

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 учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Рогожин Александр Евгеньевич

Москва — 2023

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Методы формирования трехмерных микро- и наноструктур	10
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	13
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 микролитографии на основе термической деполимеризации резиста	20
1.2.3 Текущая стадия разработки метода сухого электронно-лучевого травления резиста	25
Глава 2. Методы моделирования	29
2.1 Моделирование рассеяния электронного пучка в веществе	29
2.1.1 Модели упругого рассеяния электронов в веществе	29
2.1.2 Модели квазиупругого рассеяния электронов в веществе .	32
2.1.3 Модели неупругого рассеяния электронов в веществе	33
2.1.4 Моделирование на основе кинетической теории транспорта	40
2.1.5 Моделирование методом Монте-Карло	44
2.2 Моделирование электронно-стимулированных разрывов полимерных молекул	47
2.3 Моделирование термической деполимеризации резиста	49
2.4 Моделирование диффузии мономера в слое полимера	54
2.4.1 Теория свободного объема	55
2.4.2 Модель выхода мономера из слоя полимера	57

2.5 Моделирование термического растекания резиста	60
2.5.1 Аналитический подход	60
2.5.2 Численный подход	62
2.6 Моделирование нагрева резиста при экспонировании	64
Глава 3. Разработка модели сухого электронно-лучевого травления резиста	69
3.1 Модель рассеяния электронного пучка в системе ПММА/Si	69
3.2 Модель электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА .	70
3.3 Модель термической деполимеризации ПММА	73
3.4 Модель диффузии мономера в слое ПММА	77
3.5 Модель нагрева слоя ПММА при экспонировании	82
3.6 Модель процессов растекания в слое ПММА	82
3.7 Модель сухого электронно-лучевого травления резиста.	87
3.8 Экспериментальные методы	89
Глава 4. Результаты работы	97
4.1 Верификация модели сухого электронно-лучевого травления резиста	97
4.2 Предельное разрешение метода сухого электронно-лучевого травления резиста	101
4.3 Влияние флуктуаций параметров экспонирования на результирующий профиль	103
4.4 Влияние скорости охлаждения образца на результирующий профиль	104
4.5 Применение метода сухого электронно-лучевого травления для формирования синусоидальных голограммических решеток	108
4.6 Протекание сухого электронно-лучевого травления при экспонировании по произвольной области	109
4.7 Выводы по главе	111
Заключение	115
Список литературы	119
Публикации автора по теме диссертации	130

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 [1], двухфотонная литография [2] или сканирующая зондовая литография [3]) 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 [4]) либо структуры определенного вида (наноимпринтная литография [5]).

Ввиду вышеописанных особенностей основных существующих методов микроструктурирования внимания заслуживает относительно новый одностадийный литографический метод формирования рельефа в слое позитивного резиста – сухое электронно-лучевое травление резиста (СЭЛТР). В его основе лежит реакция цепной термической деполимеризации позитивного полимерного резиста, протекающая в процессе экспонирования резиста электронным лучом при температурах, превышающих температуру стеклования резиста, и обеспечивающая формирование изображения в резисте непосредственно при экспонировании [6; 7]. Отличительными особенностями метода СЭЛТР являются исключительно высокая чувствительность резиста, высокое разрешение по вертикали, возможность формирования рельефа без этапа проявления, а также скругленный профиль сформированного 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, ди-

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

Степень разработанности темы исследования

Первые шаги в изучении метода микролитографии на основе радиационно-стимулированной термической деполимеризации резиста описываются в работе [8]. В ней проводилось исследование инициированной γ -излучением 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 мономера в слое ПММА после разрушения молекулы, а также были сделаны выводы о масштабах протекания процессов передачи активного центра деполимеризации на мономер и полимерную молекулу. Помимо этого было установлено, что при радиационно-стимулированной термической деполимеризации ПММА в области температур 120–180 °C влияние процессов реполимеризации пренебрежимо мало.

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 [6].

Наиболее актуальные на сегодняшний день результаты экспериментальных исследований процесса сухого электронно-лучевого травления резиста приведены в работах [7; 9]. В них исследовались профили, полученные методом СЭЛТР при экспонировании резиста вдоль серии параллельных линий при различных параметрах экспонирования. Было продемонстрировано, что при таком экспонировании может быть получен рельеф с профилем, близким к синусоидальному, что является аргументом в пользу применения метода СЭЛТР для формирования различных дифракционных и голограмических оптических элементов [10]. Также была продемонстрирована возможность переноса профиля, полученного в ПММА, в вольфрам или кремний путем сухого травления в реакторе индуктивно-связанной плазмы, что теоретически позволяет использовать метод СЭЛТР для формирования штампов для термической наноимпринтной литографии.

Цель и задачи работы

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

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

Положения, выносимые на защиту

1. Впервые создана модель сухого электронно-лучевого травления резиста, учитывающая рассеяние электронного пучка, электронно-стимулированные разрывы молекул резиста, процессы деполимеризации, диффузии и растекания и позволяющая определить профиль линии, получаемый при заданных условиях процесса.
2. Определены минимальная ширина и максимальный угол наклона стенок канавки, получаемой методом СЭЛТР при экспонировании в линию – 300 нм и 70° соответственно.
3. Определено влияние флюктуаций 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 μ на основе его вязкости η (в Па с) по формуле: $\mu \approx 26.14/\eta$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в том, что впервые была создана модель формирования рельефа в резисте за счет совместного протекания основных процессов, характерных для метода СЭЛТР – рассеяния электронно-

го 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 процессов 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, рассчитанные на основе наиболее современных подходов (моттовские сечения упругого рассеяния и сечения неупругого рассеяния, рассчитанные на основе 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 методом наноимпринтной литографии и полутоновой 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—A9]. Все статьи опубликованы в рецензируемых международных журналах, включённых в библиографические базы (РИНЦ, Scopus, Web of Science).

Личный вклад автора

Общая постановка задачи осуществлялась научным руководителем автора Рогожиным А. Е. Для верификации результатов моделирования были использованы структуры, полученные методом СЭЛТР М. А. Бруком, А. Е. Рогожиным и Е. Н. Жихаревым. Все результаты, изложенные в настоящей диссертации, 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; 11]. Существуют два основных метода НИЛ – термическая и ультрафиолетовая (УФ). В термической НИЛ штамп вдавливается в слой полимера, нагревшегося до температуры, превышающей температуру стеклования полимера, затем происходит охлаждение полимера и извлечение штампа (рисунок 1.1 а)). 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 1.1 б)). 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 также масштаб печати

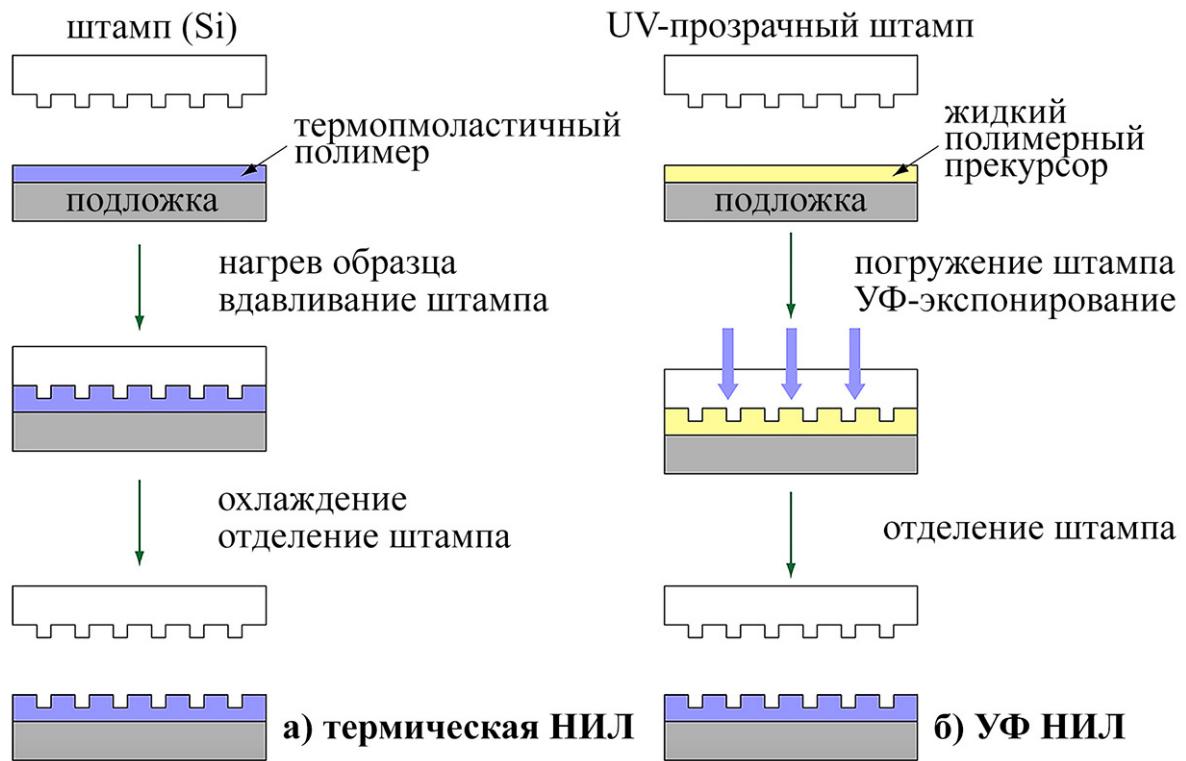


Рисунок 1.1 — Схематическое изображение метода термической (а)) и ультрафиолетовой (б)) наноимпринтной литографии.

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. 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 частого его обслуживания, сложность совмещения штампа с низлежащим слоем и ограниченный ресурс штампа. 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 [12], микроканалы [13] и др. [14; 15]

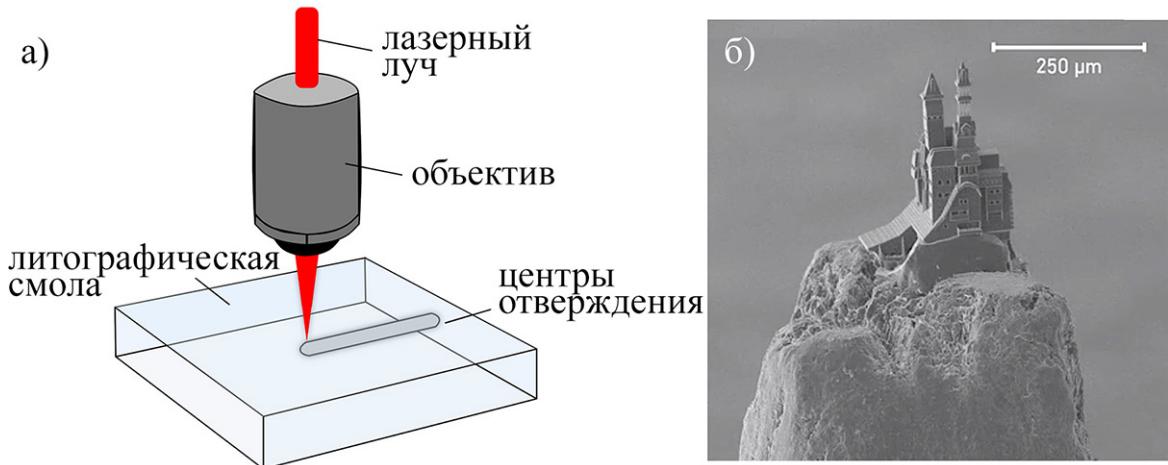


Рисунок 1.2 — Схематическое изображение метода двухфотонной лазерной литографии (а)) и пример структуры, полученной этим методом (б)) [2].

1.1.2 Двухфотонная лазерная литография

Двухфотонная лазерная литография (ДЛЛ) — технология создания микроподложек и наноструктур, основанная на двухфотонном поглощении внутри фокального объема лазерного излучения [16; 17]. Фотовозбуждение компонент литографической смолы, приводящее к ее отверждению, происходит лишь в окрестности перетяжки сфокусированного лазерного излучения благодаря нелинейному характеру поглощения (рисунок 1.2 а)). 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 разрешение менее 1 мкм (рисунок 1.2 б)). Поскольку в ДЛЛ положения центров отверждения могут задаваться произвольно, эта технология нашла применение во многих областях – микрофлюидике [18; 19], биологии и медицине [20; 21], оптике иnanoфотонике [22; 23], 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 [24] (рисунок 1.3). Когерентность интерферирующих пучков обычно обеспечивается путем разделения исходного пучка на 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 получить разрешение до 100 нм. Вопрос обеспечения более высокого разрешения ИЛ решается путем перехода в область рентгеновского излучения [28]. ИЛ применяется для получения метаматериалов [4], нанофотонных и наноплазмонных устройств [25], биомедицинских объектов [26], изделий на основе выращиваемыхnanoэлементов и самоорганизующихся структур [27] и др. Преимущества метода заключаются в относительной легкости формирования дву- и трехмерных структур, 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 резисте в литографическом процессе с одной стадией экспонирования [1]. В их основе лежит пространственная модуляция дозы при экспонировании, приводящая к локальному увеличению или уменьшению скорости растворения резиста при проявлении. Таким образом, конечный рельеф, получаемый в резисте, имеет ступенчатую форму

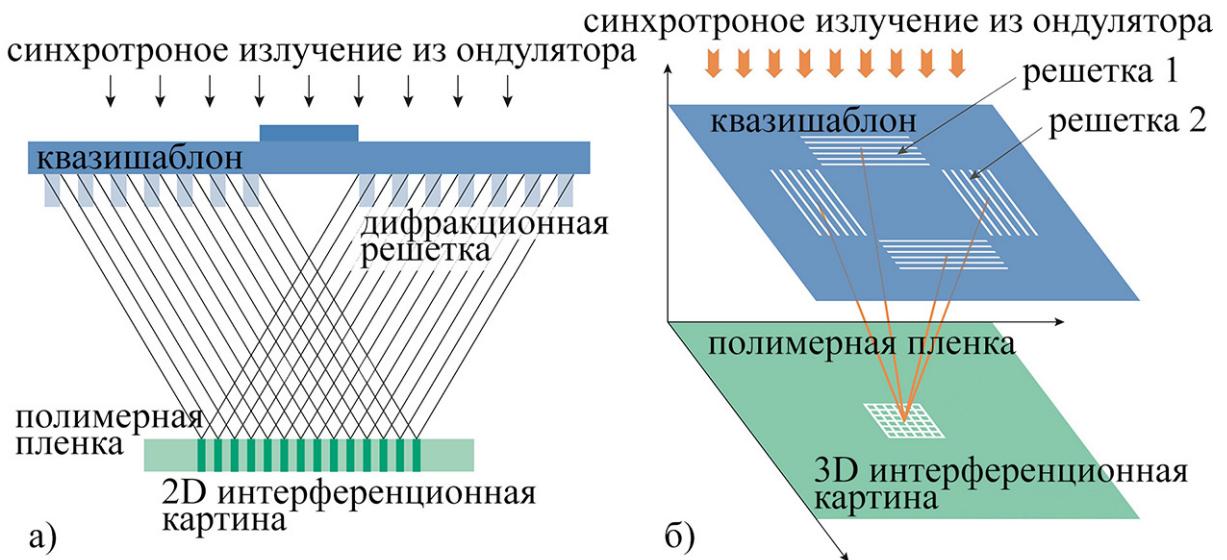


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение процесса получения двумерных (а)) и трехмерных (б)) структур методом интерференционной литографии.

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 1.4 а)). При этом такое оплавление может быть использовано как дополнительный этап микроструктурирования [29] (рисунок 1.4 б)-г)). Таким образом, полутоновая литография с последующим оплавлением образца является гибкой технологией микро- и наноструктурирования, применяемой в оптике иnanoфотонике [30], микрофлюидике [31], формировании микроэлектромеханических систем [32] и других областях. Существует как электронно-лучевая, так и фото-ПЛ, однако, фото-ПЛ имеет некоторые ограничения, связанные с оплавлением резиста. Так, например, вязкость широко распространенного негативного фоторезиста SU-8 при экспонировании увеличивается, что усложняет процесс его контролируемого оплавления [33]. Преимущества метода ПЛ заключаются в его универсальности – за счет вариации дозы экспонирования и последующего нагрева образца можно добиться формирования практически произвольного рельефа. Недостатками метода являются его сложность и производительность, еще более низкая, чем при электронно-лучевой литографии.

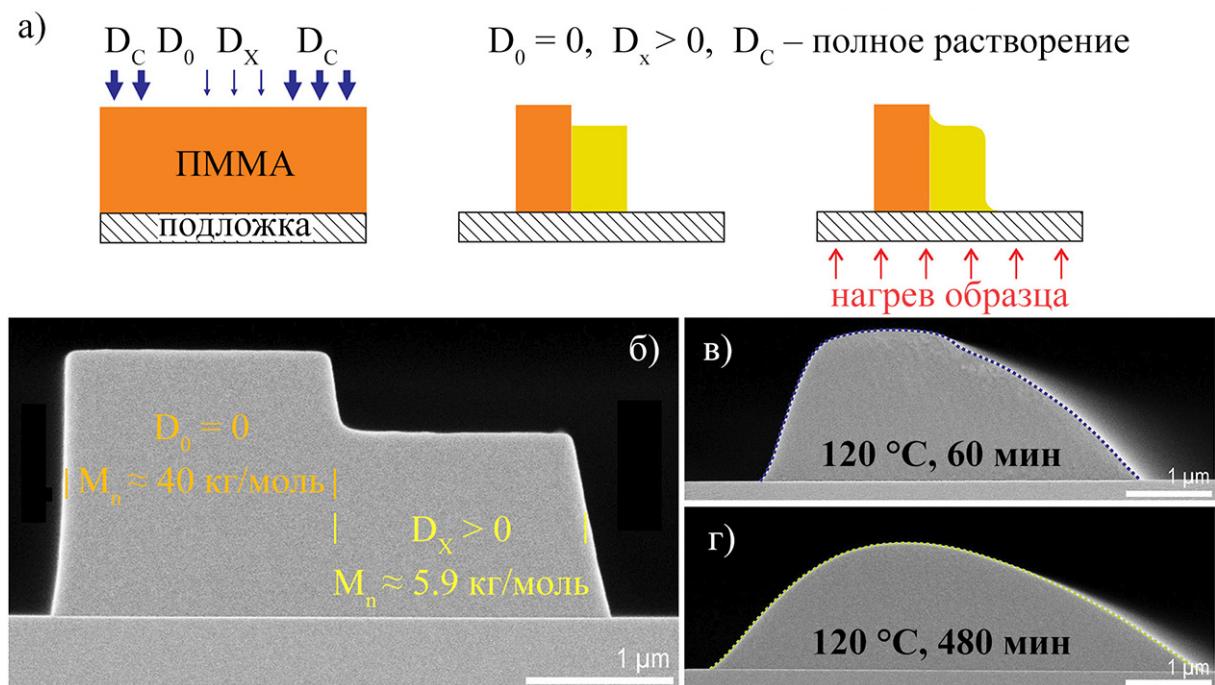


Рисунок 1.4 — Схематическое изображение процесса полутоновой литографии с последующим оплавлением резиста (а)) и примеры структуры, полученной в ПММА непосредственно после проявления (б)) и при последующем нагреве (в) и г)) [29].

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 можно выделить следующие основные виды СЗЛ:

- механическая, в которой изменение поверхности образца происходит в результате механического воздействия зонда [3];
- термохимическая, в которой воздействие нагретого зонда на образец приводит к термической активации различных химических реакций в нем [34];
- СЗЛ с приложением напряжения, при которой высокая напряженность электростатического поля в области зонда приводит к разложению мо-

- лекул жидкости [35] или газа [36], окружающего образец, и локальному отложению материала на образце;
- окислительная СЗЛ, основанная на модификации поверхности путем ее локального окисления [37];
 - первая СЗЛ, в которой сканирующий зонд используется для нанесения на поверхность образца органических, полимерных или коллоидных наночернил [38; 39].

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

1.1.6 Методы на основе термической деполимеризации резиста

Процесс цепной термической деполимеризации полимерных молекул [40], обратный процессу полимеризации, может быть использован для формирования рельефа в полимерном резисте. Цепная реакция деполимеризации 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 [41]. В процессе термической цепной деполимеризации резиста от полимерной молекулы последовательно отделяется большое число мономеров (по различным данным, от нескольких сотен до нескольких тысяч [42–44]), которые вследствие диффузии покидают область, в которой находилась молекула. Это приводит к образованию свободного пространства в резисте, что и позволяет использовать этот процесс в целях микро- и наноструктурирования.

Существуют два устоявшихся подхода к формированию трехмерного рельефа в резисте на основе процесса его цепной термической деполимеризации. В каждом из них нагревание резиста производится локально, что ограничивает область деполимеризации резиста. Первый подход по своей сути является терми-

ческой сканирующей зондовой литографией, в которой для нарушения целостности полимерных молекул используется нагретый зонд [45]. Разрывы молекул в этом случае происходят случайно за счет повышения температуры резиста. Во втором подходе используется сфокусированный лазерный луч, который вызывает локальный нагрев резиста и разрывы в главной цепи его молекул [46].

Однако, существует еще один подход, предполагающий нагрев всего слоя резиста, что позволяет цепной реакции термической деполимеризации протекать в любой его области при условии возникновения активного центра деполимеризации. На этом подходе основан метод сухого электронно-лучевого травления резиста (СЭЛТР), в котором резист экспонируется электронным лучом при температурах, превышающих температуру стеклования резиста [7]. Отличительными особенностями этого метода является высокая производительность и возможность формирования в резисте дву- и трехмерных структур со сглаженным профилем в одностадийном процессе. Описанию этого метода будет посвящена вторая часть данной главы.

1.2 Сухое электронно-лучевое травление резиста

Как было отмечено, в существующих методах микро- и нано-структурирования, основанных на термической деполимеризации резиста, нагревание 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 термического растекания резиста. Здесь наблюдается определенное сходство с вышеописанным методом полутоновой литографии, дополненным стадией оплавления резиста для сглаживания границ различных участков. Однако, в методе СЭЛТР термическое 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 полимеров проводилось облучение виниловых полимеров ультрафиолетом при температурах выше их температуры стеклования ($120\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$) [42; 47–51]. 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 оценку 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. Как видно, для образцов высоким значением M_{n0} отношение M_n/M_{n0} уменьшается практически линейно, в то время как для образцов с более низким значением M_{n0} данное отношение на начальных этапах деградации практически не изменяется. Для обоснования этого явления было выдвинуто предположение о том, что реакция деполимеризации носит цепной характер. 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 относительно короткие (относительно средней длины кинетической цепи при деполимеризации) молекулы распадаются полностью, что исключает их вклад в значение M_n .

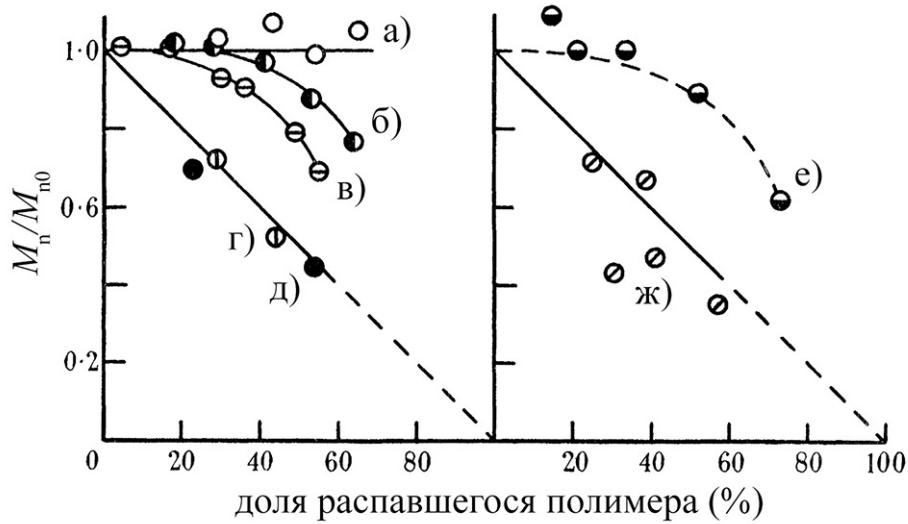


Рисунок 1.5 – Зависимости отношения M_n/M_{n0} от доли распавшегося полимера при термической деполимеризации ПММА для различных значений M_{n0} : а) 44300, б) 94000, в) 179000, г) 650000, д) 725000, е) 125000, ж) 770000 [42].

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 радиационно-стимулированной деполимеризации [52] (см. рисунок 1.6). В дальнейшем наиболее полная картина процессов термической деполимеризации была сформирована уже за счет применения методов молекулярной динамики [53].

Важной характерной особенностью процесса термической деполимеризации является тот факт, что энергия активации процесса термического образования активного центра деполимеризации превышает энергию активации процесса его распространения вдоль полимерной молекулы [42; 54]. Это означает, что существует область температур, в которой цепная реакция деполимеризации может протекать только при условии, что активный центр деполимеризации был образован по механизму, отличному от термического. Таким механизмом может являться локальное воздействие внешнего излучения, что приводит к концепции метода микролитографии на основе цепной реакции термической деполимеризации, инициируемой внешним излучением в слое резиста, нагретом до температуры, превышающей температуру стеклования резиста. Первое упоминание о концепции такого метода микролитографии встречается в работе, посвященной

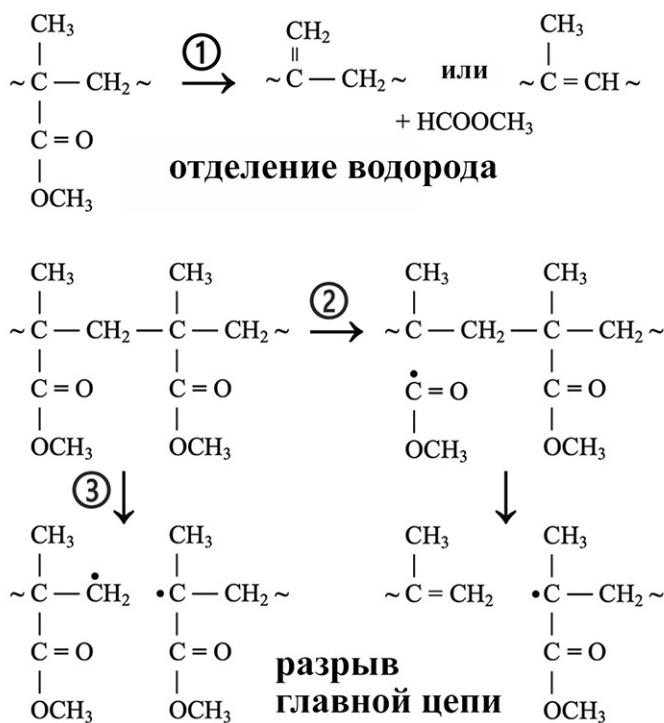


Рисунок 1.6 — Схематическое изображение основных механизмов разрыва молекул ПММА при воздействии внешнего излучения [52].

ионно-стимулированной термической деполимеризации полиметилметакрилата (ПММА) [55]. В последующих работах этого автора была изложена подробная модель образования и выхода мономера из слоя полимера (ПММА) при ионно-стимулированной термической деполимеризации [56; 57], однако, к идею метода микролитографии на основе термической деполимеризации он уже не возвращался.

1.2.2 Развитие метода микролитографии на основе термической деполимеризации резиста

Первые шаги в изучении метода микролитографии на основе радиационно-стимулированной термической деполимеризации резиста описываются в работе [8]. В ней приводятся результаты инициированной γ -излучением деполимеризации ПММА в виде нанометрового слоя, адсорбированного на поверхности пор силохрома. Несмотря на то, что в данной работе термическая деполимеризация не использовалась для формирования структуры в резисте, а исследовалась

в общем, результаты работы позволили определить особенности потенциально возможного метода микроструктурирования 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 деполимеризации, а также были сделаны выводы о масштабах протекания процессов передачи активного центра деполимеризации на мономер и полимер. Помимо этого было установлено, что при радиационно-стимулированной термической деполимеризации ПММА в области температур 120–180 °С влияние процессов реполимеризации пренебрежимо мало.

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 [6]. 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” либо вдоль линии;
3. После экспонирования нагревательный элемент отключался, и резист остывал в камере электронного микроскопа в вакууме естественным образом;
4. Толщина слоя резиста до и после процесса СЭЛТР, а также форма получаемого пространственного профиля определялась методом атомно-силовой микроскопии с использованием микроскопа Solver P47-SPM-MTD.

Начальная энергия электронного пучка, ток при экспонировании и диаметр электронного пучка составляли примерно 20 кэВ, 1 нА и 600 нм соответственно

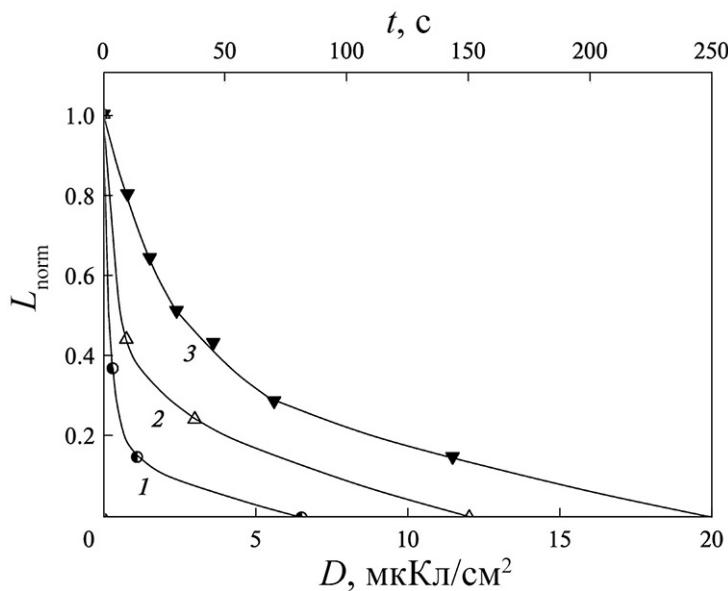


Рисунок 1.7 – Кинетические кривые травления ПММА в методе СЭЛТР, полученные для температур 125 (1), 150 (2) и 170 °C (3) [6].

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 мкКл/см², 0.8 мкКл/см² и 0.3 мкКл/см² для температур 125 °C, 150 °C и 170 °C соответственно. Дозы полного травления слоя резиста D_1 для этих же температур составили приблизительно 20, 12 и 6.5 мкКл/см². Таким образом, дозы D_1 примерно в 10 раз (а дозы полуэтравления – в 100 раз) меньше доз, необходимых при формировании позитивной маски или рельефа в ПММА методом обычной электронно-лучевой литографии (для которой D_1 составляет порядка 100 мкКл/см²).

Было выдвинуто предположение, что в проведенных опытах процесс травления протекал одновременно по всей толщине слоя резиста, а формирование рельефа обеспечивалось объемной релаксацией полимера, которая протекала достаточно быстро по сравнению с характерным временем всего эксперимента. Более того, считалось, что скорость процесса травления являлась приблизительно одинаковой по всей толщине слоя резиста, соответственно, она была пропор-

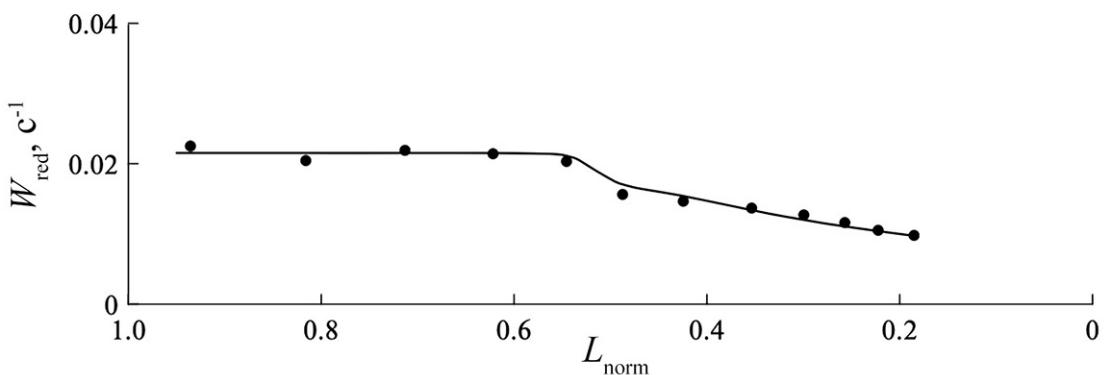


Рисунок 1.8 — Зависимость приведенной скорости травления W_{red} для ПММА в методе СЭЛТР при температуре 125 °С [6].

циональна текущей толщине слоя ПММА и уменьшается 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 процесс диффузии мономера в газовую фазу не ограничивал скорость травления. Для обоснования этого предположения было введено понятие приведенной скорости травления W_{red} , которая задается отношением средней скорости травления в некоторой точке кинетической кривой (V_i) к толщине слоя резиста, соответствующей этой точке (L_i):

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

На рисунке 1.8 приведена зависимость W_{red} от нормализованной толщины слоя резиста в ходе процесса СЭЛТР при 125 °С. 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 общую скорость травления. В самом деле, если бы диффузия мономера замедляла процесс травления, то W_{red} должна была бы возрастать, поскольку время диффузионного проскока молекул газа τ_{diff} пропорционально квадрату толщины слоя l , через который происходит диффузия [8]:

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

где D – эффективный коэффициент диффузии газа.

Из рисунка 1.8 видно, что величина W_{red} остается постоянной вплоть до значений конверсии около 50%, после чего начинает уменьшаться. Наблюдае-

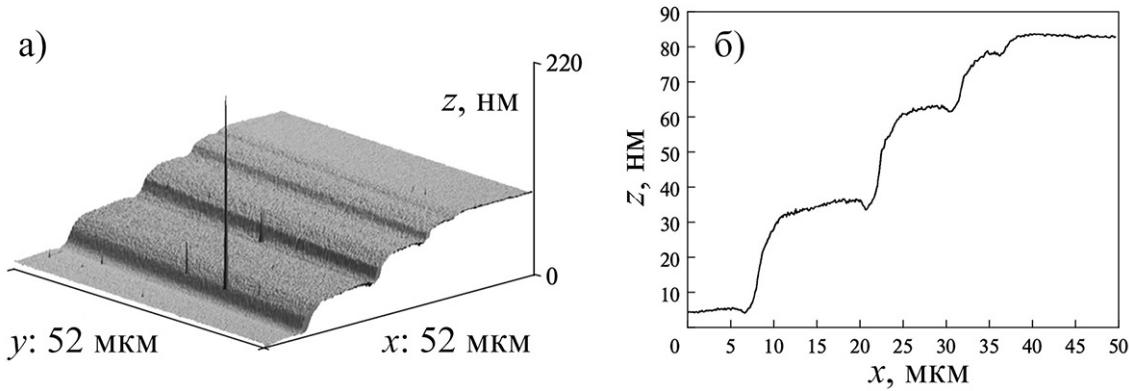


Рисунок 1.9 — Ступенчатые профили, полученные в слое ПММА методом СЭЛТР путем экспонирования по последовательно сужающимся квадратным площадкам при температуре 125 °C [6].

мое уменьшение W_{red} могло быть связано с уменьшением молекулярной массы ПММА и (или) с возникновением в нем в ходе экспонирования дополнительных дефектов, ускоряющих обрыв кинетической цепи при деполимеризации.

Также в работе [6] 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 травления, 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. Была также отмечена невысокая контрастность получаемого изображения – угол наклона стенок профиля относительно горизонтали составлял около 3°. Было предположено, что основной причиной низкого контраста является специфическая форма кинетической кривой травления в методе СЭЛТР, а также пониженная вязкость ПММА в условиях процесса СЭЛТР, приводящая к растеканию профиля.

1.2.3 Текущая стадия разработки метода сухого электронно-лучевого травления резиста

Наиболее актуальные на сегодняшний день экспериментальные результаты по исследованию метода сухого электронно-лучевого травления резиста приведены в работах [7; 9]. 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 использования метода СЭЛТР для формирования различных дифракционных и голографических оптических элементов [10]. При этом снова была отмечена высокая производительность метода – при температуре 160 °C полное травление в центре линии было достигнуто при дозе экспонирования менее 1 мКл/см². Также была продемонстрирована возможность достаточно точного переноса профиля, полученного в ПММА, в вольфрам и кремний путем травления в реакторе индуктивно-связанной плазмы (рисунок 1.11). За счет этого одной из возможных областей применения метода СЭЛТР может быть формирование штампов для термической НИЛ.

Для оценки величины латерального разрешения метода СЭЛТР были исследованы профили, полученные при экспонировании резиста остросфокусированным электронным пучком вдоль одиночных линий (рисунок 1.12). При диаметре пучка около 10 нм ширина одиночных линий на глубине, равной половине от максимальной глубины травления, составила примерно 300 нм, что было принято за предельное разрешение метода СЭЛТР.

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

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

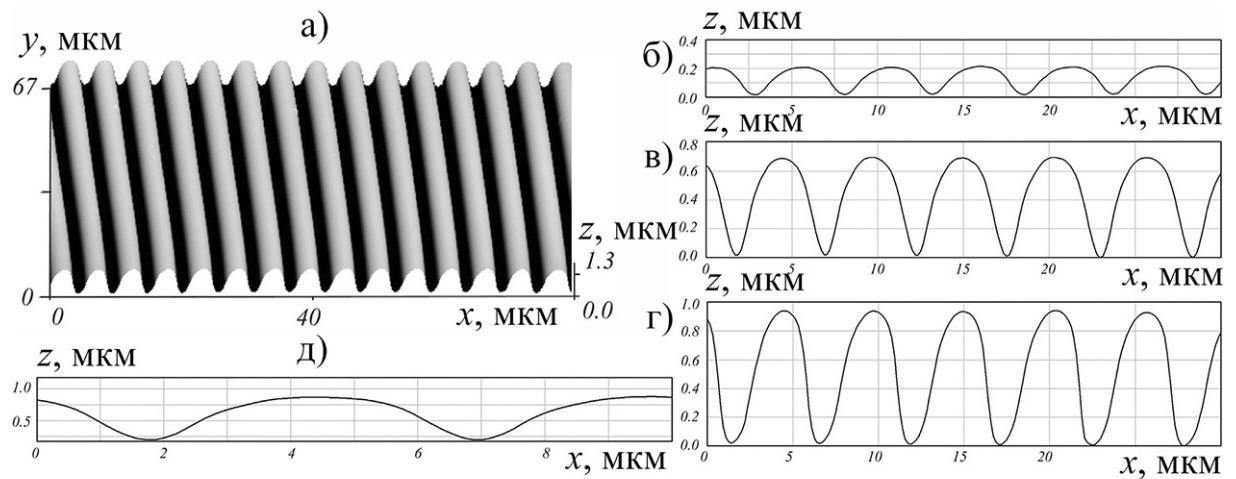


Рисунок 1.10 – Профили периодических структур, полученных методом СЭЛТР в слое ПММА толщиной 900 нм при экспонировании вдоль серии параллельных линий при температуре 160 °С: а) трехмерное изображение; б), в), г) – профили, полученные при дозах экспонирования 0.05, 0.2 и 0.87 мкКл/см² соответственно, д) – изображение профиля в) в масштабе 1:1 [7].

- 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 др. электронно-лучевых системах с минимальными модификациями (обеспечение возможности нагрева образца и, при необходимости, установка ловушек для мономера);
- сглаженный профиль получаемой структуры, обеспечиваемый процессами растекания.

При этом, в настоящее время главными недостатками метода СЭЛТР являются низкие латеральное разрешение и контраст получаемого изображения. До настоящего времени при использовании электронно-лучевых систем с диаметром луча около 10 нм с помощью метода СЭЛТР удавалось получать канавки с минимальной шириной 300-400 нм и максимальным углом наклона стенок около 20°. В силу одновременного протекания при СЭЛТР множества различных процессов точный механизм формирования конечного профиля линии не был понятен, что не позволяло выявить пути оптимизации данного метода. Экспериментальные методы исследования процесса СЭЛТР, использовавшиеся до настоящего времени, ограничивались лишь исследованиями конечного профиля

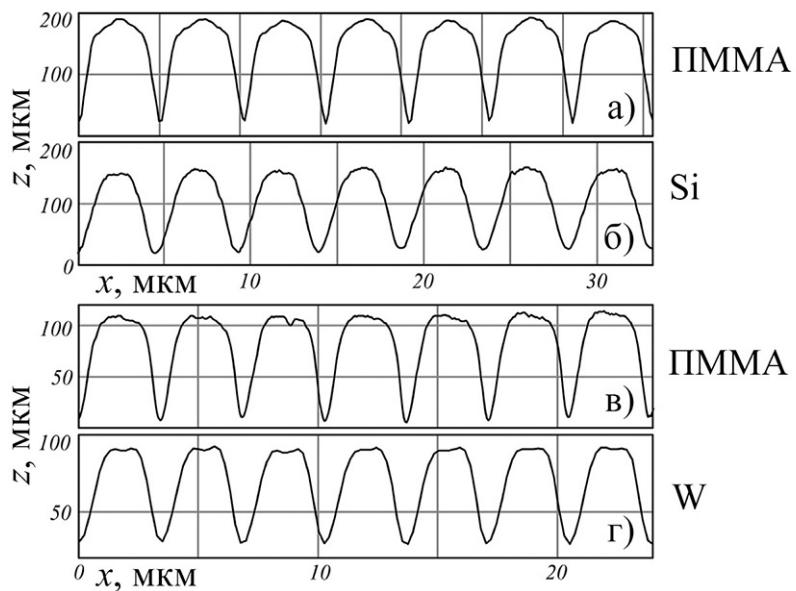


Рисунок 1.11 – Сечения профилей структур, полученных методом СЭЛТР в слое ПММА до (а) и (в)) и после (б) и (г)) переноса в кремний (Si) и вольфрам (W) [7].

получаемых структур. Такой подход не позволяет определить вклад в латеральное разрешение метода СЭЛТР отдельных процессов, что существенно затрудняет 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, определяющих профиль линии в методе СЭЛТР, разработке их физических моделей на основе существующих подходов и дальнейшем объединении моделей отдельных процессов в общую модель метода, для верификации которой могли бы быть использованы экспериментальные профили.

Подводя итоги главы, можно выделить несколько важных фактов. Во-первых, в ряде областей является востребованным формирование трехмерных микро- и наноструктур, что осуществляется различными методами, имеющими свои преимущества и недостатки. Во-вторых, исходя из преимуществ и недостатков основных существующих методов 3D микро- и наноструктурирования, можно заключить, что в настоящее время отсутствует метод, который являлся бы одновременно высокопроизводительным и относительно простым в реализации. В-третьих, в качестве такого метода может рассматриваться сухое электронно-лучевое травление резиста (СЭЛТР), однако, недостаточное понимание

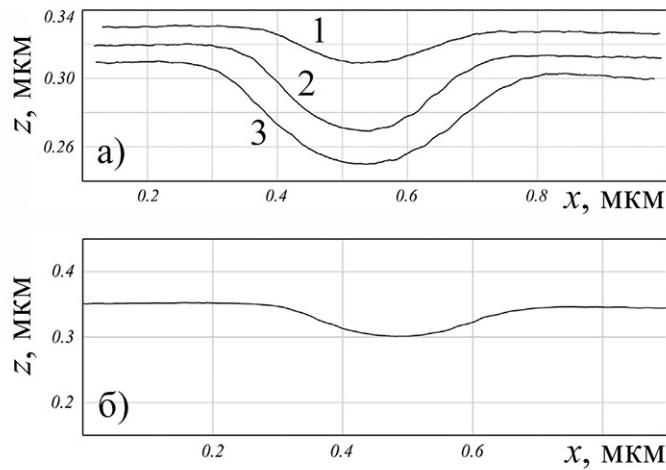


Рисунок 1.12 – а) Профили одиночных линий, полученных методом СЭЛТР в слое ПММА толщиной 80 нм при экспонировании острофокусированным электронным пучком (диаметр пучка составляет около 10 нм) при температуре 116 °С. Время экспонирования составляло 1, 4 и 16 с (профили 1, 2 и 3 соответственно на рисунке); б) Изображение профиля 2 в масштабе 1:1 [7].

механизма формирования профиля линии в процессе СЭЛТР существенно затрудняет его применение. Таким образом, целесообразным является построение физической модели метода СЭЛТР, что позволит полностью определить возможности данного метода и оптимизировать его параметры для решения различных задач.

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 ϕ

распределен равномерно в промежутке (0° , 360°), полярный угол рассеяния θ распределен в промежутке (0° до 180°) со средним значением 5° - 10° .

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 [59]:

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

где Z – зарядовое число атомов вещества, e – заряд электрона, E – энергия налетающего электрона, β – параметр экранирования. 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) [59].

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 [60]. 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, δ_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 ϕ_l^\pm – предел функции $\phi_l^\pm(r)$ (при $r \rightarrow \infty$), которая находится путем численного интегрирования уравнения Дирака:

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

где $V(r)$ – рассеивающий потенциал.

2.1.2 Модели квазиупругого рассеяния электронов в веществе

Модель электрон-фононного рассеяния

За счет теплового движения атомы кристаллических тел колеблются вблизи своих положений равновесия. С такими колебаниями связывается наличие фононов в кристаллической решетке, и их число может изменяться за счет взаимодействия налетающего электрона с оптическими модами колебаний решетки [61; 62]. 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 [63].

Согласно существующим работам [61; 62], 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), ε_0 – статическая диэлектрическая проницаемость, ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, a_0 – боровский радиус и $n(T)$ – число заполнения:

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

где k_B – постоянная Больцмана. Было установлено, что для ПММА величина $\hbar\omega$ может быть принята равной 0.1 эВ [61; 62], 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 [63]:

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

Параметры C и γ определяются косвенным методом (например, путем анализа различных распределений для вторичных электронов [64; 65]). При этом считается, что при генерации полярона налетающий электрон полностью останавливается ($\hbar\omega = E$). Было установлено, что для ПММА параметры C и γ могут быть приняты равными 0.1 нм^{-1} и 0.15 эВ^{-1} соответственно [59]. 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 θ задается выражением [64]

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

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 [66]:

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

где N_A – число Авогадро, ρ – 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 [59]:

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

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 [67]:

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

В таком виде формула Бете может быть использована, например, для оценки количества обратно отраженных и вторичных электронов, что дает правдоподобные результаты [68]. 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 [69].

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 [59]

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

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 [64].

Наиболее распространенный подход к определению дифференциальной обратной длины свободного пробега основан на использовании функции потерь энергии (Energy Loss Function, ELF) [59]:

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

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 [70], 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) [71] (рисунок 2.1 а)):

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

Коэффициенты n и k табулированы для многих веществ в области низких энергий (примерно до 2 кэВ) [72], для более высоких энергий они могут быть определены из компонент атомных факторов рассеяния $f = f_1 + if_2$ (для молекулярных веществ) [73]:

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

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

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

где n_c – концентрация оставных электронов, σ_{phot} – сечение фотоионизации [74]. 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 [75]

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

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 [76] (рисунок 2.1 б)):

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

Параметры отдельных осцилляторов E_i , Γ_i и A_i определяются путем аппроксимации оптической функции потерь энергии [71], а продолжение оптической функции потерь энергии в область осуществляется за счет использования квадратичного закон дисперсии:

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

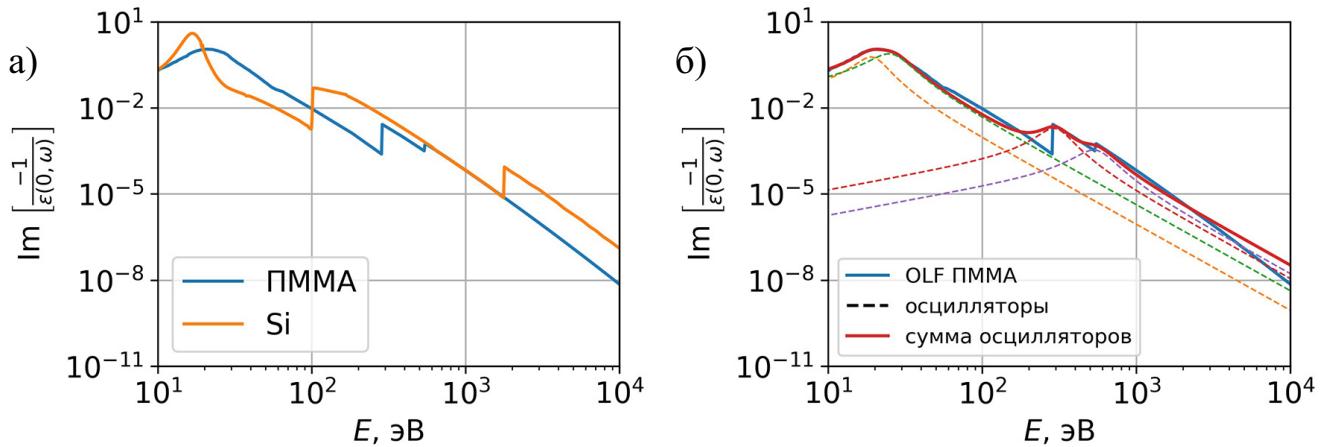


Рисунок 2.1 – а) Оптическая функция потерь энергии, рассчитанная для ПММА и Si [70; 72], б) оптическая функция потерь энергии ПММА, приближенная суммой осцилляторов Друде [71].

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 [77]. В его основе лежит диэлектрическая функция Мермина для столкновительной плазмы:

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

где γ – постоянная затухания, $\varepsilon_L(q, \omega)$ – диэлектрическая функция Линдхарда [78]:

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

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 , ω_i и γ_i отдельных осцилляторов [79]. Параметр ω_i определяет частоту каждого из осцилляторов, что позволяет определить значение параметра v_F , входящего в величины u , z и χ , 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 , ω_i и γ_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 [80; 81]. 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 [82]:

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

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

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

Уравнение 2.37 может быть решено в диффузионном приближении [83], 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 [84], 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”) [85]:

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

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 λ_1 определяется из соотношения 2.41.

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

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

где β – параметр экранирования в формуле Резерфорда для дифференциального сечения упругого рассеяния, Λ – длина свободного пробега 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 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_{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 может быть получена за счет интегрирования произведения плотности вероятности и функции потерь энергии [85].

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 θ , для неупругого – энергия ΔE , 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

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

n – концентрация рассеивающих центров в веществе.

Вероятность того, что на промежутке пути длиной s не произойдет рассеяния, равна [86]

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

Длина пробега электрона может быть определена по формуле

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

где ξ_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 [87]

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

где $k \leq m$.

Определение типа взаимодействия

Далее на основе вероятностей упругого и неупругого рассеяния

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

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

Определение нового направления электрона и потерь энергии

В случае упругого рассеяния определяется новое направление рассеянного электрона, для чего используются случайные числа ξ_3 и ξ_4 . Азимутальный угол

рассеяния φ считается равномерно распределенным на промежутке $[0, 2\pi)$ и определяется выражением

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

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

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

При известных углах n -ого акта рассеяния φ_n и θ_n новое направление движения электрона \mathbf{x}_n задается ортом вдоль начального направлением движения электрона \mathbf{x}_0 и комбинацией матриц поворота [88]:

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

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

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 , определяем выражением 2.56, вычисляются по формуле

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

При использовании модели дискретных потерь энергии потери энергии ΔE определяются на основе случайного числа ξ_5 :

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

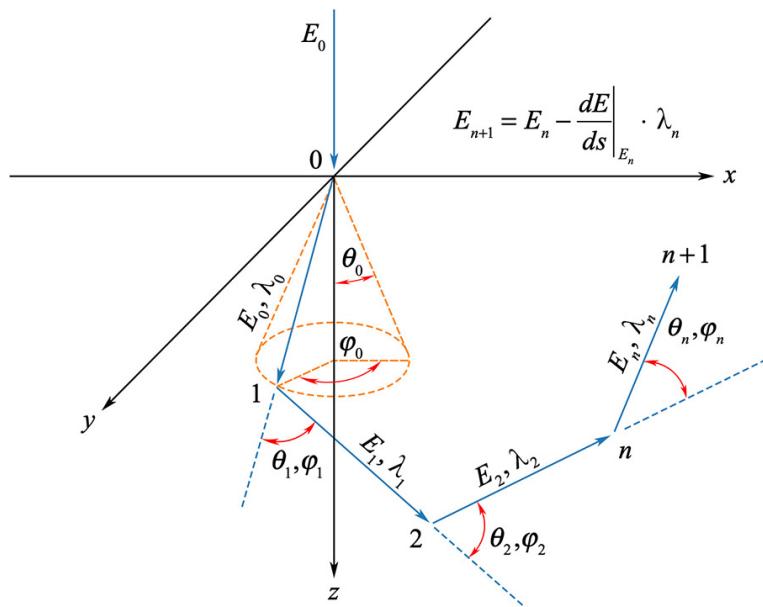


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение траектории электрона в веществе, получаемой при моделировании методом Монте-Карло в случае использования модели непрерывных потерь энергии.

где дифференциальные сечения неупругого рассеяния $\frac{d\sigma}{d\Delta E}$ вычисляются по формуле Гризинского или из диэлектрической функции, а в качестве значений E_{\min} и E_{\max} выбираются 0 и $E/2$, соответственно [59]. 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 значение G_s определяется на основе среднечисловых значений 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 [89]

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

где E – энергия, выделившаяся в слое резиста, ρ – 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 [90]. 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 [80].

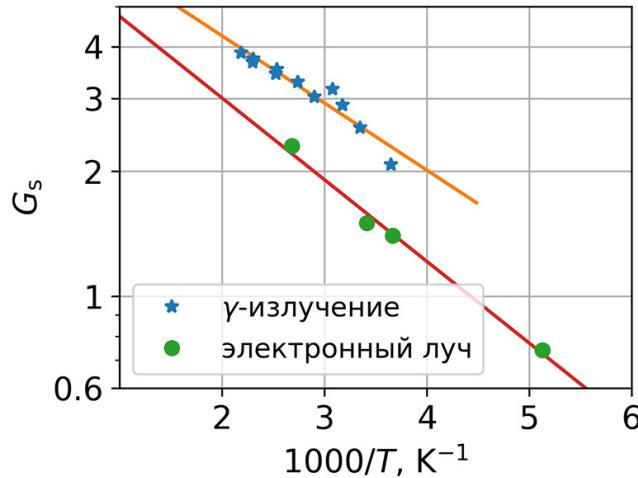


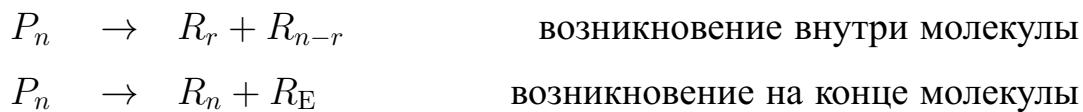
Рисунок 2.3 – Значения G_s для ПММА при экспонировании гамма-излучением и электронным лучом, полученные при различных температурах [90].

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

2.3 Моделирование термической деполимеризации резиста

Термическая деполимеризация полимеров включает в себя процессы возникновения активного центра деполимеризации, его распространения вдоль полимерной молекулы и последующего затухания или переноса на новую молекулу [91]. 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 кинетических 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) [92], однако его протекание в процессе деполимеризации до сих пор находится под вопросом [43]. Исключение из системы 2.67 слагаемых, отвечающих за перенос активного центра деполимеризации, а также предположение о постоянной концентрации радикализованных молекул существенно упрощают систему [93]:

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

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).

Система 2.68 также может быть упрощена. При условии, что распределение молекулярной массы полимера является известным, система 2.68 может быть приведена к системе уравнений вида [93]

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

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

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

В качестве распределения молекулярной массы полимера может использоваться распределение Шульца-Цимма [93; 94], корректно описывающее полимеры, полученные методом радикальной полимеризации [95]:

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

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 резиста. При этом моменты функции распределения высших порядков могут быть выражены через

параметры y и z и момент первого порядка M_1 :

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

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 резиста). В конечном счете система этих трех нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка принимает вид:

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

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 τ , 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 настоящее время существуют два основных подхода к определению коэффициента диффузии мономера 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 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 [96; 97]:

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

Здесь E^* – энергия, необходимая для преодоления сил притяжения в пересчете на моль примеси, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, \bar{D}_0 , ξ и γ – 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, ω_2 – массовая доля полимера в смеси. Величина \hat{V}_{FH}/γ определяется выражением

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

где (K_{11}/γ_1) и $(K_{21} - T_{g1})$ – параметры примеси, величина \hat{V}_{FH2}/γ_2 описывает вклад полимерной матрицы в средний свободный объем полостей. Эта величина зависит от того, 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} , α_2 – коэффициент температурного расширения полимера в состоянии равновесия, f_{H2}^G – доля объема пустот в полимере при температуре T_{g2} :

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

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

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

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

где K_{22} и (K_{12}/γ_2) – параметры модели свободного объема, $\hat{V}_1^0(0)$ и $\hat{V}_2^0(0)$ – удельные объемы примеси и полимера в состоянии равновесия при $T = 0$ К. Параметры модели свободного объема для диффузии MMA в слое ПММА приведены в таблице 1 [98].

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

Параметр	Значение
$\hat{V}_1^0(0)$, см ⁻¹	0.871
$\hat{V}_1^0(0)$, см ³ моль ⁻¹	86.9
$\hat{V}_2^0(0)$, см ³ г ⁻¹	0.762
\tilde{V}_2^* , см ³ моль ⁻¹	135
$f_{\text{H}2}^{\text{G}}$	0.00456
K_{22} , К	80
(K_{12}/γ_2) , см ³ г ⁻¹ К ⁻¹	$1.28 \cdot 10^{-4}$
γ_2	3.88
α_{c2} , К ⁻¹	$2.37 \cdot 10^{-4}$
ξ_L	0.64
ξ	0.58
E^* , Дж моль ⁻¹	0.58
\bar{D}_0 , см ² с ⁻¹	$1.27 \cdot 10^{-3}$
(K_{11}/γ_1) , см ³ г ⁻¹ К ⁻¹	$6.91 \cdot 10^{-4}$
$(K_{21} - T_{g1})$, К	72.26
$\hat{V}_2^0(T_{g2})$, см ³ г ⁻¹	0.8754
\tilde{V}_c , см ³ моль ⁻¹	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 [99] было выведено универсальное выражение для коэффициента диффузии малой примеси в полимере:

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

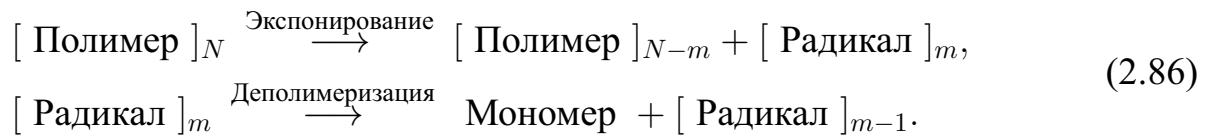
значения параметров C_1, C_2, C_3 и C_4 которого для различных значений массовой доли полимера w_p приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения параметров C_1, C_2, C_3 и C_4 функции 2.85 для различных областей значений w_p .

Область w_p	C_1	C_2	C_3	C_4
$0 \leq w_p \leq 0.795$	24.428	1.842	0	$8.12 \cdot 10^{-3}$
$0.795 \leq w_p \leq 0.927$	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 [57] проводилось исследование выхода мономера из слоя ПММА при его экспонировании ионным лучом. 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.

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

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

где c_M – концентрация мономера, D – коэффициент диффузии мономера в слое ПММА, считающийся постоянным по всему объему слоя, β – 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 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 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 β были подобраны за счет сравнения промоделированной зависимости потока мономера от времени 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 [57] 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 полимере от молекулярной массы полимера может быть использовано эмпирическое соотношение, полученное в работе [100] для полистирола:

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

где D_∞ – 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 термического растекания резиста

2.5.1 Аналитический подход

Моделирование растекания резиста может быть проведено аналитически на основе подхода, предложенного для моделирования термического растекания периодических структур, полученных в резисте методом НИЛ [101; 102]. В основе этого подхода лежит Фурье-преобразование профиля резиста $h(t)$:

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

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

Уравнение Навье-Стокса при условии отсутствия проскальзывания и с учетом расклинивающего и Лапласова 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, γ – коэффициент поверхностного натяжения резиста, η – вязкость резиста. Решение уравнения 2.95 приводит к выражению для времени затухания n -й пространственной гармоники профиля (τ_n):

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

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

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

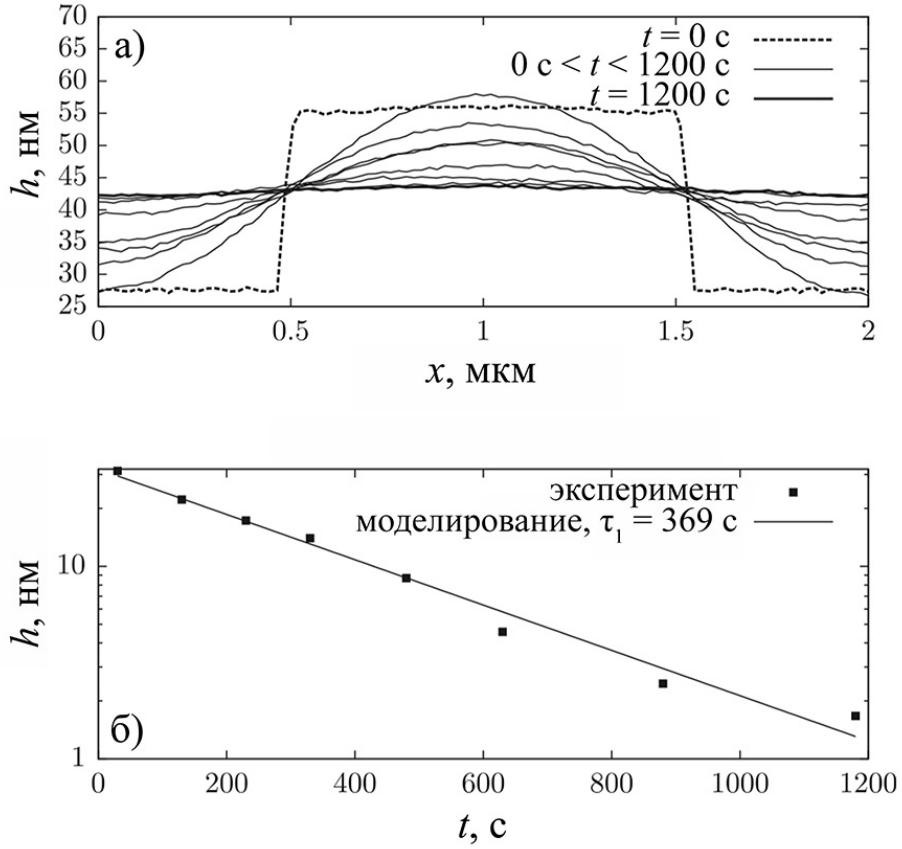


Рисунок 2.4 — Растекание решетки с периодом 2 мкм, полученной в ПММА методомnanoимпринтной литографии [102]. Нагрев производился при температуре 145 °C, время нагрева составляло от 50 до 1200 с: а) 2D профили, полученные методом атомно-силовой микроскопии, б) зависимость высоты профиля решетки от времени в эксперименте (точки) и при моделировании со значением $\tau_1 = 369$ с (сплошная линия).

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

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

Следует отметить, что вязкость резиста зависит как от температуры резиста, так и от его молекулярной массы. Температурная зависимость вязкости резиста может быть описана уравнением Вильямса-Ландела-Ферри [103]:

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

где T – температура резиста, значения $\eta(T_0)$, C_1 , C_2 и T_0 для различных резистов приведены в таблице 4 [104].

Зависимость вязкости резиста от его молекулярной массы может быть описана эмпирической формулой:

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

где M_n – среднечисловая молекулярная масса резиста, значение параметра α для ПММА составляет 3.4 при $M_n \geq 48000$ и 1.4 при $M_n < 48000$ [105; 106].

Таблица 4 – Значения параметров функции 2.99 для полистирола (ПС), полиметилметакрилата (ПММА) и поликарбоната (ПК) [104].

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 профиля резиста основан на использовании численного метода конечных элементов, реализованном в программе “Surface Evolver” [107]. В этом подходе структурные свойства трехмерного объекта задаются свойствами его поверхности, и эволюция формы объекта в различных процессах описываются изменением формы 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, задаваемыми тремя узлами – вершинами, которые, в свою очередь, соединяются ориентированными ребрами (рисунок 2.5). Энергия отдельной грани вычисляется по формуле

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

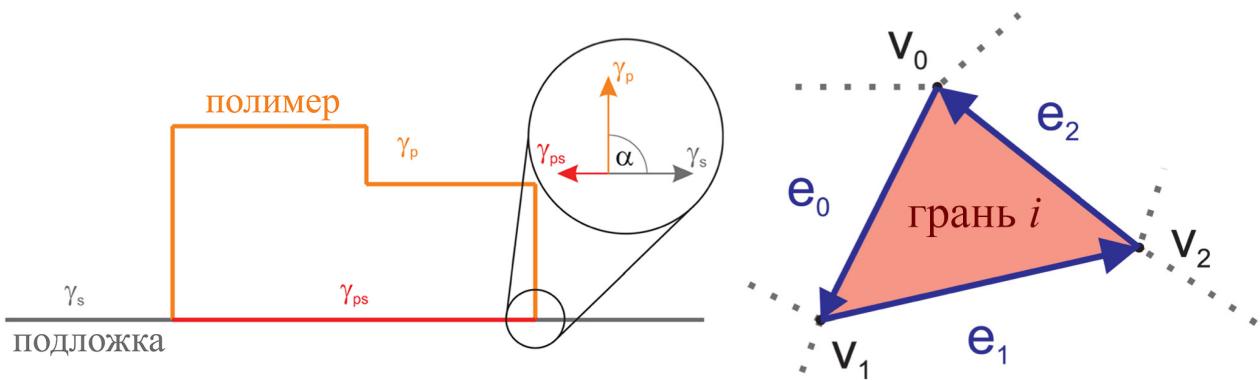


Рисунок 2.5 — Схематическое изображение поверхности, заданной в программе “Surface Evolver”. γ_p , γ_s и γ_{ps} – коэффициенты поверхностного натяжения для поверхности полимера, подложки и границы полимер-подложка соответственно, v_1 , v_2 и v_3 – вершины, образующие i -ю грань поверхности, e_1 , e_2 и e_3 – ориентированные ребра грани.

где γ_i – коэффициент поверхностного натяжения грани с номером i . Сила, действующая на вершину V_0 (рисунок 2.5), определяется выражением

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

При моделировании растекания двумерных структур в резисте последние представляются в виде фигуры 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 возможных типа граней – грани на границе полимер/вакуум (р), грани на границе полимер/подложка (ps) и боковые (зеркальные) грани (m). Полная энергия поверхности E_{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 работах по использованию программы “Surface Evolver” для моделирования растекания слоя ПММА моделирование проводилось в режиме нормализации площади, используемемся для реалистичного описания движения под действием сил поверхностного натяжения [29]. В этом режиме при вычислении си-

лы, действующей на вершину, учитывается площадь всех граней, окружающих вершину. Поскольку каждая грань задается тремя вершинами, сила, действующая на каждую из вершин, будет обратно пропорциональна $1/3$ от суммарной площади всех граней, окружающих данную вершину (A):

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

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

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

Смещение вершины определяется формулой

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

где s – величина, называемая “scale” и использующаяся в качестве временной переменной.

Следует отметить, что в исходном виде данный метод применяется только для определения конечной формы поверхности, поскольку связь величины s со временем, а также связь подвижности вершин поверхности с физическими величинами, описывающими слой полимера, до настоящего времени не были известны.

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, расположенного на поверхности полубесконечной подложки [108] (рисунок 2.7).

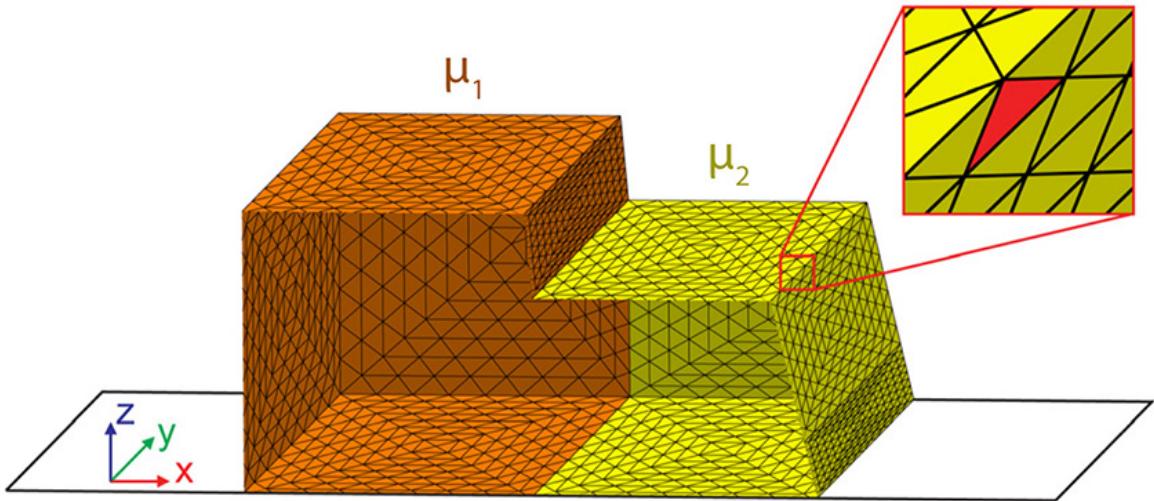


Рисунок 2.6 – Модель поверхности образца, полученного методом полутоновой литографии, заданная в программе “Surface Evolver” [29]. Поверхность состоит из двух частей с различными значениями подвижности вершин (μ_1 и μ_2).

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 , ρ_i и c_{vi} – коэффициент теплопроводности, плотность и удельная теплоемкость резиста ($i = 1$) или подложки ($i = 2$). Величина S , определяющая скорость выделения тепла в резисте при экспонировании, может быть рассчитана по формуле

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

где E_0 – энергия электронного пучка, Q , t_e – доза и время экспонирования, соответственно, R_g – радиус Грюна:

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

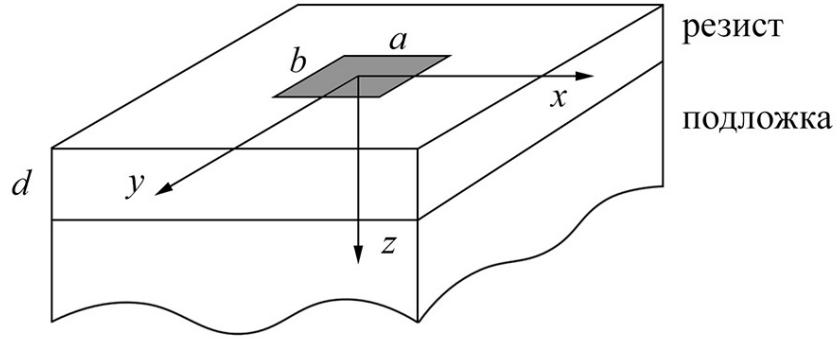


Рисунок 2.7 – Система координат и обозначения, используемые при моделировании нагрева резиста в процессе экспонирования [108].

а для определения энергии, выделившейся в резисте на глубине z используется эмпирическая функция $\lambda(\xi)$ с параметрами b_i [109]:

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

Границные условия для уравнения 2.108 имеют вид:

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

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

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

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

где для слоя резиста функция g задается выражением

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

и для подложки – выражением

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

где

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

Подводя итоги главы, можно заключить, что далеко не все существующие модели процессов, протекающих при СЭЛТР, могут быть использованы при разработке модели метода сухого электронно-лучевого травления резиста. Например, существующая модель электронно-стимулированных разрывов **полимерных молекул** основана на анализе распределения выделившейся в резисте энергии, что не позволяет промоделировать разрывы молекул на микроскопическом уровне. Также, эта модель описывает процессы разрыва молекул лишь при комнатной температуре, что делает невозможным ее применение в исходном виде для моделирования электронно-стимулированных разрывов молекул при температурах метода СЭЛТР. В свою очередь, модели термической деполимеризации ПММА 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 резиста возникают локально под воздействием электронного луча, что приводит к необходимости моделирования вышеупомянутой константы для различных областей резиста. Наконец, существующие модели термического растекания резиста либо описывают процесс растекания в случае постоянной вязкости резиста, либо позволяют лишь промоделировать конечное состояние поверхности слоя резиста. Таким образом, для описания процессов, протекающих при сухом электронно-лучевом травлении резиста, требуется существенная доработка **вышеописанных** 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 из слоя 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 процессов растекания слоя ПММА в процессе СЭЛТР были разработаны впервые в рамках данной работы. Объединение моделей вышеописанных процессов позволило получить модель всего процесса СЭЛТР и определить механизм формирования рельефа, получаемого методом 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 моделирования методом Монте-Карло с дискретными потерями энергии. Для описания процессов упругого рассеяния использовались моттовские сечения упругого рассеяния, рассчитанные с использованием свободно распространяемой программы “ELSEPA” [110]. Для описания процессов неупругого рассеяния электронного пучка в ПММА была использована модель, учитывающая электрон-электронное, электрон-фононное и электрон-поляронное рассеяние [64]. Для описания процессов неупругого рассеяния в кремнии использовался подход, в котором функция потерь энергии вещества представляется в виде суммы функций потерь энергии осцилляторов Друде с квадратичным законом дисперсии [111]. Данный

алгоритм позволил промоделировать акты электрон-электронного рассеяния в ПММА, распределение которых в дальнейшем использовалось для моделирования 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 взаимодействии 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 [112]. Толщина слоя ПММА в этом эксперименте составляла 500 нм, энергия электронного пучка – 10 кэВ, доза экспонирования – 100 мкКл/см². Моделирование рассеяния электронного пучка проводилось в предположении о равномерном распределении дозы экспонирования по площади для участка размерами 100×100 нм² с периодическими граничными условиями.

Для моделирования среднечисловой молекулярной массы проэкспонированного ПММА была специально разработана модель слоя ПММА, представляющая подробную информацию о распределении молекулярной массы ПММА. Изначально на основе модели идеальной цепи [113] были промоделированы отдельные молекулы, длины которых согласовывались с необходимым законом распределения молекулярной массы ПММА [112]. Далее для каждой молекулы случайным образом выбиралось положение внутри области внутри слоя ПММА размерами $100 \times 100 \times 500$ нм³ с учетом периодических граничных условий. Область заполнялась молекулами до тех пор, пока не была достигнута необходимая плотность (1.19 г/см³). Процесс заполнения области молекулами показан на рисунке 3.1.

После моделирования рассеяния электронного пучка в резисте и молекул резиста область, занимаемая молекулами резиста, была разделена на ячейки раз-

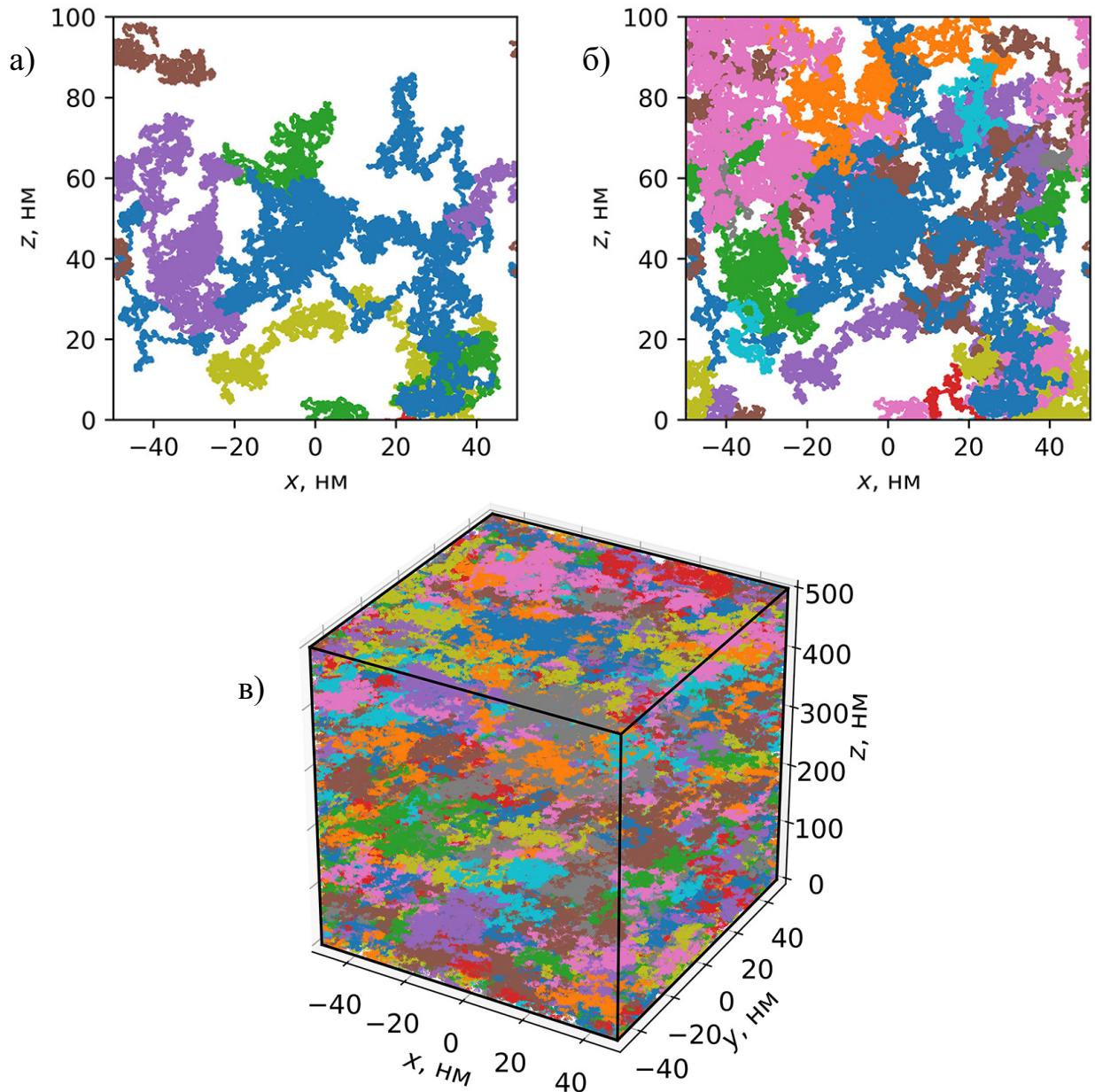


Рисунок 3.1 — Иллюстрация процесса заполнения области молекулами ПММА при моделировании слоя ПММА.

мерами $5 \times 5 \times 5$ нм³, и для каждой ячейки определялось соответствующее ей число актов электрон-электронного взаимодействия $N_{e-e}[i, j, k]$. При заданной вероятности разрыва p_s акты электрон-электронного взаимодействия, приводящие к разрыву молекул, моделировались методом Монте-Карло:

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

где ξ – случайное число из промежутка $[0, 1]$. Таким образом задание значения p_s позволяло определить число разрывов полимерных молекул в выбранной ячейке $N_s[i, j, k]$.

Далее определялось, мономеры каких молекул находились в данной ячейке. Среди них случайным образом выбирались $N_s[i, j, k]$ мономеров, что позволяло промоделировать разрывы молекул в слое ПММА на микроскопическом уровне – для каждой молекулы в слое определялось положение разрывов в молекуле. Учитывая тот факт, что координаты мономеров, входящих в каждую молекулу, а также номера молекул, проходящих через каждую ячейку, хранились в памяти компьютера, это позволило промоделировать среднечисловую молекулярную массу проэкспонированного ПММА (M_f) и определить G_s по формуле 2.66.

Экспериментальная зависимость $G_s(T)$ была аппроксимирована функцией вида

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

в результате чего были получены значения -454.012 и 2.008 для параметров k и b соответственно. Это позволило получить экспериментальное значение G_s для температур из диапазона 0-200 °С. Для каждой температуры подбиралась вероятность разрыва p_s обеспечивающая равенство между промоделированным и экспериментальным значениями G_s (“моделирование G_s ” на рисунке 3.2). Зависимость вероятности разрыва от температуры также была вычислена непосредственно на основе теоретического определения G_s как числа разрывов, приходящегося на 100 эВ выделившейся в резисте энергии (“теоретическое G_s ” на рисунке 3.2). Различие между зависимостями указывает на целесообразность моделирования распределения молекулярной массы для определения p_s .

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

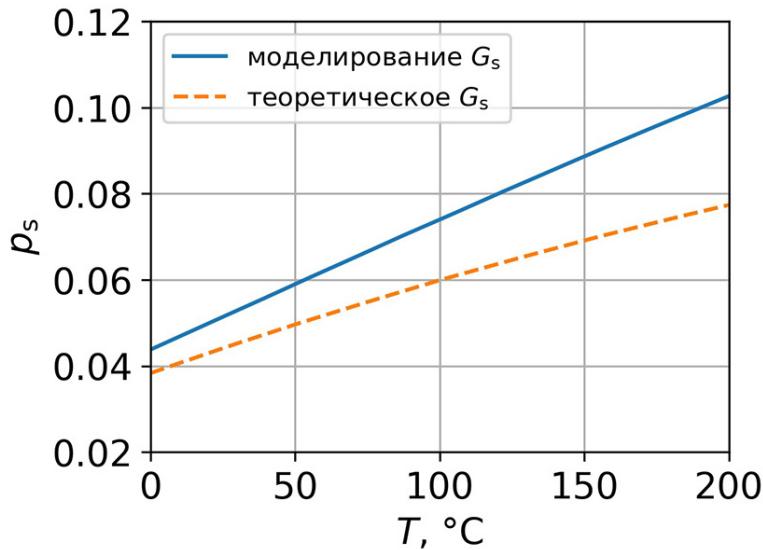


Рисунок 3.2 – Рассчитанная температурная зависимость вероятности разрыва p_s молекулы ПММА при электрон-электронном взаимодействии (график “моделирование G_s ”). График “теоретическое G_s ” отображает аналогичную зависимость, полученную непосредственно из определения величины G_s .

3.3 Модель термической деполимеризации ПММА

В данном разделе описывается моделирование локального распределения молекулярной массы ПММА при экспонировании резиста “в кадр” в процессе СЭЛТР. Начальные значения среднечисловой (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярной массы ПММА приняты равными соответственно 271374 и 669184 г/моль, что соответствует резисту PMMA 950K A2 от компании “Allresist”, использовавшемуся в данной работе. Величина тока при экспонировании принята равной 5 нА, энергия электронного пучка – 20 кэВ, размеры экспонируемой области – 2.4×1.9 мм², 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 [7]. Полное число линий в экспериментах при экспонировании “в кадр” составляло 625, однако для уменьшения требуемого машинного времени моделирование проводилось для участка одной линии длиной 100 нм с применением периодических

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	$8.2987 \cdot 10^{-2}$	$8.5880 \cdot 10^{-2}$	$8.8797 \cdot 10^{-2}$

граничных условий. На основе промоделированного распределения актов электрон-электронного взаимодействия в слое ПММА и вероятности разрыва (0.08 для 130 °C) рассчитывалось распределение разрывов молекул ПММА. x - и z -координаты актов разрыва собирались в двумерные гистограммы с размером бина 50 нм по обеим осям. Примеры таких гистограмм, полученных для различных значений времени экспонирования приведены на рисунке 3.3.

Для нахождения распределения локальной молекулярной массы резиста была использована модель, описанная в разделе 2.3. Было использовано предположение о том, что распределение молекулярной массы резиста PMMA A2, использовавшегося в экспериментах, описывается функцией распределения Шульца-Цимма со значениями среднечисловой и средневесовой молекулярной массы, равными 271374 и 669184 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:

$$\begin{aligned} PD &\equiv \frac{M_w}{M_n} = \frac{669184}{271374} \cong 2.47, \\ z_0 &= (2 - PD)/(PD - 1) \cong -0.32, \\ y_0 &= x_0/(z_0 + 1) \cong 3989.58. \end{aligned} \quad (3.4)$$

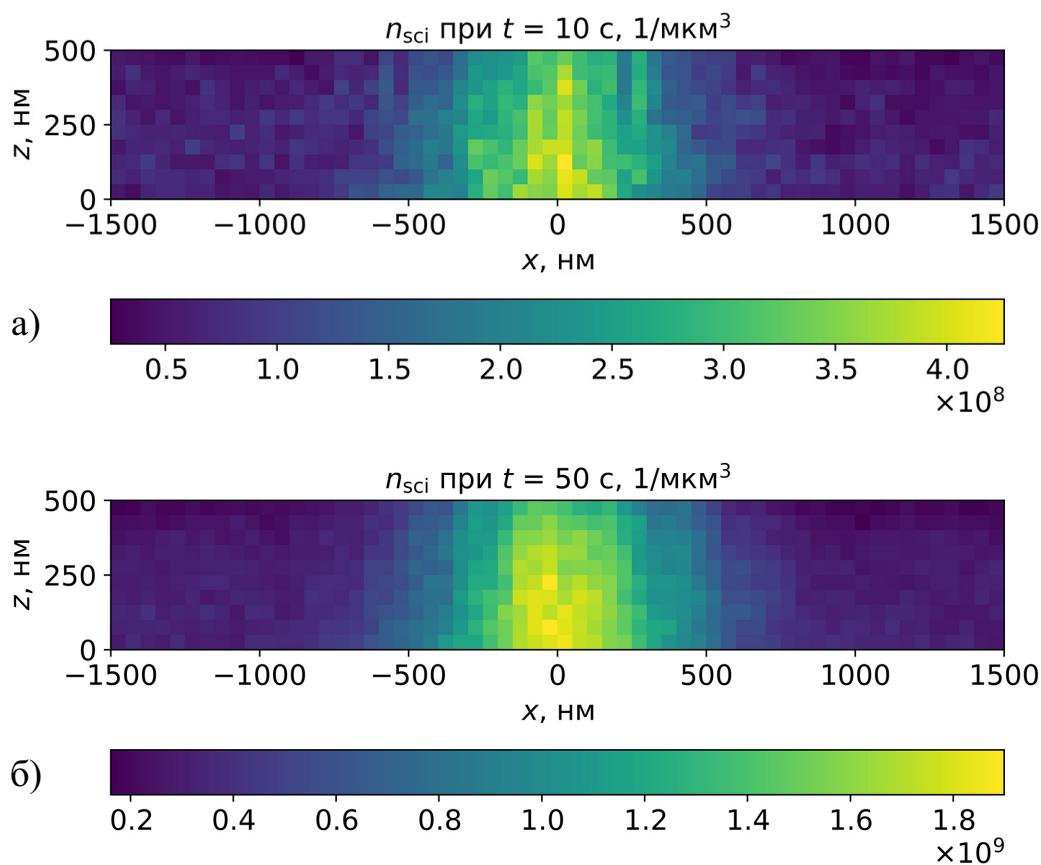


Рисунок 3.3 — Концентрация разрывов в слое ПММА при различных значениях времени экспонирования при температуре 130 °С.

Также, согласно результатам работы [43], 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 τ составлял от 0 до 400 с шагом 0.01.

Зависимость параметров распределения молекулярной массы резиста от безразмерной переменной τ далее пересчитывалась в зависимость от времени (t) на основе формулы 2.75:

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

Входящая в это выражение величина k_s , выражающая количество разрывов молекул резиста за 1 секунду, приходящееся на 1 мономер, определялась из концентрации разрывов в каждой ячейке вышеописанных гистограмм следующим образом. Изначально была создана двумерная гистограмма с размерами, аналогичными размерам гистограмм, содержащих концентрацию разрывов, в каждую

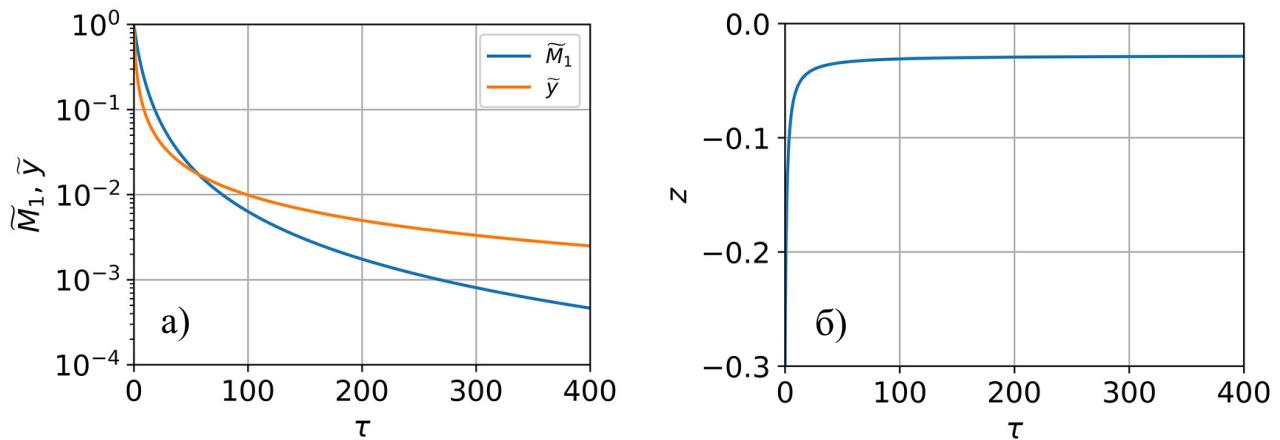


Рисунок 3.4 – Зависимости параметров распределения Шульца-Цимма от безразмерной временной переменной τ , полученные для резиста PMMA 950K A2, использовавшегося в данной работе.

ячейку которой (условно с индексами i и j) в качестве начального значения величины τ было записано число 0. Далее для каждой секунды экспонирования вычислялось число разрывов, относившихся к этой ячейке ($N_{\text{sci}}^{1c}[i,j]$). После этого прибавка к величине τ в данной ячейке, соответствующей 1 секунде экспонирования, определялась согласно 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 ПММА, соответствующее ячейке гистограммы размером $50 \times 100 \times 50 \text{ нм}^3$, рассчитанное на основе плотности ПММА и молярной массы MMA (1.19 г/см^3 и 100 г/моль соответственно). Величина $\Delta\tau_{1c}[i,j]$ добавлялась к текущему значению τ для этой ячейке, что позволяло в каждый момент времени определить параметры распределения Шульца-Цимма для резиста в данной ячейке. Это позволило промоделировать локальные значение параметров y и z функции распределения молекулярной массы резиста и вычислить локальные значения среднечисловой и средневесовой молекулярной массы резиста в различные моменты времени по формулам

$$\begin{aligned} M_n[i,j](t) &= y[i,j](t)(z[i,j](t) + 1), \\ M_w[i,j](t) &= M_n[i,j](t) \cdot \frac{z[i,j](t) + 2}{z[i,j](t) + 1}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

где 100 – молярная масса MMA (в г/моль).

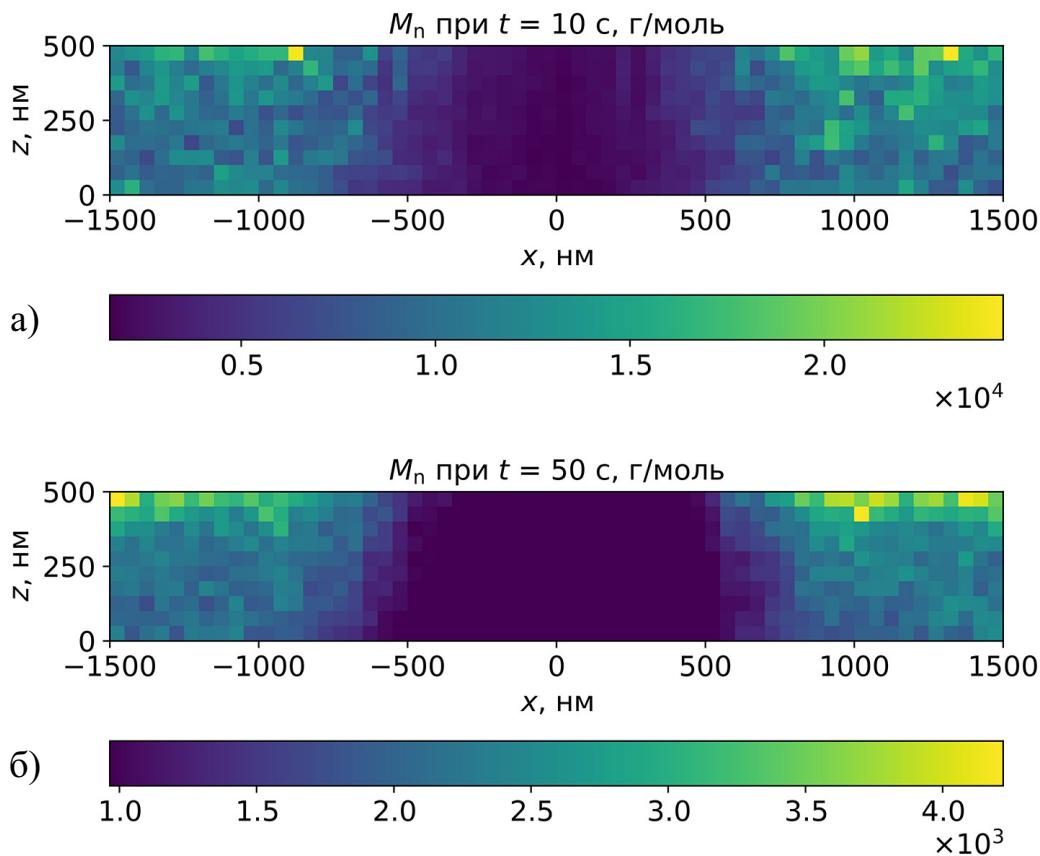


Рисунок 3.5 — Промоделированные распределения локальной среднечисловой молекулярной массы PMMA 950K A2 при различных значениях времени экспонирования при температуре 130 °С.

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

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 [99] (среднечисловая молекулярная масса ПММА в этой работе составляла 30000 г/моль). Для получения оценки для времени диффузии сверху была рассмотрена минимальная из температур – 135 °С. Значение коэффициента диффузии MMA в ПММА при 135 °С ($2 \cdot 10^{-10}$ см²/с) было пересчитано для резиста PMMA 950K A2 со среднечисловой молекулярной массой около

271000 г/моль, использовавшегося в данной работе, на основе формулы 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 °C (в см²/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 см²/с) для ПММА со среднечисловой молекулярной массой $M_n < 271000$ при температуре 135 °C может быть рассчитан по формуле

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

Данная зависимость приведена на рисунке 3.6.

Для оценки времени выхода мономера из слоя ПММА проводилось численное решение уравнения диффузии для мономера, образовавшегося в слое ПММА за 1 секунду экспонирования. Начальное распределение количества свободного мономера в слое ПММА получалось за счет умножения промоделированного распределения числа разрывов молекул ПММА, произошедших за 1 секунду экспонирования, на среднюю длину кинетической цепи при деполимеризации (принятую равной 500 для температуры 135 °C). Далее время выхода мономера из слоя ПММА оценивалось как время, за которое концентрация мономера в центре линии уменьшается в 10 раз. При исходном коэффициенте диффузии ($9.7 \cdot 10^{-11}$ см²/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 $\cong 1 \cdot 10^4$ г/моль, что соответствует значению коэффициента диффузии около $1 \cdot 10^{-9}$ см²/с. В этом случае время, за которое концентрация мономера в центре линии уменьшается в 10 раз составляет около 1 с (рисунок 3.8).

Учитывая то, что в вышеописанных вычислениях использовался коэффициент диффузии на краях линии, в центре линии (где молекулярная масса рези-

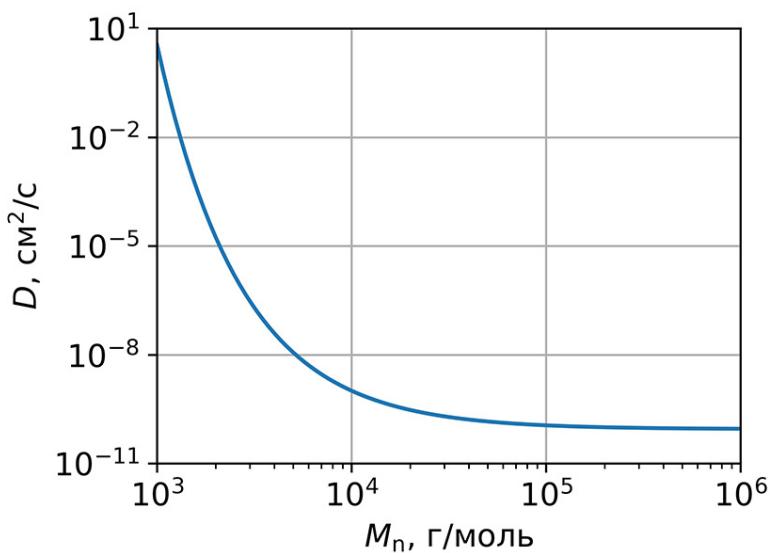


Рисунок 3.6 – Зависимость коэффициента диффузии MMA в ПММА (D) от среднечисловой молекулярной массы ПММА (M_n) при 135 °C.

ста в разы меньше (рисунок 3.5) значение коэффициента диффузии будет в разы 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 по сравнению с характерным временем экспонирования временем диффузии мономера из слоя ПММА в процессе СЭЛТР можно пренебречь. Это также подтверждает предположения о быстрой диффузии мономера, сделанные в работе [6] на основе формулы для времени диффузационного проскока молекул газа через слой толщины l :

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{l^2}{12D_e}, \quad (3.11)$$

где D_e – эффективный коэффициент диффузии газа. При толщине слоя 500 нм и значении коэффициента диффузии $9.7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ время τ_{diff} , вычисленное по формуле 3.11 составляет около 2 с.

В силу полученных оценок для времени диффузии мономера из слоя ПММА в дальнейшем будет считаться, что весь образующийся мономер мгновенно покидает слой ПММА.

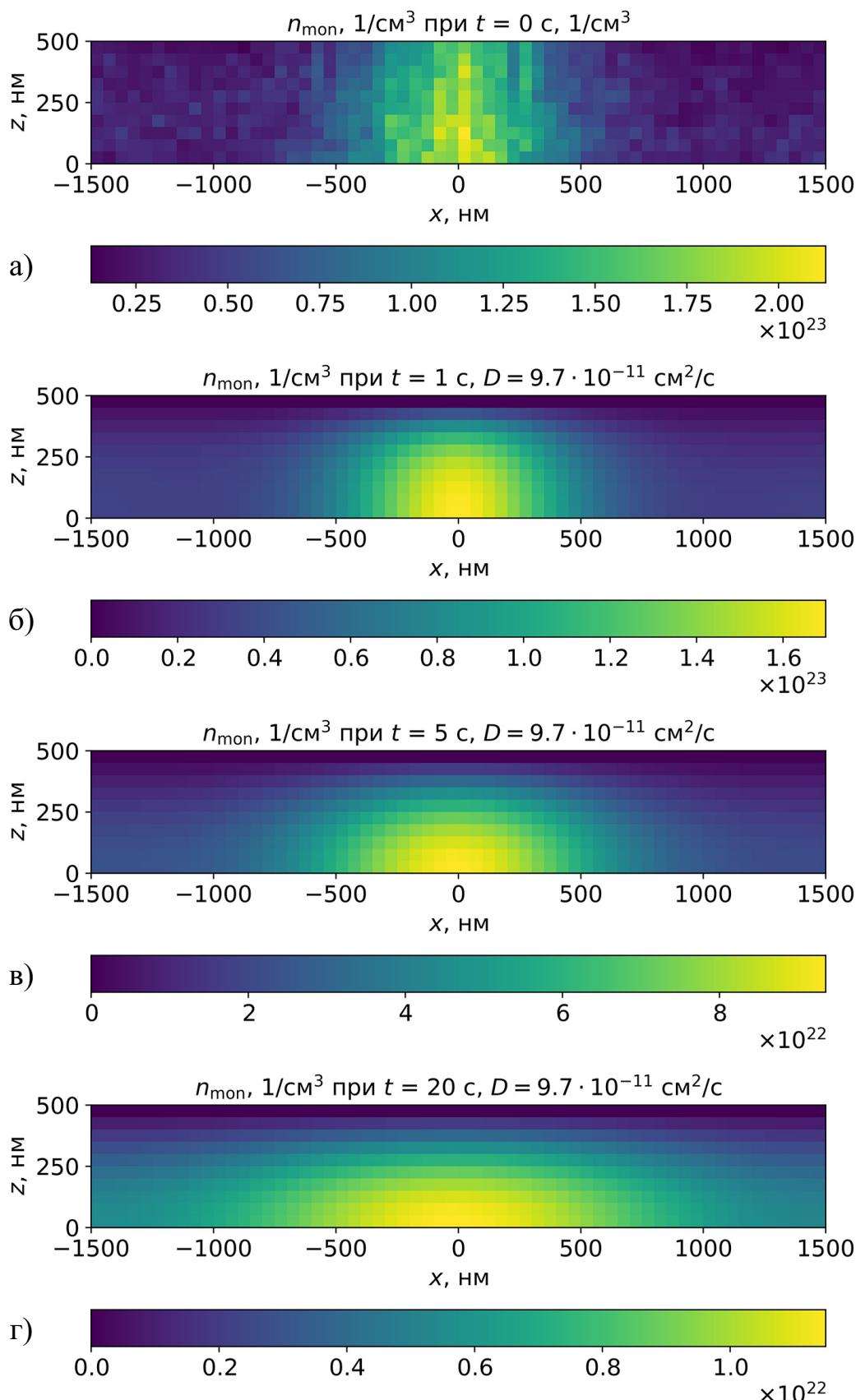


Рисунок 3.7 — Распределение концентрации мономера, выделившегося в слое ПММА за 1 с экспонирования при температуре 130 °C, в различные моменты времени. Коэффициент диффузии MMA в ПММА равен $9.7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

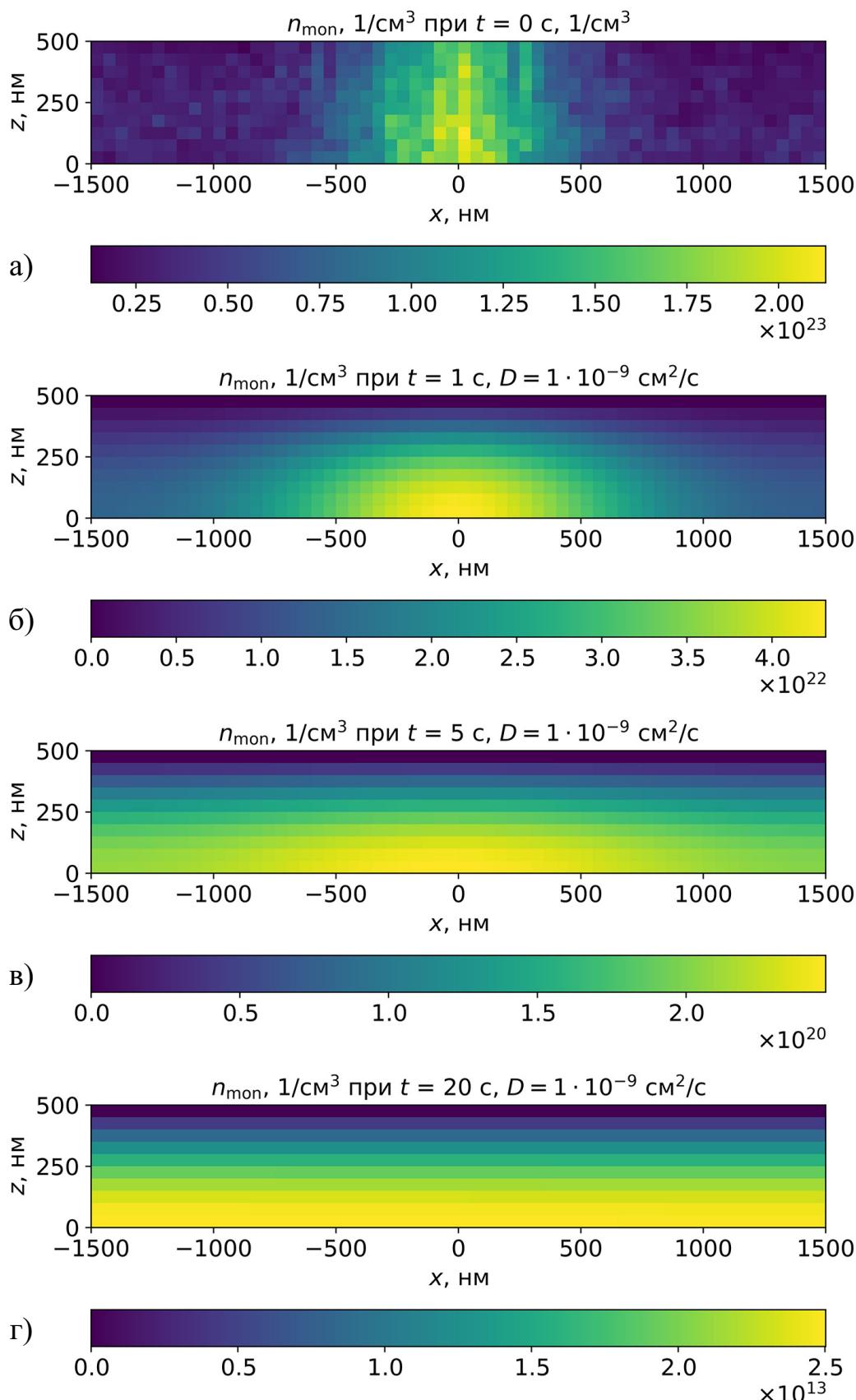


Рисунок 3.8 — Распределение концентрации мономера, выделившегося в слое ПММА за 1 с экспонирования при температуре 130 °C, в различные моменты времени. Коэффициент диффузии ММА в ПММА равен $1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

3.5 Модель нагрева слоя ПММА при экспонировании

Выделение энергии в резисте при его экспонировании электронным лучом может приводить к нагреву резиста. Поскольку в методе СЭЛТР температура резиста непосредственным образом определяет интенсивность различных процессов, приводящих к формированию конечного профиля, необходимо оценить, насколько повышается температура ПММА в центре линии при экспонировании. Для этого в данной работе было использовано математическое моделирование.

Моделирование нагрева слоя ПММА проводилось на основе подхода, описанного в разделе 2.6 для следующих условий экспонирования: ток экспонирования – 5 нА, энергия электронного пучка – 20 кэВ, размеры экспонируемой области – 2.4×1.9 мм², толщина слоя ПММА – 900 нм, число линий – 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 машинным временем, необходимым для вычислений и точностью вычислений.

Результаты моделирования температуры ПММА при экспонировании показали, что увеличение температуры в центре линии составляет менее 1 °С (рисунок 3.9). Это позволило в дальнейшем считать, что при экспонировании ПММА “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 в слое 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 локальной среднечисловой молекулярной массы ПММА вкупе с формулами 2.99 и 2.100 позволяет промоделировать локальное значение вязкости ПММА в про-

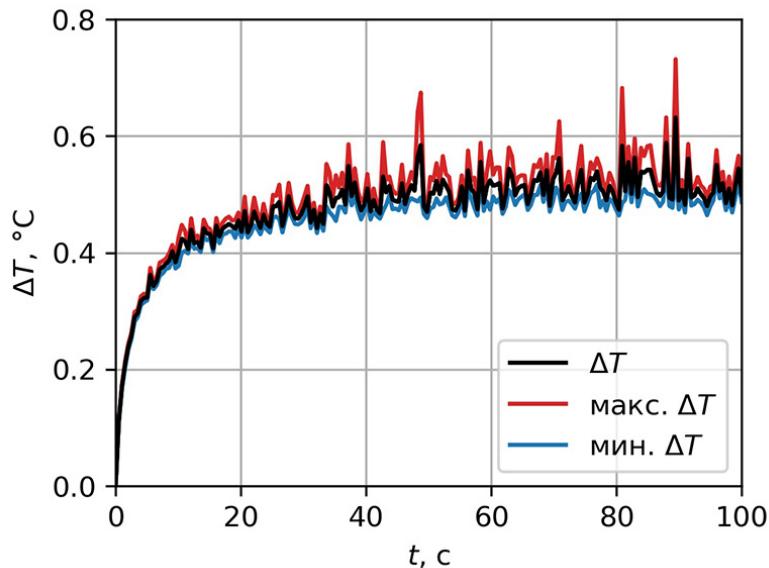


Рисунок 3.9 — Промоделированное увеличение температуры ПММА в центре линии при экспонировании “в кадр”. Ток экспонирования – 5 нА, энергия электронного пучка – 20 кэВ, размеры экспонируемой области – 2.4×1.9 мм², толщина слоя ПММА – 900 нм, число линий – 625, расстояние между линиями – 3 мкм, время экспонирования – 100 с, температура образца – 130 °C. Наличие минимального и максимального значений ΔT обусловлено использованием метода Монте-Карло для вычисления интегралов в формуле 2.113.

цессе СЭЛТР. Однако, существующие модели растекания 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 определения характера этой связи было проведено моделирование термического растекания одной и той же структуры – прямоугольной решетки – аналитическим и численным методами. Период решетки и ее глубина составляли 2 мкм и 28 нм соответственно, что по порядку величин согласуется с характерными параметрами структур, получаемых литографическими методами. Вязкость вещества решетки варьировалась в диапазоне 10^2 – 10^6 Па · с.

Сначала растекание решетки было промоделировано аналитически, что позволило определить профиль решетки в различные моменты времени. Да-

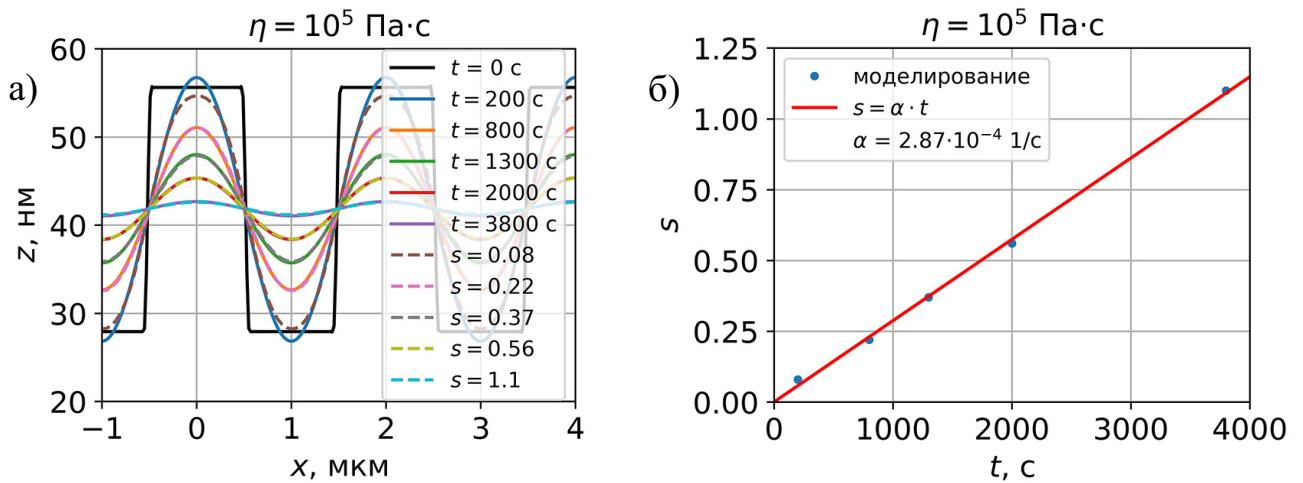


Рисунок 3.10 – Моделирование растекания прямоугольной решетки с периодом 2 мкм и глубиной 28 нм аналитическим и численным методами. Вязкость вещества решетки составляет 10^5 Па · с.

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

$$s = \alpha \cdot t. \quad (3.12)$$

Вычисление коэффициента α 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

$$\alpha = C/\eta^\beta \quad (3.13)$$

изображена на рисунке 3.11, параметры C и β составили 26.14 и 0.989, соответственно (для значения вязкости в единицах СИ).

Данная зависимость была использована для определения значений подвижности вершин поверхности решетки для различных значений вязкости вещества

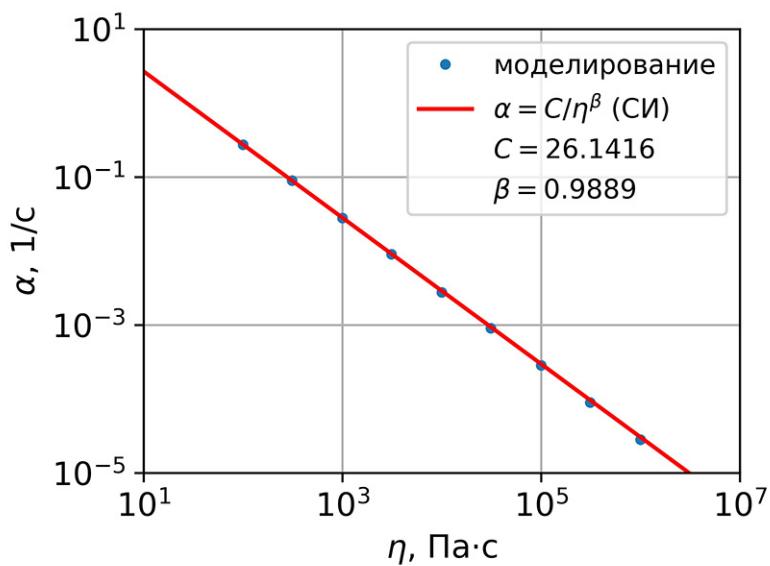


Рисунок 3.11 — Рассчитанная зависимость коэффициента α от вязкости вещества решетки.

решетки. При численном моделировании растекания образца программа “Surface Evolver” позволяет отслеживать значение параметра s , и логично потребовать, чтобы это значение в точности соответствовало времени растекания. Учитывая уравнения 2.106, 2.106, в этом случае подвижность вершин поверхности решетки (μ) может быть выражена следующим образом:

$$\mu = t/s \equiv \alpha. \quad (3.14)$$

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

$$\mu(\eta) \approx \frac{26.14}{\eta}. \quad (3.15)$$

Найденная зависимость позволяет промоделировать растекание сплошной структуры в резисте с неоднородным (в плоскости XY) профилем вязкости: сначала на основе распределения вязкости рассчитываются подвижности вершин поверхности структуры, затем в программе “Surface Evolver” задается поверхность с нужными значениями подвижности вершин и далее производится моделирование эволюции поверхности в заданном промежутке значений переменной s .

Однако, слой ПММА в процессе СЭЛТР не только имеет неоднородный профиль вязкости, но 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 может быть вычислен по формуле

$$V_{\text{cav}} = N_{\text{sci}} \cdot 1/\gamma \cdot V_{\text{mon}}, \quad (3.16)$$

где N_{sci} – число разрывов молекул ПММА в некоторой области, $1/\gamma$ – средняя длина кинетической цепи при деполимеризации, V_{mon} – средний объем одного мономера ($\approx 0.14 \text{ нм}^3$). Процессы растекания в слое ПММА протекают за счет действия сил поверхностного натяжения на границах микрополостей, и для возможности применения разработанного алгоритма для моделирования растекания ПММА в процессе СЭЛТР было использовано следующее приближение. На основе распределения числа разрывов молекул ПММА рассчитывался объем и положение микрополостей, далее в программе “Surface Evolver” задавалась сплошная пилообразная структура, объем “внутренних зубьев” которой равнялся суммарному объему микрополостей в нужной области резиста (рисунок 3.12). Далее на основе распределения молекулярной массы резиста рассчитывалось и задавалось распределение подвижности вершин поверхности пилообразной структуры. После этого растекание данной структуры моделировалось в течение нужного промежутка времени.

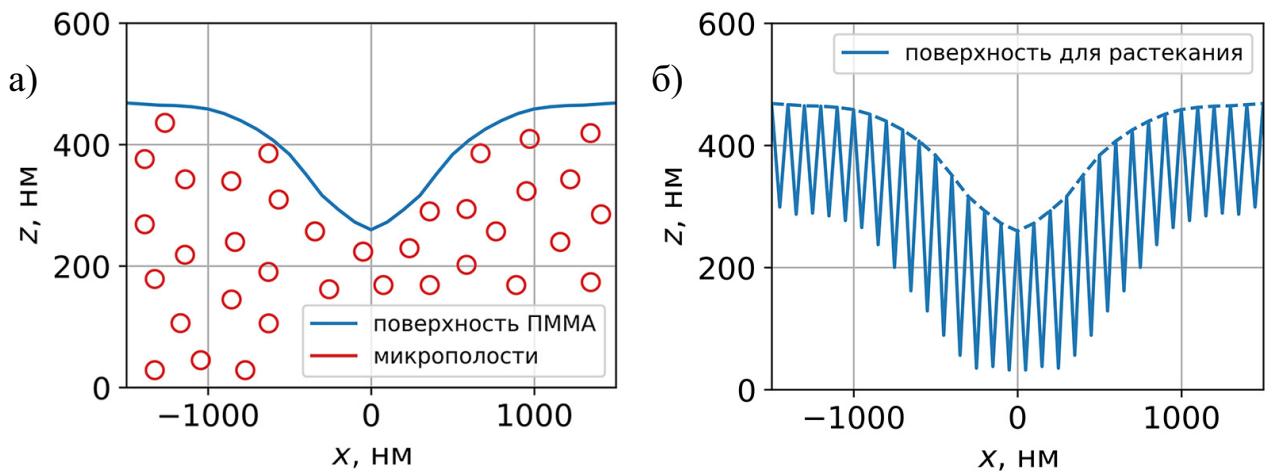


Рисунок 3.12 – Иллюстрация подхода к моделированию растекания слоя ПММА со внутренними микрополостями.

3.7 Модель сухого электронно-лучевого травления резиста.

Вышеописанные модели отдельных процессов, протекающих при сухом электронно-лучевом травлении резиста, были объединены в алгоритме моделирования конечного профиля линии, получаемой методом СЭЛТР. В этом алгоритме все время экспонирования разбивалось на промежутки величиной 1 с, и в течение каждого промежутка последовательно производились следующие действия:

1. Моделирование рассеяния электронного пучка в ПММА и подложке;
2. Моделирование электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА;
3. Вычисление локальной молекулярной массы и вязкости ПММА;
4. Вычисление объемов образовавшихся в ПММА микрополостей;
5. Преобразование слоя ПММА со внутренними микрополостями в пилообразную структуру;
6. Моделирование растекания пилообразной структуры;
7. Определение нового положение вершин поверхности слоя ПММА.

По истечении всего времени экспонирования также моделировалось растекание слоя ПММА при его охлаждения до температуры, при которой процессы растекания перестают 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 процесса СЭЛТР: 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 экспонирования на единицу длины $j_1 = 10$ пА/см, скорость охлаждения образца после экспонирования составляла 1 °C/c.

На основе моделирования процесса СЭЛТР можно сделать следующие общие заключения о процессе формирования линии в данном процессе. В начальные моменты времени экспонирование резиста приводит к его деполимеризации и появлению в нем микрополостей, однако, процессы растекания еще не могут протекать заметным образом за счет большой вязкости резиста (ри-

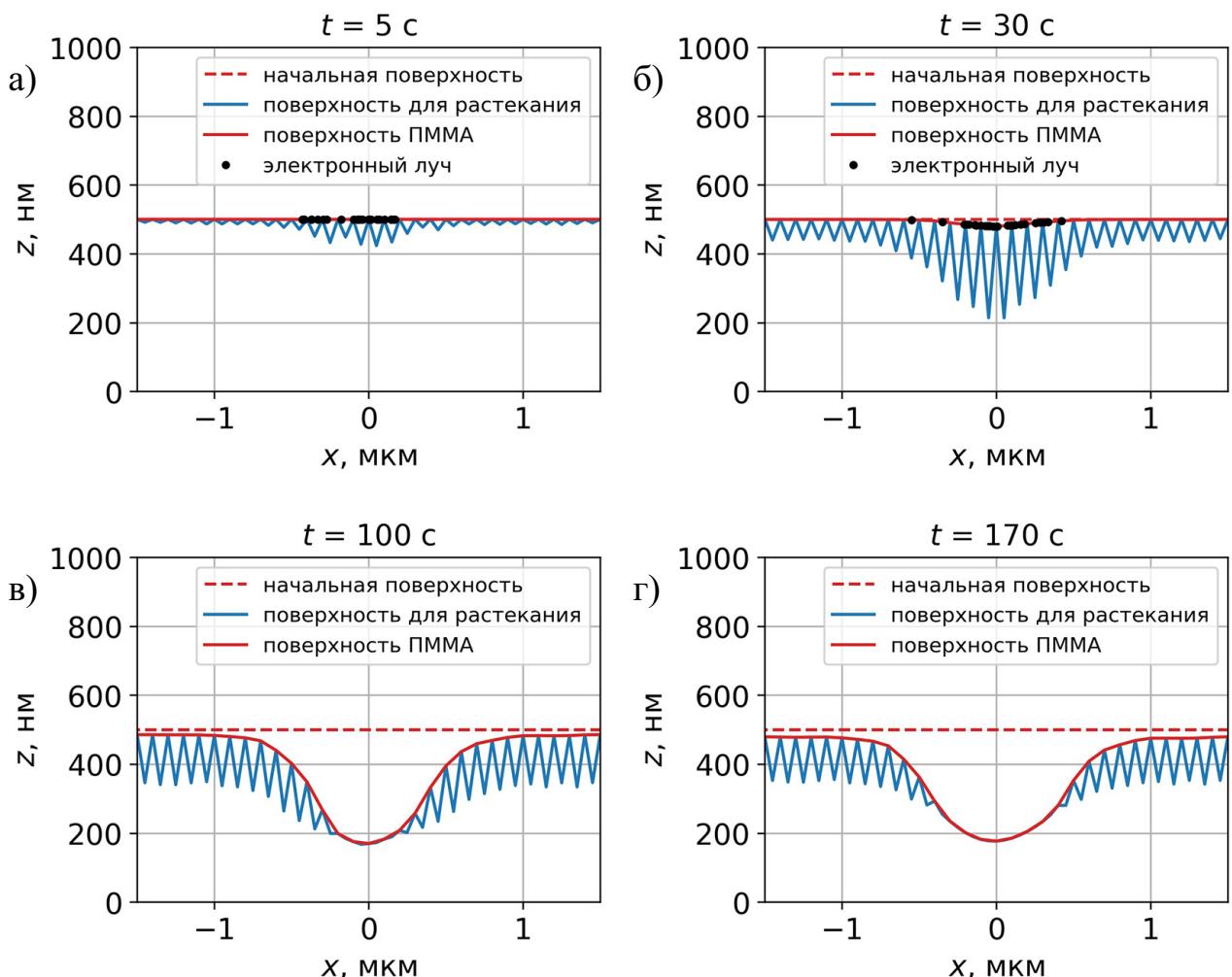


Рисунок 3.13 — Моделирование профиля линии, получаемой методом СЭЛТР, в различные моменты времени в течение процесса экспонирования и охлаждения образца. Условия экспонирования: $E = 20$ кэВ, $T = 150$ °С/с, $t_{\text{exp}} = 100$ с, плотность тока экспонирования на единицу длины $j_1 = 10$ пА/см, скорость охлаждения образца – 1 °С/с. Красная пунктирная линия обозначает начальное положение поверхности слоя ПММА, черные точки – координаты точек входа электронного пучка в слой резиста.

сунок 3.13, а)). При дальнейшем экспонировании молекулярная масса и, соответственно, вязкость резиста снижаются до значений, при которых становится возможным заметное растекание резиста и заполнение микрополостей (рисунок 3.13, б)). С этого момента времени процессы деполимеризации резиста, уменьшения его вязкости, образования новых микрополостей и заполнения старых протекают одновременно до окончания экспонирования. При окончании экспонирования прекращается образование новых микрополостей и уменьшение вязкости резиста, и дальнейшее охлаждение образца сопровождается только

заполнением существующих микрополостей (рисунок 3.13, в)). С уменьшением температуры образца вязкость резиста увеличивается, и процессы растекания затухают (рисунок 3.13, г)).

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, Оже-электроны, рентгеновское излучение, свет, поглощенный ток и пр. (рисунок 3.14), которые регистрируются соответствующими датчиками. Регистрируемый сигнал используется в дальнейшем для формирования изображения сканируемой поверхности на экране монитора. Величины вторичных сигналов зависят от физических свойств поверхности исследуемого образца и могут изменяться от точки к точке. В результате на экране монитора образуется изображение поверхности образца, отображающее топографию соответствующего физического свойства. За счет этого можно исследовать топологию поверхности – в обратно отраженных или вторичных электронах; распределение элементного состава по поверхности образца – в характеристическом рентгеновском излучении; распределение донорных или акцепторных центров – по величине поглощенного тока; топографию магнитной доменной структуры – во вторичных электронах и пр.

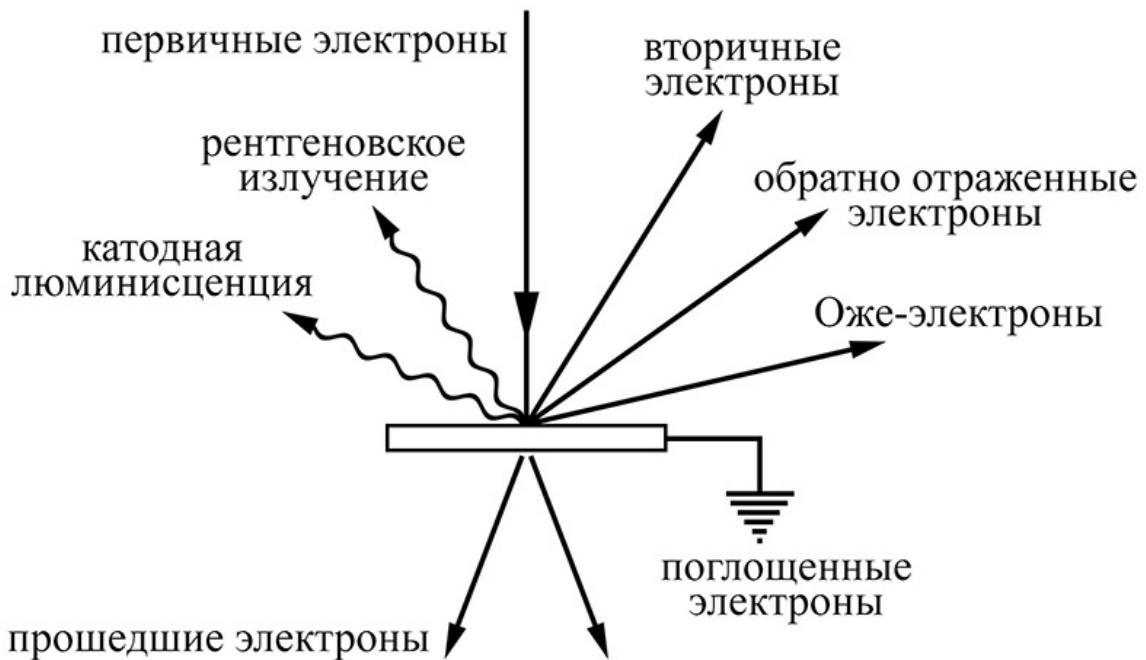


Рисунок 3.14 – Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронного пучка с веществом мишени.

Растровый электронный микроскоп является вакуумным прибором, так как при нормальном атмосферном давлении электронный пучок сильно рассеивается и поглощается, что делает невозможным его фокусировку. Давление в рабочей камере микроскопа должно составлять порядка 10^{-5} торр или ниже. Схема основных элементов растрового электронного микроскопа приведена на рисунке 3.15. Электронный пучок от источника электронов фокусируется специальной конденсорной системой и проходит через систему управляющих электродов или электромагнитов, которые перемещают пучок по поверхности образца по траектории, образующей растр.

Разрешение РЭМ определяется размером области в образце, возбуждаемой электронным пучком, а интенсивность вторичных сигналов – величиной тока пучка. Таким образом, электронно-оптическая система, формирующая пучок, должна обеспечивать получение максимально возможного тока при минимально возможных поперечных размерах пучка. Электронно-оптическая система включает в себя источник электронов (вольфрамовый катод, катод из гексаборида лантана (LaB_6) или автоэмиссионный катод), модулятор (цилиндра Венельта) и анод (рисунок 3.16). Модулятор обычно имеет отрицательный потенциал в несколько сотен вольт относительно катода, что позволяет сформировать электронный пучок с диаметром d_0 и расходимостью α_0 . Характерные значения d_0

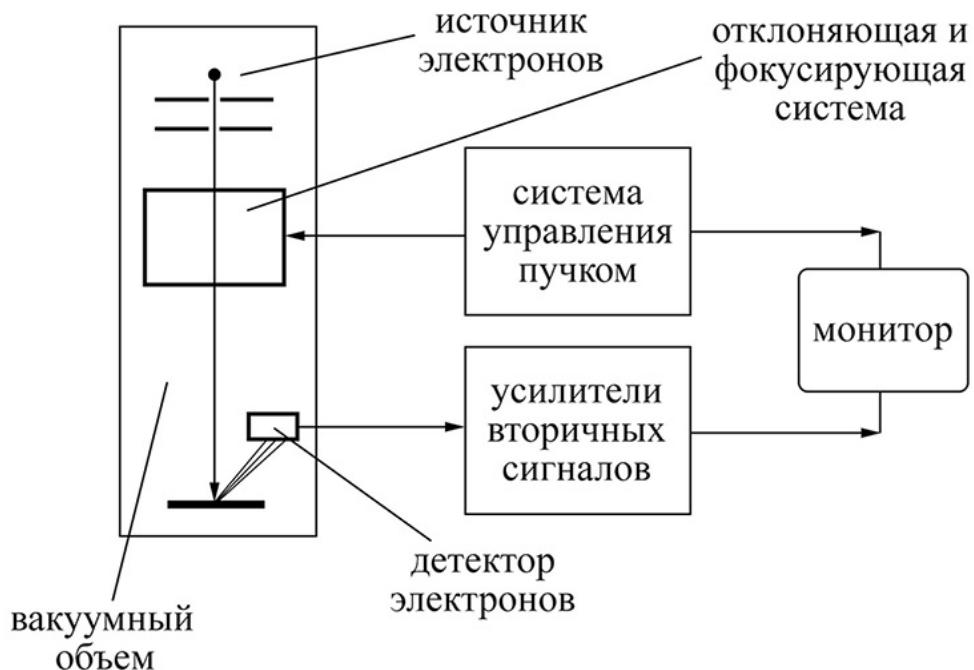


Рисунок 3.15 – Упрощенная схема, иллюстрирующая работу РЭМ.

и α_0 для электронно-оптических систем, используемых в рентгеновских микронализаторах и растровых электронных микроскопах, составляют 25–100 мкм и $3-10 \cdot 10^{-3}$ рад соответственно.

Сцинтилляционный детектор

В настоящее время наиболее широкое распространение в РЭМ для регистрации вторичных электронов получили сцинтилляционные детекторы. Вторичные электроны попадают на сцинтиллятор, преобразующий энергию электрона в световой импульс, который улавливается фотокатодом, преобразуется в фототок и затем усиливается фотоэлектронным умножителем. Между сцинтиллятором и фотоэлектронным умножителем помещается световод, позволяющий вывести фотоумножитель, крайне чувствительный к внешним электрическим и магнитным полям, за пределы вакуумной камеры РЭМ. Так как большинство используемых сцинтилляторов генерируют свет под действием электронов с энергией более 10 кэВ, на внешнюю поверхность сцинтиллятора наносится тонкий полупрозрачный металлический слой, и на него подается положительное напряжение (порядка 10 кВ) для сбора и ускорения низкоэнергетической части спектра вторичных электронов. Для того, чтобы исключить влияние созданного электрического поля на первичные электроны, сцинтиллятор помещается внутрь цилиндра Фарадея.

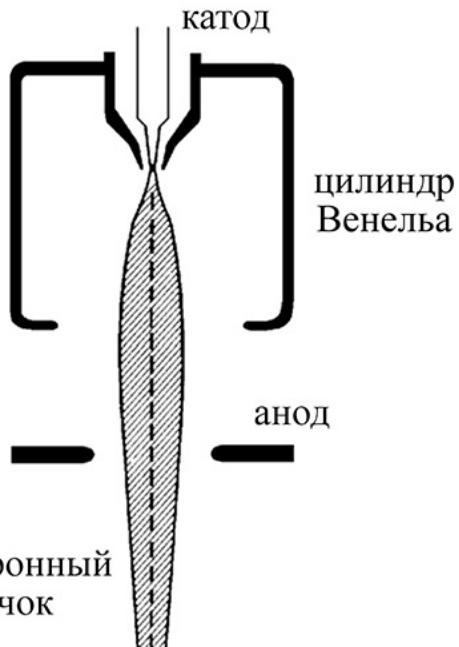


Рисунок 3.16 – Схема устройства электронно-оптической системы растрового электронного микроскопа.

Полупроводниковый детектор

Вторичные электроны, попавшие в материал полупроводника вблизи p - n -перехода, обеспечивают образование в нем электронно-дырочных пар, что приводит к появлению тока через p - n -переход. Этот ток пропорционален количеству электронов, поглощенных полупроводником. Для получения достаточной величины сигнала ток в дальнейшем усиливается специальными малошумящими усилителями. Электроны должны иметь энергию, достаточную для образования электронно-дырочных пар, поэтому полупроводниковый детектор (ППД) обычно используется для регистрации высокоэнергетической части 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, либо спектрометром, позволяющим исследовать распределение испущенного образцом света по длинам волн.

Детекторы рентгеновского излучения

Для регистрации рентгеновского излучения обычно используются два типа систем. Во-первых, применяются кристалл-дифракционные спектрометры с изогнутыми для увеличения светосилы кристаллами-анализаторами. Приемником рентгеновского излучения обычно служит сцинтилляционный детектор. В качестве кристалла-сцинтиллятора обычно используются монокристаллы NaI(Tl). Во-вторых, также 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

В основе принципа работы атомно-силового микроскопа (ACM) лежит силовое взаимодействие между сторонним телом и поверхностью вещества, для регистрации которого используются специальные датчики, представляющие собой упругую консоль (кантилевер) с острым зондом на конце (рисунок 3.17 а)). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу кантилевера, и за счет регистрации величины изгиба в разных точках сканируемой поверхности можно определить профиль поверхности.

Качественно работу ACM можно пояснить на примере сил Ван-дер-Ваальса. Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга, может быть аппроксимирована потенциалом Леннарда-Джонса (рисунок 3.17 б)):

$$U_{\text{LJ}}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}. \quad (3.17)$$

Первое слагаемое в скобках описывает дальнодействующее притяжение, обусловленное диполь-дипольным взаимодействием атомов, второе – отталкивание

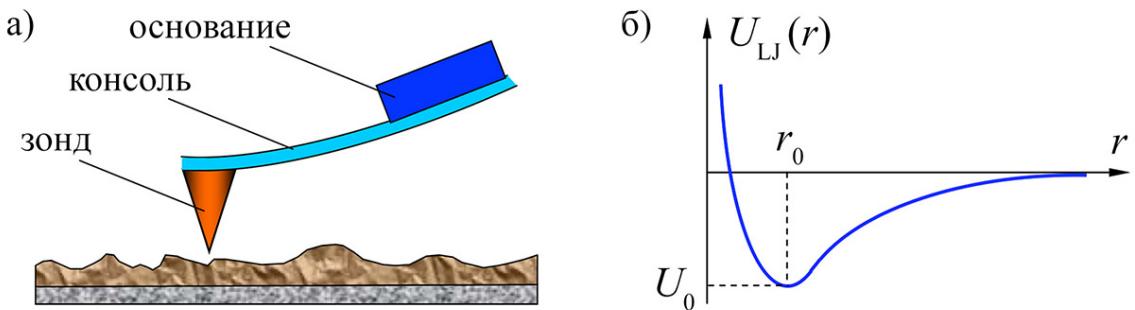


Рисунок 3.17 – а) Схематическое изображение зондового датчика АСМ, б) качественный вид потенциала Леннарда-Джонса.

атомов на малых расстояниях. Параметр r_0 – равновесное расстояние между атомами, U_0 – значение энергии в положении равновесия.

Полная энергия системы зонд-образец задается формулой

$$W_{\text{PS}} = \iint_{V_P V_S} U_{\text{LJ}}(r - r') n_P(r') n_S(r) dV dV' \quad (3.18)$$

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

$$\mathbf{F}_{\text{PS}} = -\text{grad}(W_{\text{PS}}). \quad (3.19)$$

Такое взаимодействие зонда с образцом имеет сложный характер, однако основные черты 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 упругой консоли зондового датчика, для чего широко используются оптические методы (рисунок 3.18). Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно-чувствительных фотоприемников применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды.

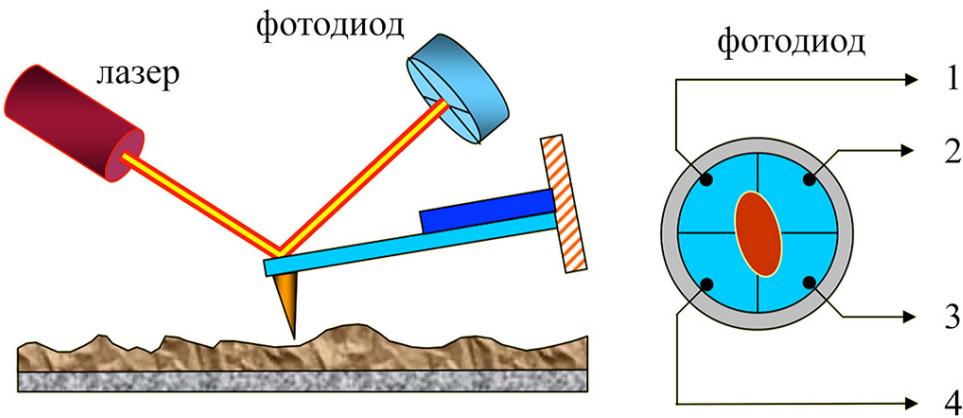


Рисунок 3.18 – Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ.

Основные регистрируемые оптической системой параметры – это деформации изгиба консоли под действием Z -компонент сил притяжения или отталкивания (F_Z) и деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил (F_L) взаимодействия зонда с поверхностью. Если обозначить исходные значения фототока в секциях фотодиода через $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$, а через I_1, I_2, I_3, I_4 – значения токов после изменения положения консоли, то разностные токи с различных секций фотодиода $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ будут однозначно характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ. Действительно, комбинация разностных токов вида

$$\Delta I_Z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4) \quad (3.20)$$

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

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3) \quad (3.21)$$

характеризует изгиб консоли под действием латеральных сил.

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

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

Глава 4. Результаты работы

В данной главе приводятся результаты настоящей диссертационной работы. Описывается верификация разработанной модели процесса сухого электронно-лучевого травления резиста, а также ее применение для определения предельного разрешения метода СЭЛТР и контраста получаемого изображения. Помимо этого, разработанная модель используется для исследования влияния флуктуаций параметров процесса СЭЛТР на конечный профиль линии, получаемой этим методом, а также для определения параметров, обеспечивающих формирование методом СЭЛТР синусоидальных голограмических решеток.

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 работах, использовался резист PMMA 950K A2 от компании “Allresist”, начальная толщина слоя ПММА составляла 500 нм. Экспонирование производилось в рабочей камере растрового электронного микроскопа CAMSCAN S-4, который был модифицирован для возможности нагрева образца. Давление в камере микроскопа находилось на уровне 10^{-5} мбар, энергия электронного пучка составляла 20 кэВ, диаметр пучка – около 600 нм.

Экспонирование резиста производилось “в кадр” с размером кадра 2.4×1.9 мм², число линий в кадре равнялось 625. Ток экспонирования I находился в диапазоне 4.56–5.62 нА, время экспонирования t_{exp} варьировалось от 100 до 200 с, таким образом, доза экспонирования на единицу длины линии D_1 находилась в диапазоне 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). При снижении температуры образца примерно до 50 °С он извлекался из камеры микроскопа. Профили линий были получены

методом атомно-силовой микроскопии с использованием микроскопа Nanopics 2100.

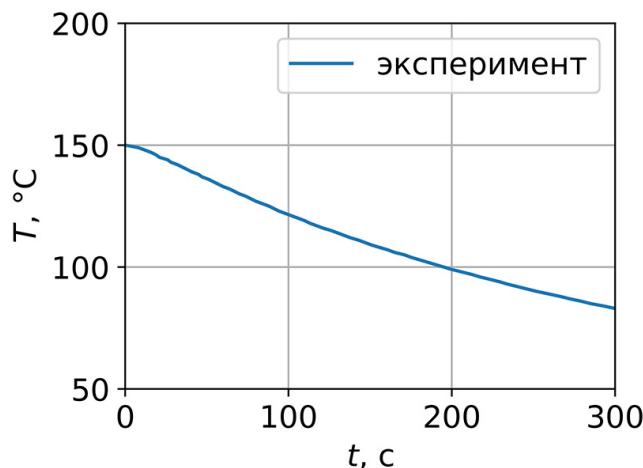


Рисунок 4.1 – Экспериментальная зависимость температуры подложки образца от времени при охлаждении после экспонирования.

Полученные в эксперименте профили были промоделированы с использованием модели, описанной выше (рисунок 4.2). Для снижения требуемого машинного времени моделирование проводилось для участка одной линии длиной 100 нм, и влияние соседних линий учитывалось за счет использования периодических граничных условий. Число разрывов молекул ПММА, локальная среднечисловая молекулярная масса ПММА и объем микрополостей вычислялись для ячеек размерами $100 \times 100 \times 5$ нм³ (по осям x , y и z , соответственно).

Для учета стохастической природы алгоритма моделирования для каждого из экспериментальных профилей проводилось 100 независимых моделей. Далее на основе профилей, полученных в отдельных моделях, рассчитывался усредненный промоделированный профиль. Здесь и далее термин “промоделированный профиль” будет обозначать 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 метода СЭЛТР. 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 $^{\circ}\text{C}$ соответственно. При дальнейшем экспонировании средняя длина кинетической цепи снижается, и на временном промежутке

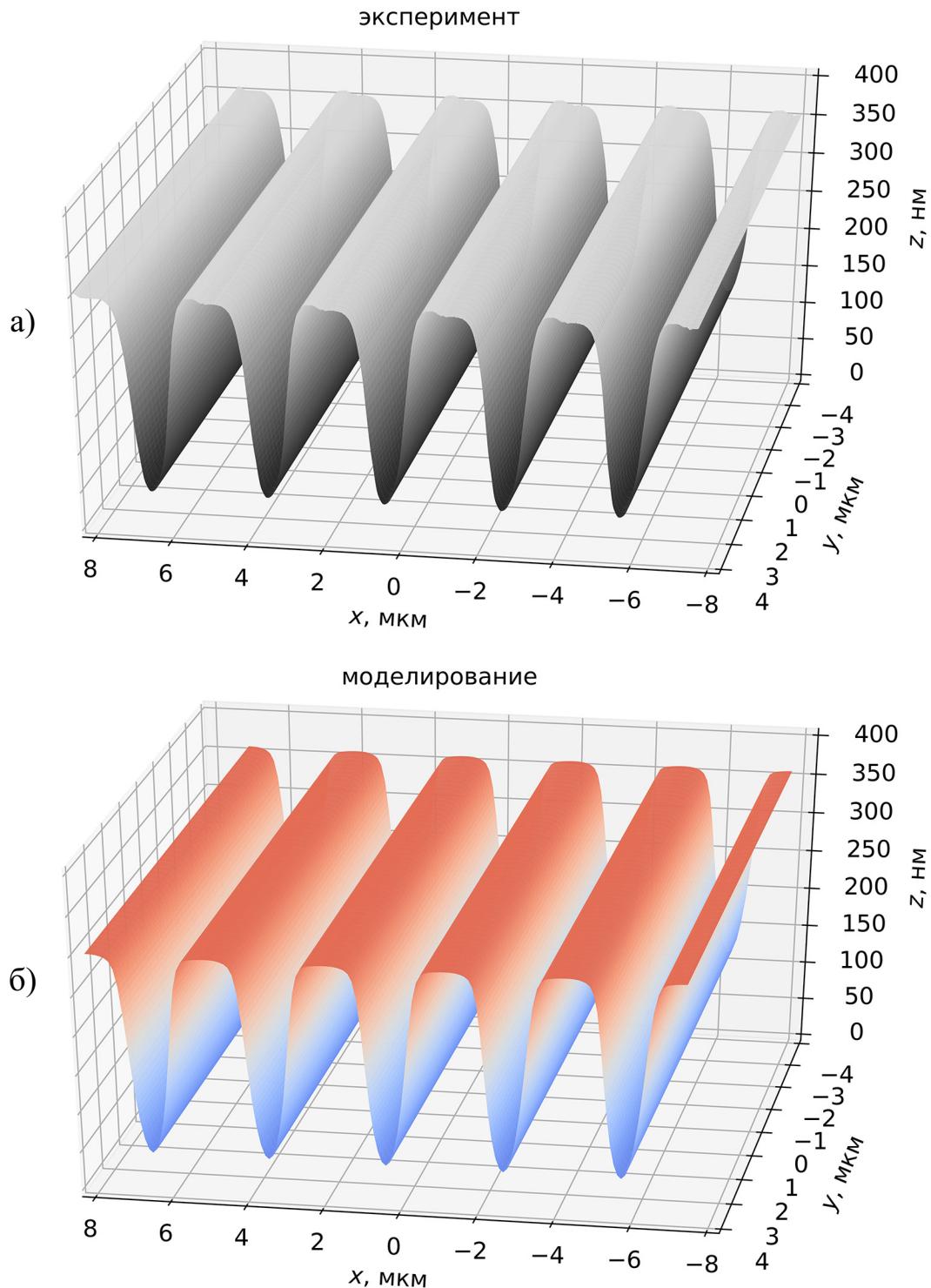


Рисунок 4.2 – Трехмерное изображение поверхности структуры, полученной методом СЭЛТР при $T = 150$ °C, $t_{\text{exp}} = 100$ с, $I = 4.56$ нА (а)) и поверхности, полученной при моделировании (б)).

100-200 с ее значения составляют 30 и 70 для температур 130 и 150 °C соответственно.

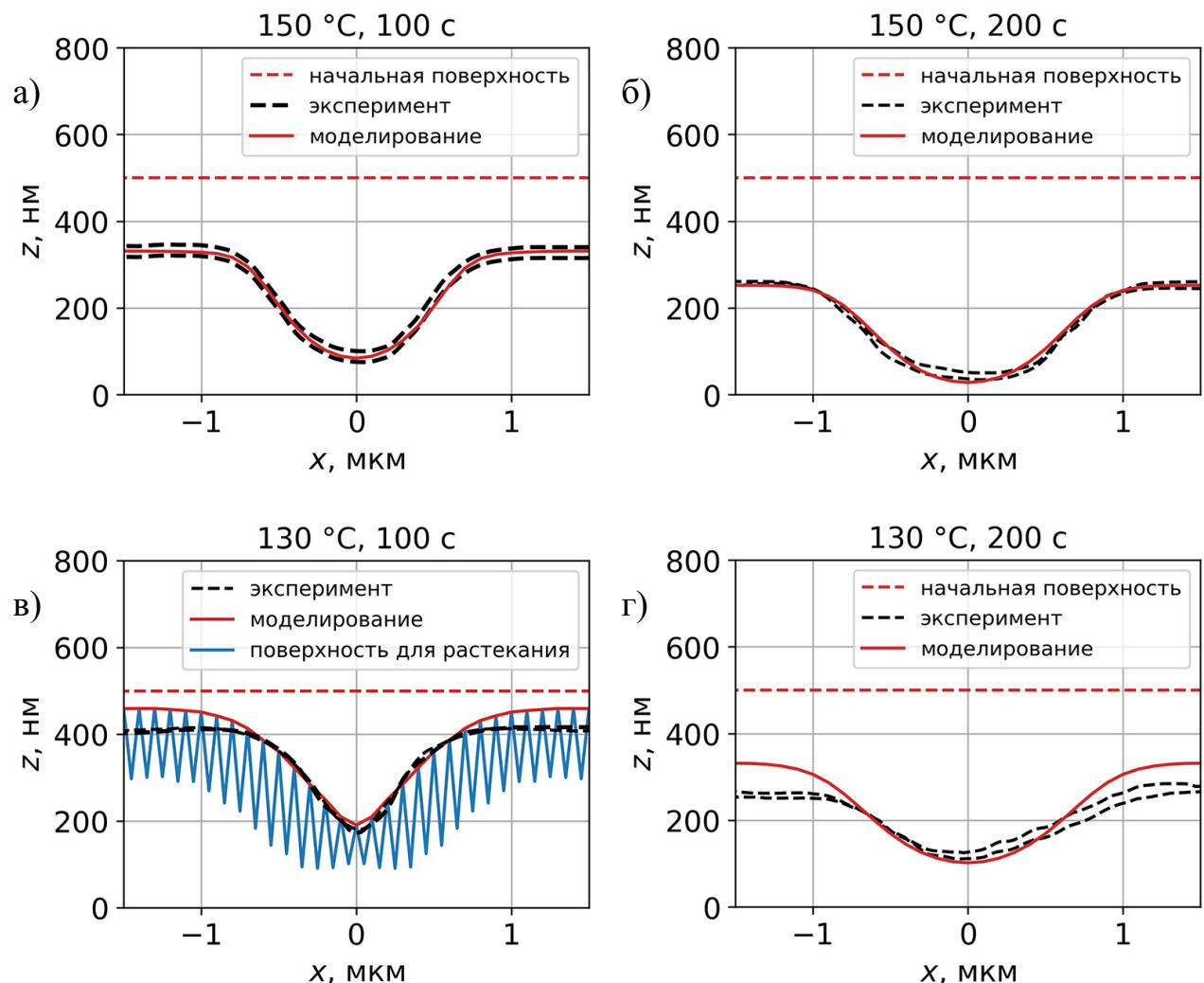


Рисунок 4.3 – Верификация разработанной модели процесс СЭЛТР – сравнение экспериментальных профилей, полученных при экспонировании “в кадр”, с промоделированными профилями для следующих условий экспонирования: а) $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{exp}} = 100 \text{ с}$, $D_l = 3.00 \text{ нКл/см}$; 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 составляет 20 кэВ, диаметр пучка – около 600 нм, охлаждение описывается кривой, приведенной на рисунке 4.1. Черная 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.

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

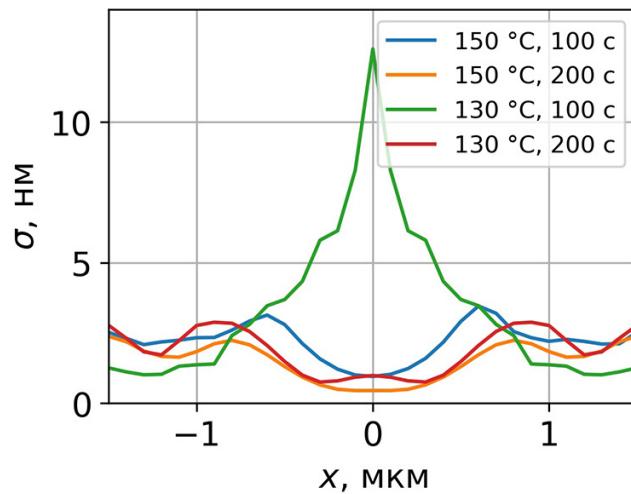


Рисунок 4.4 — Зависимости от x -координаты для среднеквадратичного отклонения точек промоделированных профилей, полученные для каждого набора параметров экспонирования.

ве 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 образца, среднеквадратичное отклонение точек профиля составляет от 0.5 до 3 нм со средним значением около 2 нм. Однако, при наличии микрополостей внутри слоя ПММА на момент остывания (образец, приведенный на рисунке 4.3 в)) 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 половине от максимальной глубины, составляет около 1 мкм. На основе разработанной модели процесса СЭЛТР можно выделить 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 время экспонирования так, чтобы на момент остывания образца микрополости в центре линии оказались заполненными, а микрополости на краях – остались незаполненными. Во-вторых, использование узкого низкоэнергетического пучка также может увеличить латеральное разрешение. При низкой энергии первичных электронов все разрывы полимерных молекул будут локализованы 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 °С/с, начальная толщина слоя ПММА – 500 нм. Энергия пучка составляла 25 кэВ (высокоэнергетический пучок) и 5 кэВ (низкоэнергетический пучок), скорость охлаждения образцов – 10 °С/с. Моделирование проводилось для экспонирования вдоль одиночной линии, плотность тока экспонирования на единицу длины линии составляла 30 пА/см.

Исходя из результатов моделирования, можно заключить, что использование узкого высокоэнергетического пучка способно обеспечить латеральное разрешение метода СЭЛТР до 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, а также быстрое заполнение линии близлежащим резистом за счет процессов растекания. Использование узкого низкоэнергетического пучка, в свою очередь, обеспечивает латеральное разрешение 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 во

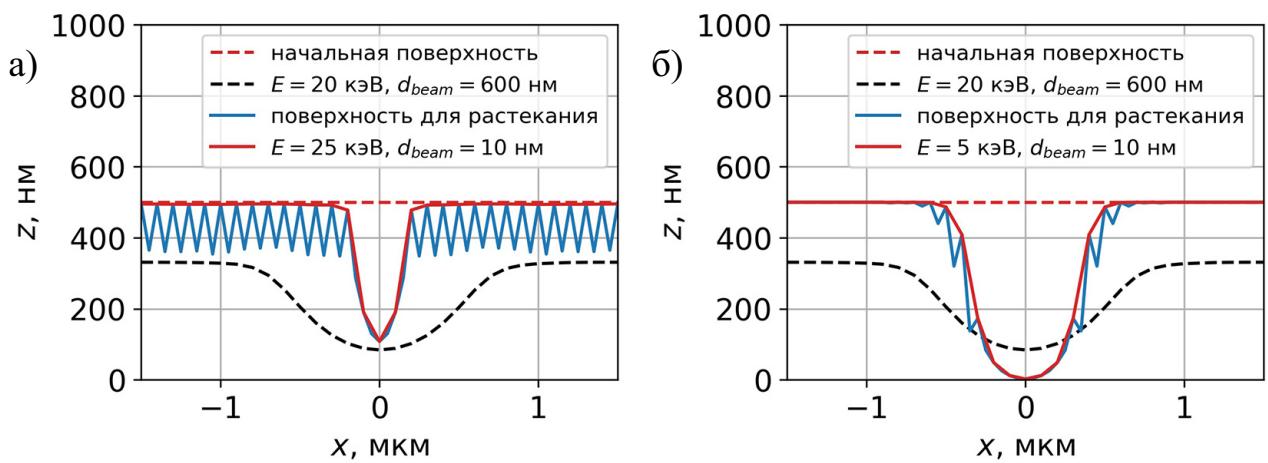


Рисунок 4.5 – Моделирование линий, полученных методом СЭЛТР с использованием узкого высокоэнергетического (25 кэВ, а)) и низкоэнергетического (5 кэВ, б)) пучка. Диаметр пучка составляет 10 нм, температура образцов – 150 °С/с, начальная толщина слоя ПММА – 500 нм. Экспонирование производилось “в линию”, плотность тока на единицу длины линии составляла 30 пА/см, скорость охлаждения образцов – 10 °С/с.

втором случае профиль полученной линии будет более устойчив к процессам растекания после экспонирования, поскольку вязкость резиста на краях линии будет оставаться практически на начальном уровне.

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

4.3 Влияние флюктуаций параметров экспонирования на результирующий профиль

Разработанная модель процесса СЭЛТР позволяет исследовать влияние параметров процесса на профиль линии, получаемой методом СЭЛТР. В том числе эта модель может использоваться для исследования того, как на результирующий профиль могут повлиять флюктуации параметров экспонирования. 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, $T = 150$ °C, $t_{\text{exp}} = 100$ с и $I = 4.56$ нА, начальная толщина слоя ПММА считалась равной 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 4.3 а)). 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).

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 °C соответственно. Таким образом, в качестве требований к стабильности параметров экспонирования в методе СЭЛТР могут быть приняты максимально допустимые значения флюктуаций 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 °C, что занимает некоторое время после окончания экспонирования. В данном разделе приводятся результаты моделирования конечного профиля линии, получаемой методом СЭЛТР, при различных скоростях 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 $T = 130$ °C,

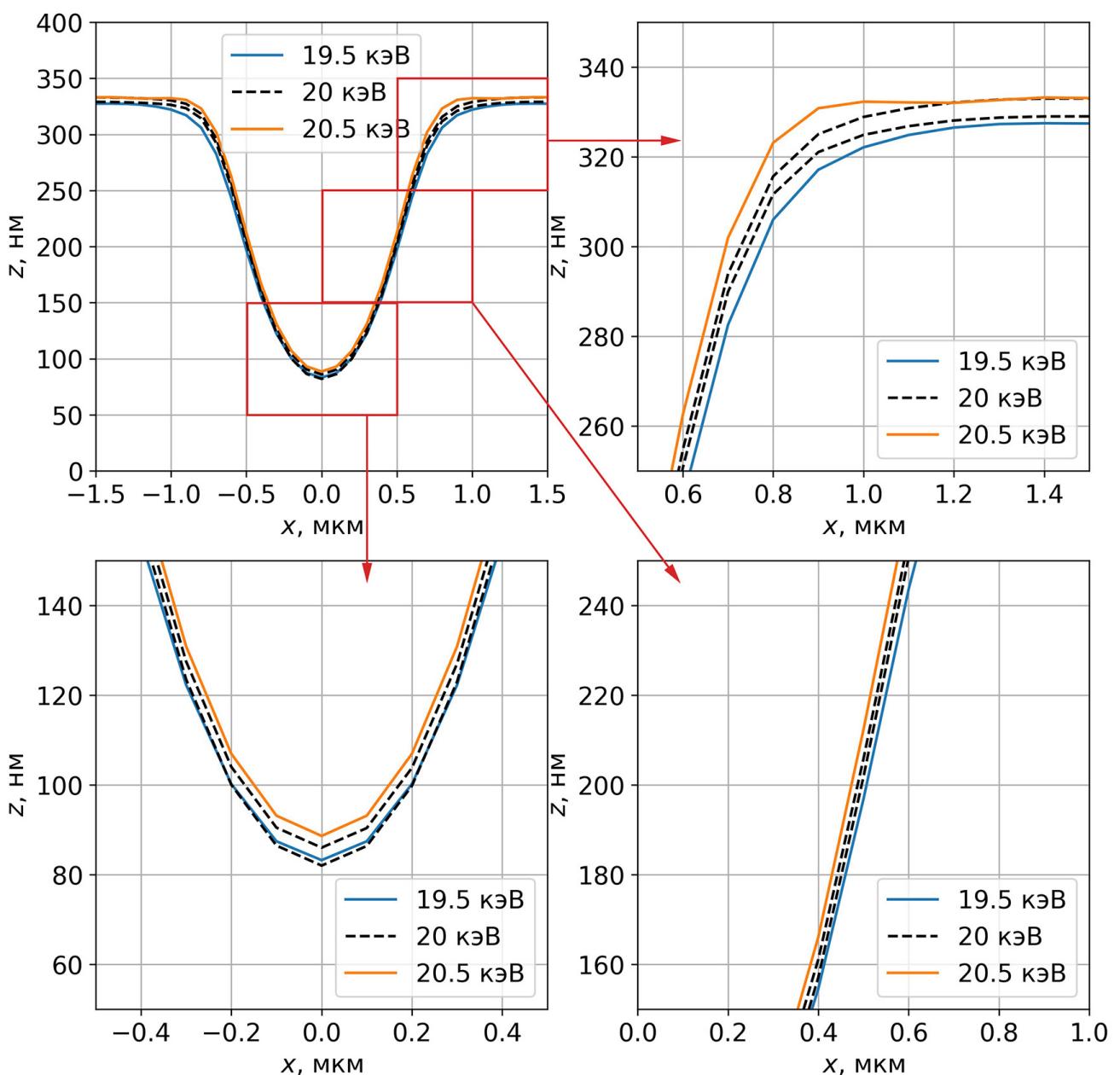


Рисунок 4.6 — Изменения профиля линии, полученной методом СЭЛТР, вызванные отклонением энергии пучка от исходного значения 20 кэВ при $T = 150^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{exp}} = 100$ с и $I = 4.56$ нА.

$t_{\text{exp}} = 100$ с, $I = 4.56$ нА, начальная толщина слоя ПММА считалась равной 500 нм, а 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 4.3 в)). При данных параметрах процесса СЭЛТР в резисте на момент остывания остаются микрополости, что обеспечивает меньший радиус кривизны профиля

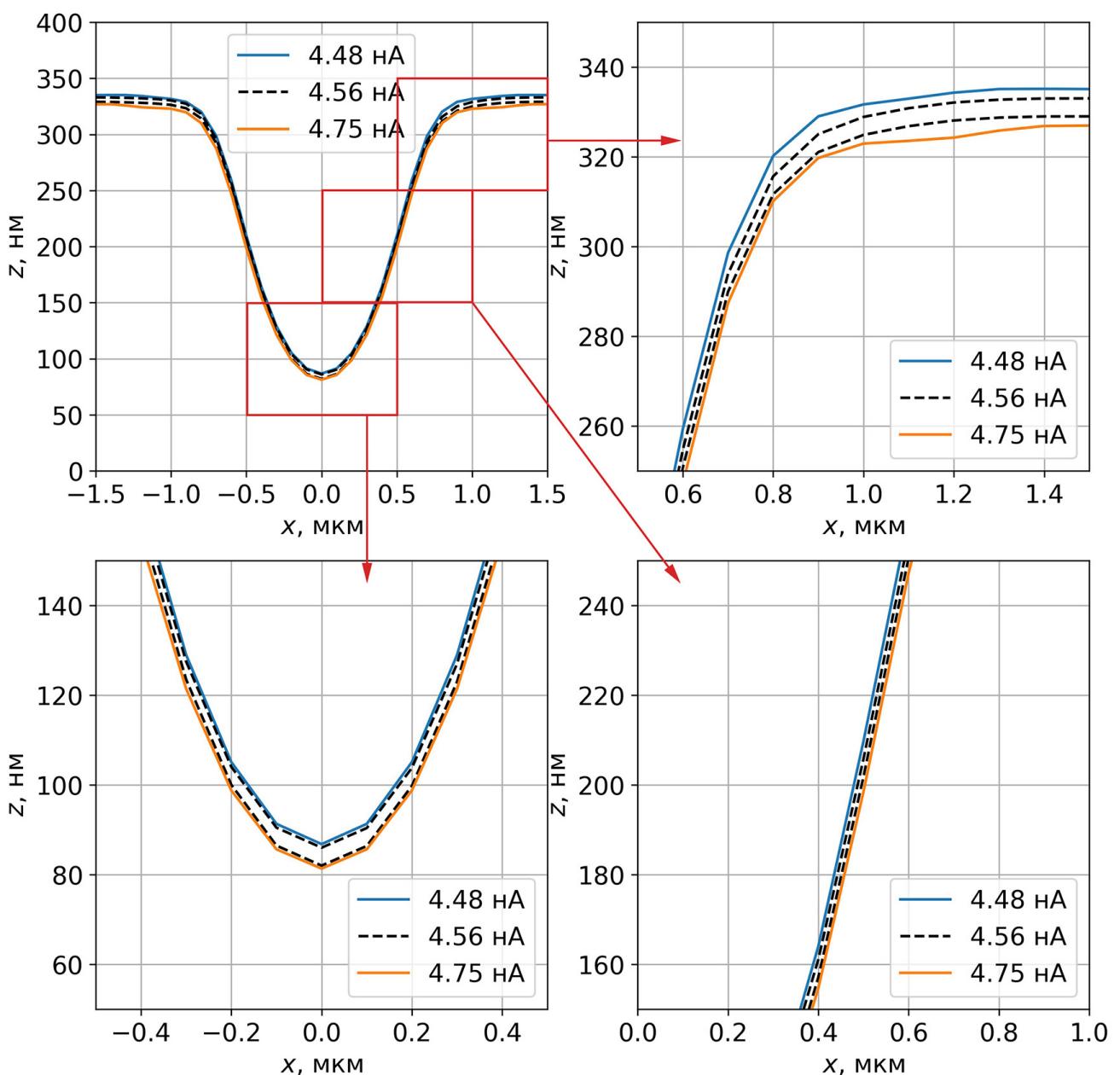


Рисунок 4.7 – Изменения профиля линии, полученной методом СЭЛТР, вызванные отклонением тока экспонирования от исходного значения 4.56 нА при $E = 20$ кэВ, $T = 150$ °С и $t_{\text{exp}} = 100$ с.

в центре линии по отношению к случаю полного заполнения микрополостей (рисунки 4.3 а), б) и г)).

На рисунке 4.9 приведены промоделированные профили линий, полученных методом СЭЛТР при одинаковых условиях экспонирования, описанных выше, но с разными скоростями охлаждения образца после экспонирования. Результаты моделирования демонстрируют заметное влияние микрополостей в слое резиста на форму профиля, особенно в центре линии. Исходя из того, что

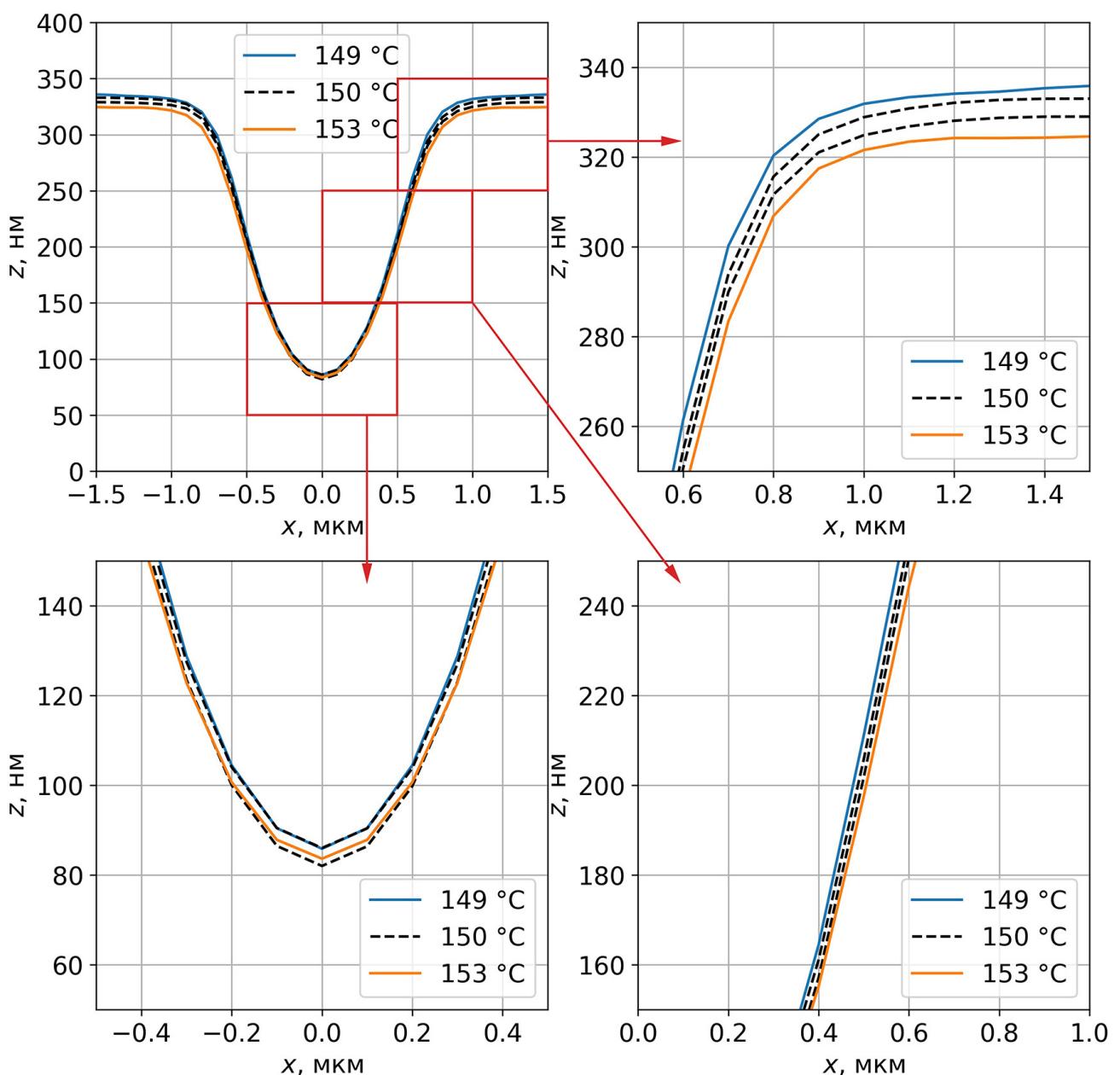


Рисунок 4.8 – Изменения профиля линии, полученной методом СЭЛТР, вызванные отклонением температуры образца от исходного значения 150 °C при $E = 20$ кэВ, $t_{\text{exp}} = 100$ с и $I = 4.56$ нА.

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 °C/c (аналогично максимально допустимым значениям флюктуаций параметров экспонирования, полученным ранее).

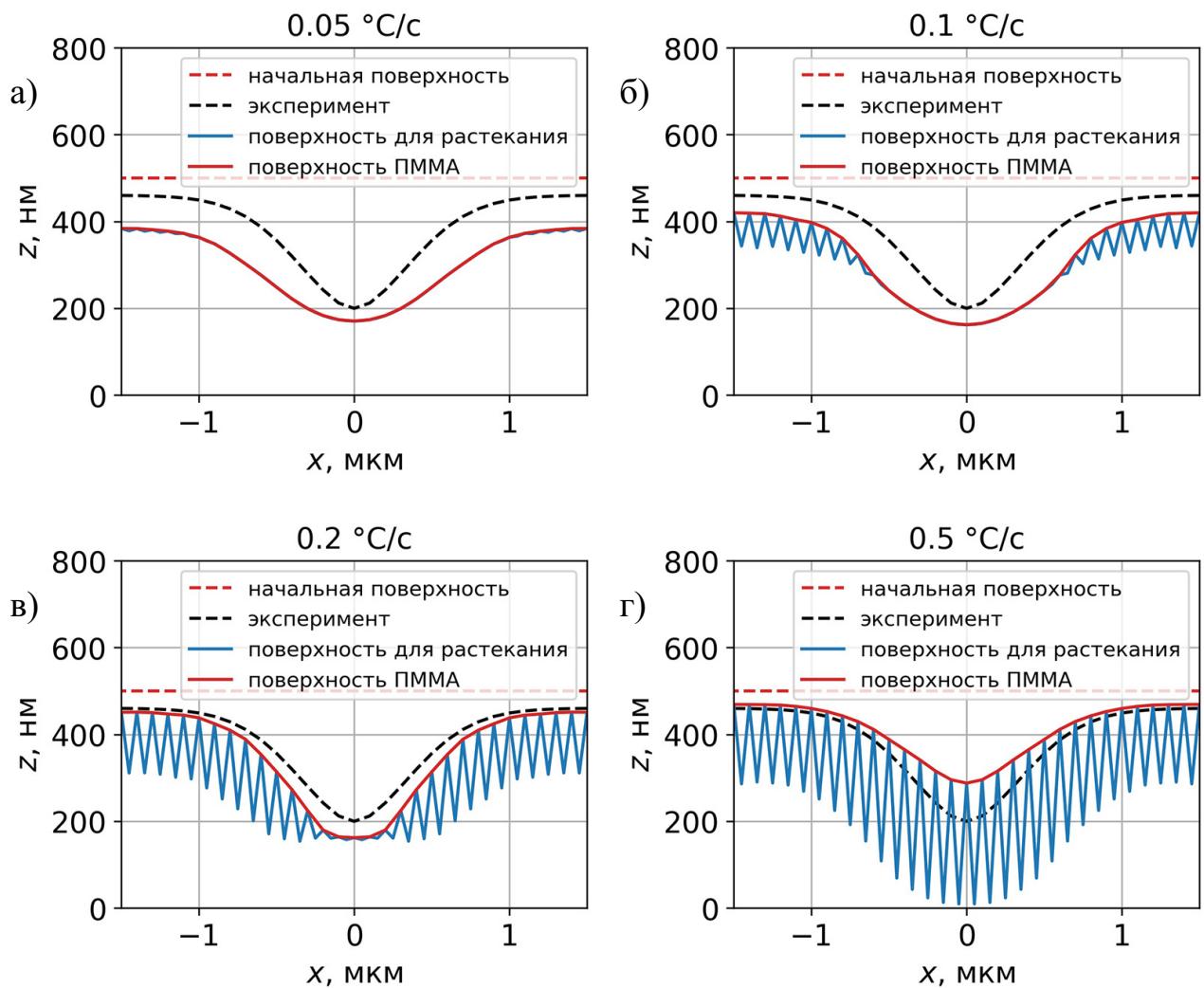


Рисунок 4.9 — Промоделированные профили, получаемые методом СЭЛТР при $T = 130$ °C, $t_{\text{exp}} = 100$ с и $I = 4.56$ нА. Скорость охлаждения образцов варьируется в пределах 0.05–0.5 °C.

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

Проведенные эксперименты показали, что при экспонировании резиста в методе СЭЛТР “в кадр” результирующий профиль имеет волнобразную форму. Вследствие этого целесообразным является изучение возможности использования метода СЭЛТР для формирования в резисте синусоидальных голограммических решеток, широко использующихся в оптике и получаемых в основном методом интерференционной литографии [114; 115]. Характерными параметра-

ми таких решеток являются плотность штрихов порядка 1000 1/мм и глубина рельефа порядка 100 нм [116].

Было проведено моделирование линий, получаемых 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 рельефа с профилем, максимально близким к синусоидальному. Результаты моделирования представлены на рисунках 4.10, 4.11 и 4.12.

На основании результатов моделирования можно заключить, что при правильном подборе параметров методом СЭЛТР могут быть получены синусоидальные голографические решетки с периодом до 0.5 мкм, что соответствует плотности штрихов 2000 1/мм. Как показано на рисунке 4.10, синусоидальный профиль рельефа может быть получен как при полном или частичном наличии микрополостей в слое резиста (рисунки 4.10 а), б)), так и при их отсутствии (рисунки 4.10 в) и г)). Глубина рельефа может варьироваться от 0 до 200 нм в зависимости концентрации микрополостей в слое резиста. Среднеквадратичное отклонение точек профиля рельефа от графика функции синус составляет при этом 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 [7], что обеспечит получение отражательной синусоидальной голографической решетки.

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

Разработанный алгоритм моделирования процесса СЭЛТР, вообще говоря, может быть использован для моделирования результирующего профиля, получаемого при экспонировании по произвольной области. Для демонстрации возможностей алгоритма были промоделированы профили, получаемые при экспо-

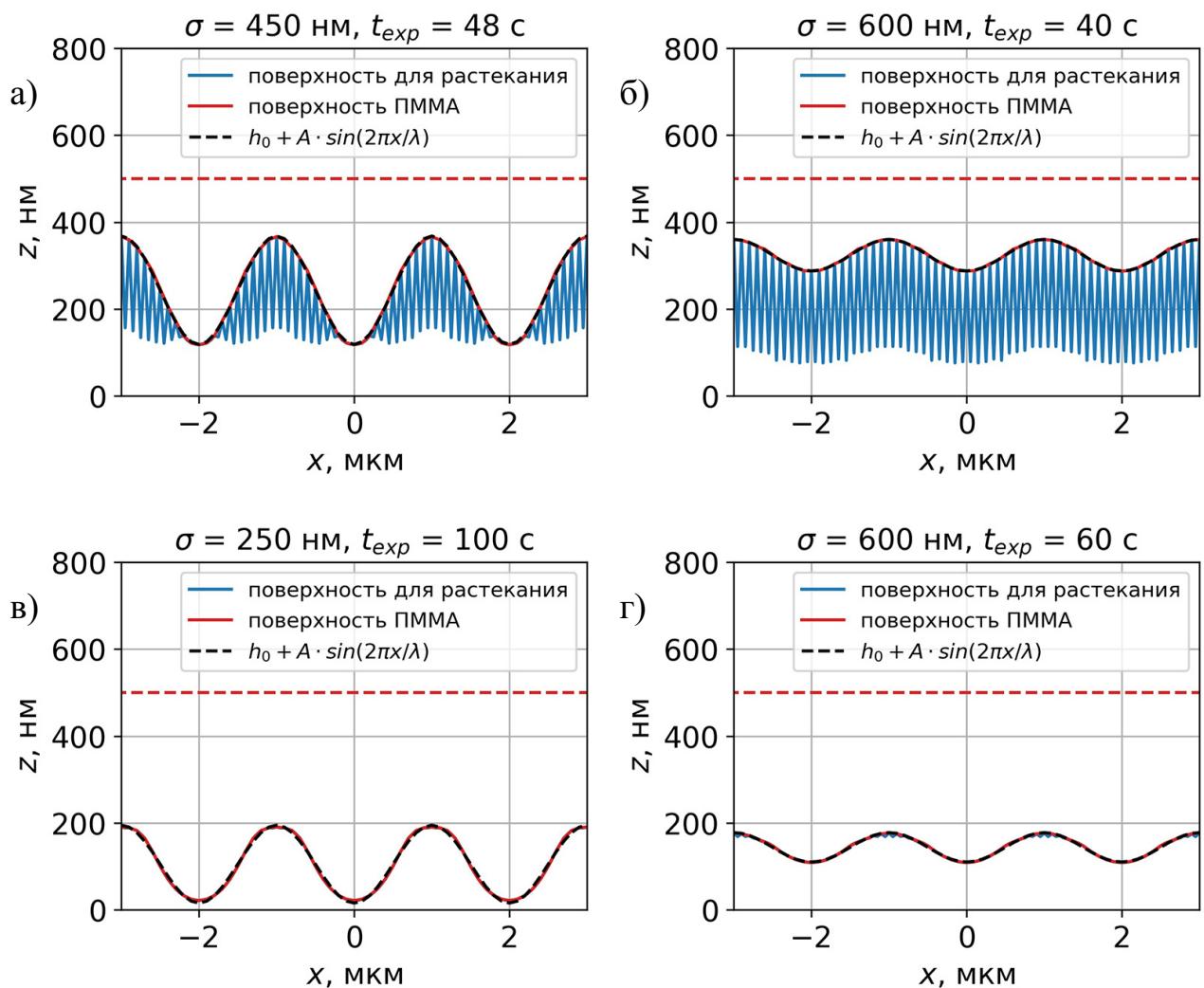


Рисунок 4.10 – Промоделированные синусоидальные профили с пространственным периодом $\lambda = 2 \text{ мкм}$, полученные методом СЭЛТР в слое ПММА с начальной толщиной 500 нм. Температура образцов при экспонировании – 150°C , ток экспонирования – 4.56 нА, распределение плотности тока в пучке считается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

нировании электронным лучом, плотность тока в котором описывалась суммой двух (рисунок 4.13 а)) или четырех (рисунок 4.13 б)) функций Гаусса.

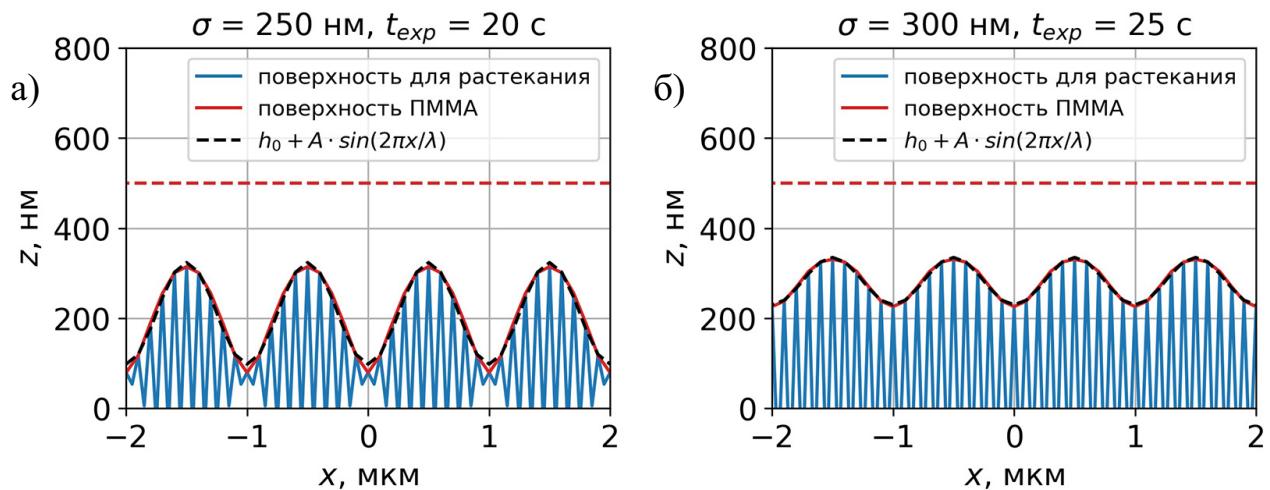


Рисунок 4.11 – Промоделированные синусоидальные профили с пространственным периодом $\lambda = 1$ мкм, полученные методом СЭЛТР в слое ПММА с начальной толщиной 500 нм. Температура образцов при экспонировании – 150 °C, ток экспонирования – 4.56 нА, распределение плотности тока в пучке считается нормальным со среднеквадратичным отклонением σ . Значения σ и t_{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.

4.7 Выводы по главе

В данной главе описывается верификация разработанной модели процесса СЭЛТР и приводятся результаты моделирования конечного профиля линий, получаемых методом СЭЛТР при различных параметрах процессов экспонирования и охлаждения образца. Резюмирую вышеизложенное, можно сделать следующие выводы:

- Разработанная модель процесса СЭЛТР, учитывающая рассеяние электронного пучка, электронно-стимулированные разрывы молекул резиста, термическую деполимеризацию резиста и процессы растекания, позволяет с высокой точностью воспроизвести профиль линий, полученных в эксперименте.
- Микрополости, образующиеся в слое резиста за счет диффузии мономера, оказывают существенное влияние на профиль линии, получаемой

методом СЭЛТР. Наличие микрополостей в центре линии на момент остывания обеспечивает меньший радиус кривизны профиля линии по отношению к тому случаю, когда микрополости на момент остывания отсутствуют.

- 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 линии продолжает формироваться за счет процессов растекания, что приводит к уменьшению глубины профиля и увеличению его ширины. Таким образом, для обеспечения высокого контраста получаемого изображения следует обеспечить как можно более высокую скорость охлаждения образца. При этом максимально допустимое значение флуктуации скоро-

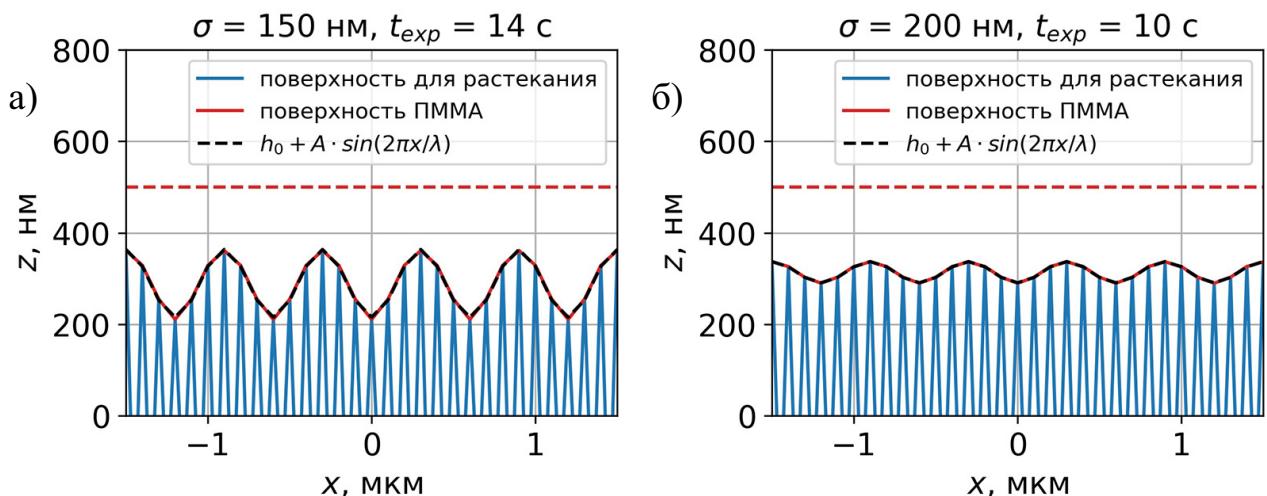


Рисунок 4.12 – Промоделированные синусоидальные профили с пространственным периодом $\lambda = 0.6 \text{ мкм}$, полученные методом СЭЛТР в слое ПММА с начальной толщиной 500 нм. Температура образцов при экспонировании – 150 °С, ток экспонирования – 4.56 нА, распределение плотности тока в пучке считается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

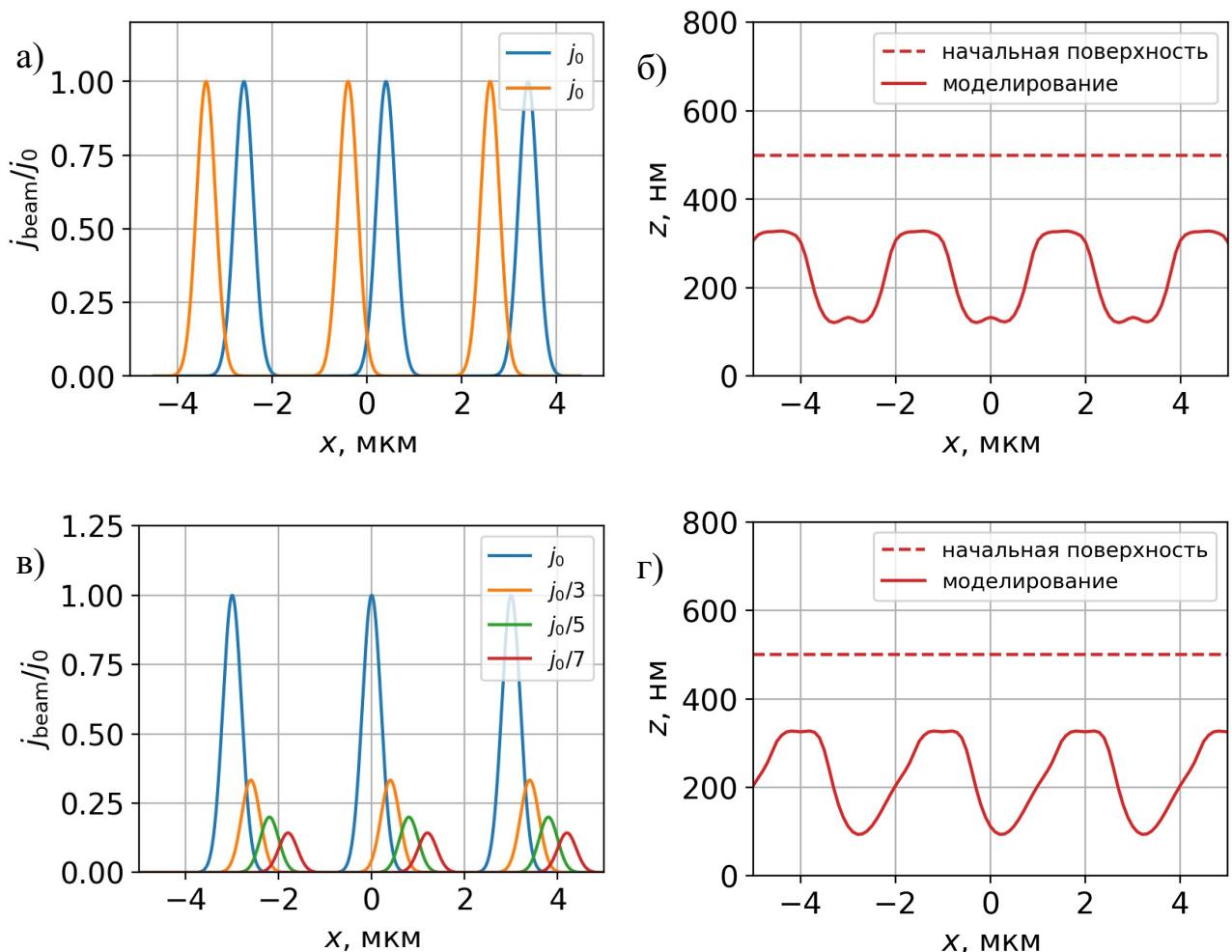


Рисунок 4.13 – Промоделированные периодические профили с периодом 3 мкм, полученные в слое ПММА с начальной толщиной 500 нм методом СЭЛТР при экспонировании по области для двух различных распределений плотности тока в пучке. Температура резиста при экспонировании – 150 °C/c, время экспонирования – 100 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.

сти охлаждения образца, при котором возможно получение необходимого профиля, составляет около 0.1 °C/c.

- 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 максимальный угол наклона стенок линии составят около 300 нм и 70° соответственно.

- Метод СЭЛТР может быть использован для получения синусоидальных голограммических решеток с плотностью штрихов до 2000 1/мм.
- Разработанный алгоритм может быть использован для моделирования рельефа, получаемого методом СЭЛТР при экспонировании по произвольной области.

Заключение

В данной работе описывается исследование относительно нового метода формирования трехмерных микро- и наноструктур – сухого электронно-лучевого травления резиста (СЭЛТР). В основе данного метода лежит цепная реакция термической деполимеризации, которая протекает при экспонировании позитивного полимерного резиста электронным лучом при температурах, превышающих температуру стеклования резиста. Свободный мономер, образующийся в слое резиста при экспонировании, 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 становится возможным его интенсивное растекание, 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 цепной реакцией термической деполимеризации.

До настоящего времени проводились лишь экспериментальные исследования данного метода, которые позволили выявить его характерные особенности – высокую производительность, слаженный профиль получаемых структур и ограниченные латеральное разрешение и контраст получаемого изображения. В большинстве экспериментов производилось экспонирование резиста “в кадр” с промежутком между линиями в несколько микрон, что продемонстрировало возможность получения в резисте волнообразного профиля глубиной в несколько сотен нанометров. Было продемонстрировано, что в текущем виде метод СЭЛТР может быть использован для формирования дифракционных и голографических оптических элементов, однако, низкие латеральное разрешение и контраст получаемого изображения ограничивали область применимости метода. Поскольку в методе СЭЛТР рельеф формируется за счет одновременного протекания несколь-

ких различных процессов, определение влияния каждого из них на результирующий профиль рельефа, разработка методов оптимизации метода СЭЛТР и оценка его возможностей на основе лишь экспериментальных исследований представлялось затруднительным. 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, цепная деполимеризация резиста, диффузия мономера и растекание резиста. Несмотря на то, что их совместное протекание в процессе микроструктурирования до настоящего момента не исследовалось, большинство из них являются относительно хорошо изученными. Так, существует множество моделей упругого и неупругого рассеяния электронного пучка в веществе, кинетическая модель термической деполимеризации полимеров, несколько способов расчета значения коэффициента диффузии мономеров в слое полимера и два основных подхода к моделированию растекания полимеров. Однако, до настоящего времени отсутствовала микроскопическая модель электронно-стимулированных разрывов полимерных молекул при различных температурах, модель электронно-стимулированной термической деполимеризации полимеров, а также подход к моделированию растекания полимера с неоднородным профилем вязкости.

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

значениях вероятности разрыва и для каждой температуры подобрать значение, обеспечивающее соответствие между промоделированным и экспериментальным значениями радиационно-химического выхода разрывов.

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

Неравномерное экспонирование резиста в процессе СЭЛТР обеспечивает неоднородный профиль вязкости резиста, и для моделирования растекания резиста в процессе СЭЛТР 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 при моделировании эволюции поверхности резиста методом конечных элементов. При этом для упрощения задачи растекания резиста слой резиста со внутренними микрополостями представлялся в виде пилообразной структуры. Объем зубьев данной структуры под поверхностью резиста равнялся суммарному объему микрополостей.

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

тодом СЭЛТР при экспонировании резиста “в кадр” в растровом электронном микроскопе при различных значениях температуры и времени экспонирования. Сравнение экспериментальных и промоделированных профилей продемонстрировало высокую точность 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 предельные латеральное разрешение метода СЭЛТР и угол наклона стенок канавки, получаемой этим методом, составляют около 300 нм и 70° , соответственно. Было исследовано влияние флуктуаций параметров экспонирования и охлаждения на результирующий профиль линии, что позволило сформулировать требования к стабильности параметров в методе СЭЛТР. Помимо этого, было продемонстрировано, что при правильном подборе параметров метод СЭЛТР может быть использован для формирования синусоидальных голограммических решеток с плотностью штрихов до 2000 1/мм. Также в качестве демонстрации возможностей разработанного алгоритма были промоделированы профили линий, полученных методом СЭЛТР при экспонировании с различными распределениями дозы экспонирования по области линии. Это указывает на возможность использования алгоритма в целях определения параметров СЭЛТР для формирования необходимого профиля.

Список литературы

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

10. *Mitreska Z., Veljanoski B. Diffraction of a Hermite - Gaussian laser beam on a thin sinusoidal phase grating // Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A.* — 1997. — т. 6, № 3. — с. 405—412.
11. *Guo L. J. Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements // Advanced Materials.* — 2007. — т. 19, № 4. — с. 495—513.
12. *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.
13. *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.
14. *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.
15. *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.
16. *Three-Dimensional μ -Printing: An Enabling Technology / J. K. Hohmann [и др.] // Advanced Optical Materials.* — 2015. — т. 3, № 11. — с. 1488—1507.
17. *Finer features for functional microdevices / S. Kawata [и др.] // Nature.* — 2001. — т. 412, № 6848. — с. 697—698.
18. *3D printed microfluidic devices: enablers and barriers / S. Waheed [и др.] // Lab on a Chip.* — 2016. — т. 16, № 11. — с. 1993—2013.
19. *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.
20. *Biomimicry at the nanoscale: current research and perspectives of two-photon polymerization / A. Marino [и др.] // Nanoscale.* — 2015. — т. 7, № 7. — с. 2841—2850.

21. 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.
22. 3D-printed eagle eye: Compound microlens system for foveated imaging / S. Thiele [и др.] // Science Advances. — 2017. — т. 3, № 2.
23. Three-Dimensional Nanostructures for Photonics / G. von Freymann [и др.] // Advanced Functional Materials. — 2010. — т. 20, № 7. — с. 1038—1052.
24. 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.
28. 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.
25. Fabrication of three-dimensional polymer photonic crystal structures using single diffraction element interference lithography / I. Divliansky [и др.] // Applied Physics Letters. — 2003. — т. 82, № 11. — с. 1667—1669.
26. Holographic lithography for biomedical applications / E. Stankevicius [и др.] // Laser Sources and Applications. — 2012. — т. 8433. — с. 843312.
27. A path to ultranarrow patterns using self-assembled lithography / Y. S. Jung [и др.] // Nano Letters. — 2010. — т. 10, № 3. — с. 1000—1005.
29. 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.
30. 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.
31. Nock V., Blaikie R. J. Fabrication of optical grayscale masks for tapered microfluidic devices // Microelectronic Engineering. — 2008. — т. 85, № 5/6. — с. 1077—1082.

32. Maskless direct write grayscale lithography for MEMS applications / C. McKenna [и др.] // Biennial University/Government/Industry Microelectronics Symposium - Proceedings. — 2010.
33. 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.
34. High-speed, sub-15 nm feature size thermochemical nanolithography / R. Szoszkiewicz [и др.] // Nano Letters. — 2007. — т. 7, № 4. — с. 1064—1069.
35. 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.
36. 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.
37. 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.
38. Applications of dip-pen nanolithography // Nature Nanotechnology. — 2007. — т. 2, № 3. — с. 145—155.
39. Controlling the number of proteins with dip-pen nanolithography / E. Bellido [и др.] // Advanced Materials. — 2010. — т. 22, № 3. — с. 352—355.
40. Simha R., Wall L. A., Blatz P. J. Depolymerization as a chain reaction // Journal of Polymer Science. — 1950. — т. 5, № 5. — с. 615—632.
41. 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.
42. 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.

43. *Mita I., Obata K., Horie K.* Photoinitiated Thermal Degradation of Polymers II. Poly(methyl methacrylate) // Polymer Journal. — 1990. — т. 22, № 5. — с. 397—410.
44. *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.
45. Probe-Based 3-D Nanolithography Using Self-Amplified Depolymerization Polymers / A. W. Knoll [и др.] // Advanced Materials. — 2010. — т. 22, № 31. — с. 3361—3365.
46. *Li K., Oprysko M. M.* Laser writing on a novel bilayer resist structure // Applied Physics Letters. — 1985. — т. 46, № 10. — с. 997—999.
47. 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.
48. *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.
49. *Grassie N., Melville H. W.* The thermal degradation of polyvinyl compounds. II. The degradation of benzoyl peroxide catalyzed polymethyl methacrylates. — 1949.
50. *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.
51. *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.

52. *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.
53. 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.
54. 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.
55. *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.
56. 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.
57. 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.
59. *Dapor M.* Transport of Energetic Electrons in Solids. т. 257. — Cham : Springer International Publishing, 2014. — (Springer Tracts in Modern Physics).
60. Calculations of Mott scattering cross section / Z. Czyżewski [и др.] // Journal of Applied Physics. — 1990. — т. 68, № 7. — с. 3066—3072.
61. *Fröhlich H.* Electrons in lattice fields // Advances in Physics. — 1954. — т. 3, № 11. — с. 325—361.
62. 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.
63. *Ganachaud J., Mokrani A.* Theoretical study of the secondary electron emission of insulating targets // Surface Science. — 1995. — т. 334, № 1—3. — с. 329—341.

64. *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.
65. *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.
66. *Bethe H.* Theory of the Passage of Fast Corpuscular Rays Through Matter. — 1930.
67. *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.
68. *Joy D. C.* A model for calculating secondary and backscattered electron yields // Journal of Microscopy. — 1987. — т. 147, № 1. — с. 51—64.
69. *Shimizu R., Ze-Jun D.* Monte Carlo modelling of electron-solid interactions // Reports on Progress in Physics. — 1992. — т. 55, № 4. — с. 487—531.
70. *Ritchie R. H.* Interaction of Charged Particles with a Degenerate Fermi-Dirac Electron Gas. — 1959.
71. *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.
72. *Palik E. D.* Handbook of Optical Constants of Solids / под ред. E. D. Palik. — USA : Academic Press, 1998.
73. *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.
74. *Biggs F., Lighthill R.* Analytical approximations for x-ray cross sections III : tex. отч. / Sandia National Labs., Albuquerque, NM (USA). — 1988.

75. *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.
76. *Ritchie R. H., Howie A.* Electron excitation and the optical potential in electron microscopy // Philosophical Magazine. — 1977. — т. 36, № 2. — с. 463—481.
77. *Mermin N. D.* Lindhard Dielectric Function in the Relaxation-Time Approximation // Physical Review B. — 1970. — т. 1, № 5. — с. 2362—2363.
78. Stopping power of electron gas and equipartition rule / J. Lindhard, A. Winther [и др.]. — Munksgaard, 1964.
79. *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.
80. *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.
81. 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.
82. *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.
83. *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.
84. *Lewis H. W.* Multiple Scattering in an Infinite Medium // Physical Review. — 1950. — т. 78, № 5. — с. 526—529.
85. *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.

86. 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.
87. 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.
88. 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.
89. 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.
90. 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.
91. 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.
92. Gridnev A. A., Ittel S. D. Catalytic Chain Transfer in Free-Radical Polymerizations // Chemical Reviews. — 2001. — т. 101, № 12. — с. 3611—3660.
93. 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.
94. 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.

95. *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.
96. *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.
97. *Zielinski J. M., Duda J. L.* Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory // *AIChE Journal*. — 1992. — т. 38, № 3. — с. 405—415.
98. *Tonge M. P., Gilbert R. G.* Testing free volume theory for penetrant diffusion in rubbery polymers // *Polymer*. — 2001. — т. 42, № 4. — с. 1393—1405.
99. Estimating diffusion coefficients for small molecules in polymers and polymer solutions / O. Karlsson [и др.] // *Polymer*. — 2001. — т. 42, № 11. — с. 4915—4923.
100. *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.
101. *Leveder T., Landis S., Davoust L.* Reflow dynamics of thin patterned viscous films // *Applied Physics Letters*. — 2008. — т. 92, № 1. — с. 90—93.
102. 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.
103. *Bird R. B., Armstrong R. C., Hassager O.* Dynamics of polymeric liquids. Vol. 1: Fluid mechanics. — 1987.
104. *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.
105. 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.
106. *Bueche F.* Viscoelasticity of Poly Methacrylates // *Journal of Applied Physics*. — 1955. — июнь. — т. 26, № 6. — с. 738—749.

107. *Brakke K. A.* **The Surface Evolver** // Experimental Mathematics. — 1992. — т. 1, № 2. — с. 141—165.
108. *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.
109. *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.
110. *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.
111. **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.
112. *Harris R. A.* **Polymethyl Methacrylate as an Electron Sensitive Resist** // Journal of The Electrochemical Society. — 1973. — т. 120, № 2. — с. 270.
113. *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.
114. **Sinusoidal phase grating created by a tunably buckled surface** / C. Harrison [и др.] // Applied Physics Letters. — 2004. — нояб. — т. 85, № 18. — с. 4016—4018.
115. *Tishchenko A. V., Shcherbakov A. A.* **General analytical solution for the electromagnetic grating diffraction problem** // Optics Express. — 2017. — июнь. — т. 25, № 12. — с. 13435.
116. *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.