography simulator based on the Boltzmann transport equation // IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems. — 1996. — т. 15, № 1. — с. 92—102.
82. *Bethe H. A., Rose M. E., Smith L. P.* The Multiple Scattering of Electrons // Proceedings of the American Philosophical Society. — 1938. — т. 78, № 4. — с. 573—585.
83. *Lewis H. W.* Multiple Scattering in an Infinite Medium // Physical Review. — 1950. — т. 78, № 5. — с. 526—529.
84. *Glezos N., Raptis I.* A fast electron beam lithography simulator based on the Boltzmann transport equation // IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems. — 1996. — т. 15, № 1. — с. 92—102.
85. **A Monte Carlo approach to the direct simulation of electron penetration in solids** / R. Shimizu [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 1976. — т. 9, № 1. — с. 101—113.

86. Comprehensive model of electron energy deposition / G. Han [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. — 2002. — т. 20, № 6. — с. 2666.
87. Kuhr J.-C., Fitting H.-J. Monte-Carlo Simulation of Low Energy Electron Scattering in Solids // physica status solidi (a). — 1999. — т. 172, № 2. — с. 433—450.
88. Greeneich J. S. Impact of electron scattering on linewidth control in electron-beam lithography // Journal of Vacuum Science and Technology. — 1979. — т. 16, № 6. — с. 1749—1753.
89. Charlesby A., Moore N. Comparison of gamma and ultra-violet radiation effects in polymethyl methacrylate at higher temperatures // The International Journal of Applied Radiation and Isotopes. — 1964. — т. 15, № 12. — с. 703—708.
90. Boyd R. H. Theoretical Depolymerization Kinetics in Polymers Having an Initial “Most Probable” Molecular Weight Distribution // Journal of Chemical Physics. — 1959. — т. 31, № 2. — с. 321—328.
91. Gridnev A. A., Ittel S. D. Catalytic Chain Transfer in Free-Radical Polymerizations // Chemical Reviews. — 2001. — т. 101, № 12. — с. 3611—3660.
92. Boyd R. H., Lin T.-P. Theoretical Depolymerization Kinetics. III. The Effect of Molecular-Weight Distribution in Degrading Polymers Undergoing Random-Scission Initiation // Journal of Chemical Physics. — 1966. — т. 45, № 3. — с. 778—781.
93. Kotliar A. M. Evaluation of molecular weight averages resulting from random chain scission process for wide distributions as in polyolefins // Journal of Polymer Science Part A: General Papers. — 1964. — т. 2, № 3. — с. 1057—1067.
94. Turgman-Cohen S., Genzer J. Computer Simulation of Controlled Radical Polymerization: Effect of Chain Confinement Due to Initiator Grafting Density and Solvent Quality in “Grafting From” Method // Macromolecules. — 2010. — т. 43, № 22. — с. 9567—9577.

95. *Vrentas J. S., Duda J. L., Ling H. .-C.* Influence of the glass transition on solvent self-diffusion in amorphous polymers // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. — 1988. — т. 26, № 5. — с. 1059—1065.
96. *Zielinski J. M., Duda J. L.* Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory // AIChE Journal. — 1992. — т. 38, № 3. — с. 405—415.
97. *Tonge M. P., Gilbert R. G.* Testing free volume theory for penetrant diffusion in rubbery polymers // Polymer. — 2001. — т. 42, № 4. — с. 1393—1405.
98. Estimating diffusion coefficients for small molecules in polymers and polymer solutions / O. Karlsson [и др.] // Polymer. — 2001. — т. 42, № 11. — с. 4915—4923.
99. *Berens A., Hopfenberg H.* Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, polystyrene, and PMMA // Journal of Membrane Science. — 1982. — т. 10, № 2/3. — с. 283—303.
100. *Leveder T., Landis S., Davoust L.* Reflow dynamics of thin patterned viscous films // Applied Physics Letters. — 2008. — т. 92, № 1. — с. 90—93.
101. Reflow of supported sub-100 nm polymer films as a characterization process for NanoImprint lithography / T. Leveder [и др.] // Microelectronic Engineering. — 2011. — т. 88, № 8. — с. 1867—1870.
102. *Bird R. B., Armstrong R. C., Hassager O.* Dynamics of polymeric liquids. Vol. 1: Fluid mechanics. — 1987.
103. *Aho J., Syrjälä S.* On the measurement and modeling of viscosity of polymers at low temperatures // Polymer Testing. — 2008. — т. 27, № 1. — с. 35—40.
104. Thin polymer films viscosity measurements from nanopatterning method / T. Leveder [и др.] // Journal of Vacuum Science & Technology B. — 2010. — т. 28, № 6. — с. 1251—1258.
105. *Bueche F.* Viscoelasticity of Poly Methacrylates // Journal of Applied Physics. — 1955. — июнь. — т. 26, № 6. — с. 738—749.
106. *Brakke K. A.* The Surface Evolver // Experimental Mathematics. — 1992. — т. 1, № 2. — с. 141—165.

107. *Cui Z.* A new analytical model for simulating resist heating in electron beam lithography // Journal of Physics D: Applied Physics. — 1992. — т. 25, № 6. — с. 919—923.
108. *Everhart T. E., Hoff P. H.* Determination of kilovolt electron energy dissipation vs penetration distance in solid materials // Journal of Applied Physics. — 1971. — т. 42, № 13. — с. 5837—5846.
109. *Salvat F., Jablonski A., Powell C. J.* elsepa—Dirac partial-wave calculation of elastic scattering of electrons and positrons by atoms, positive ions and molecules // Computer Physics Communications. — 2005. — т. 165, № 2. — с. 157—190.
110. *Geant4* physics processes for microdosimetry simulation: Very low energy electromagnetic models for electrons in silicon / A. Valentin [и др.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2012. — т. 288. — с. 66—73.
111. *Harris R. A.* Polymethyl Methacrylate as an Electron Sensitive Resist // Journal of The Electrochemical Society. — 1973. — т. 120, № 2. — с. 270.
112. *Han G., Khan M., Cerrina F.* Stochastic modeling of high energy lithographies // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. — 2003. — т. 21, № 6. — с. 3166—3171.
113. Sinusoidal phase grating created by a tunably buckled surface / C. Harrison [и др.] // Applied Physics Letters. — 2004. — нояб. — т. 85, № 18. — с. 4016—4018.
114. *Tishchenko A. V., Shcherbakov A. A.* General analytical solution for the electromagnetic grating diffraction problem // Optics Express. — 2017. — июнь. — т. 25, № 12. — с. 13435.
115. *Harvey J. E., Pfisterer R. N.* Understanding diffraction grating behavior, part II: parametric diffraction efficiency of sinusoidal reflection (holographic) gratings // Optical Engineering. — 2020. — янв. — т. 59, № 01. — с. 1.

## Публикации автора по теме диссертации

- A1. Nanophotonic structure formation by dry e-beam etching of the resist: resolution limitation origins / A. Rogozhin, M. Bruk, E. Zhikharev, F. Sidorov // Computer Optics. — 2017. — т. 41, № 4. — с. 499—503.
- A2. Fabrication of microlens arrays and planar photonic crystals using thermal amplification of resist / F. Sidorov, M. Bruk, E. Zhikharev, A. Rogozhin // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — т. 1096, № 1. — с. 012018.
- A3. Simulation of dry e-beam etching of resist and experimental evidence / A. Rogozhin, F. Sidorov, M. Bruk, E. Zhikharev // International Conference on Micro-and Nano-Electronics 2018. — 2019. — т. 11022. — с. 440—444.
- A4. Sidorov F., Rogozhin A. Detailed Monte-Carlo simulation of PMMA chain scissions in e-beam lithography // Journal of Physics: Conference Series. — 2019. — т. 1410, № 1. — с. 012243.
- A5. Рогожин А. Е., Сидоров Ф. А. Моделирование процессов электронно-лучевой литографии // Микроэлектроника. — 2020. — т. 49, № 2. — с. 116—132.
- A6. Direct Monte-Carlo simulation of dry e-beam etching of resist / F. Sidorov, A. Rogozhin, M. Bruk, E. Zhikharev // Microelectronic Engineering. — 2020. — т. 227. — с. 111313.
- A7. Sidorov F., Rogozhin A. Microscopic simulation of e-beam induced PMMA chain scissions with temperature effect // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — т. 1695, № 1. — с. 012202.
- A8. Sidorov F., Rogozhin A. New microscopic approach to e-beam lithography simulation // 2020 International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT). — 2020. — с. 1—4.
- A9. Исаев А. Г., Сидоров Ф. А., Рогожин А. Е. Влияние растекания резиста при его сухом электронно-лучевом травлении на латеральное разрешение // Микроэлектроника. — 2021. — т. 50, № 1. — с. 21—26.

- A10. Рогожин А. Е., Сидоров Ф. А. Сечения процессов рассеяния при электронно-лучевой литографии // Микроэлектроника. – 2023. – т. 52, № 2. – с. 110–126.