

На правах рукописи

Сидоров Федор Алексеевич

# **ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ СУХОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ТРАВЛЕНИЯ**

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

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва — 2023

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

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук  
**Рогожин Александр Евгеньевич**

Ведущая организация: Государственный научный центр Научно-производственный комплекс «Технологический центр»

Защита состоится \_\_\_\_\_.\_\_\_\_\_.2023 в \_\_\_\_:\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета \_\_\_\_\_ при ... по адресу: ....

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИАН им. К.А. Валиева РАН.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета

регалии

\_\_\_\_\_

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность темы исследования**

Формирование трехмерных микро- и наноструктур является ключевым процессом во множестве областей, таких как микроэлектроника, микро- и наноинженерия, дифракционная оптика и нанофотоника, микро- и нанофлюидика и др. Несмотря на то, что в настоящее время существует множество методов микро- и наноструктурирования, для отдельно взятого метода такие преимущества, как универсальность, высокая производительность и доступность зачастую оказываются взаимоисключающими. Универсальные методы с высоким разрешением (например, полутонная литография [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 полимерного резиста, протекающая в процессе экспонирования резиста электронным лучом при температурах выше температуры стеклования и обеспечивающая самопроявление изображения 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 получающегося рельефа. Высокая чувствительность резиста обеспечивает производительность метода в десятки и даже сотни раз превышающую производительность обычной электронно-лучевой литографии. Благодаря этим особенностям метод СЭЛТР может быть использован для формирования различных микро- и наномеханических систем, оптоэлектронных приборов, дифракционных и голографических оптических элементов, различных трехмерных микро- и наноструктур или масок. Также возможной областью его применения является формирование каналов для микрофлюидных устройств, поскольку сглаженный профиль канала положительно скажется на гидравлическом диаметре канала.

Однако, латеральное разрешение метода СЭЛТР и контраст изображения, получаемого этим методом, ограничены. До настоящего времени при использовании электронно-лучевых систем с диаметром электронного луча около 10-15 нм с помощью метода СЭЛТР удавалось получать канавки с минимальной шириной 300-400 нм 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 термической деполимеризации резиста описываются в работе [8]. В ней описывается исследование инициированной  $\gamma$ -излучением деполимеризации ПММА в виде нанометрового слоя, адсорбированного на поверхности пор силохрома. Несмотря на то, что в данной работе термическая деполимеризация не использовалась для формирования структуры в резисте, а исследовалась в общем, результаты работы позволили определить особенности потенциально возможного метода микроструктурирования на основе этого явления. Так, например, были получены оценки для средней длины кинетической цепи при деполимеризации ПММА и времени диффузии мономера в слое ПММА после разрушения молекулы, также были сделаны выводы о масштабах протекания процессов передачи активного центра деполимеризации на мономер и полимерную молекулу. При этом было установлено, что при радиационно-стимулированной термической деполимеризации ПММА при температурах 120–180 °С влияние процессов реполимеризации пренебрежимо мало.

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

Наиболее актуальные на сегодняшний день экспериментальные результаты по исследованию метода сухого электронно-лучевого травления резиста приведены в работах [7; 9]. В них исследовались профили, полученные при экспонировании резиста электронным лучом вдоль серии параллельных линий при различных параметрах экспонирования. Было продемонстрировано, что при таком экспонировании в резисте

может быть получен рельеф с практически синусоидальным профилем, что является аргументом в пользу применения метода СЭЛТР для формирования различных дифракционных и голографических оптических элементов [10]. Также была продемонстрирована возможность переноса профиля, полученного в ПММА, в вольфрам или кремний за счет сухого травления в реакторе индуктивно-связанной плазмы, что теоретически позволяет использовать метод СЭЛТР для формирования штампов для термической наноимпринтной литографии.

### **Цели и задачи**

Целью данной работы являлось 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 (ток, энергия и профиль электронного пучка, температура подложки, скорость охлаждения подложки) для формирования необходимого профиля.

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

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

## Научная новизна

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

## Теоретическая и практическая значимость работы

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

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 производилось на основе модели идеальной цепи. Для моделирования термической деполимеризации ПММА использовалась кинетическая модель, учитывающая изменение количества молекул различной степени полимеризации за счет основных процессов, протекающих при деполимеризации. Моделирование диффузии мономера в слое ПММА проводилось путем численного решения уравнения диффузии. Для моделирования растекания резиста применялся аналитический подход, основанный на решении уравнения Навье-Стокса для периодического профиля 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 сечения упругих и неупругих процессов вычислялись с использованием наиболее современных моделей взаимодействия излучения с веществом (молотовские дифференциальные сечения упругого рассеяния и сечения неупругого рассеяния, рассчитанные с помощью функции потерь энергии). Вероятность разрыва молекулы ПММА при электрон-электронном рассеянии вычислялась путем моделирования значений радиационно-химического выхода разрывов, полученных экспериментально. Для описания термической цепной деполимеризации ПММА использовалась кинетическая модель, учитывающая основные процессы, протекающие при деполимеризации. Константа разрывов полимерных молекул была промоделирована на основе разработанного подхода к описанию электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА при различных температурах. Для моделирования диффузии мономера в слое ПММА в методе СЭЛТР 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 полутонковой 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.

## Содержание работы

В диссертации проводится теоретическое изучение относительно нового метода формирования трехмерных микро-и наноструктур – сухого электронно-лучевого травления резиста (СЭЛТР).

В начале первой главы приводится описание основных методов микро- и наноструктурирования, существующих в настоящее время – наноимпринтной литографии, двухфотонной лазерной литографии, интерференционной литографии, полутонковой литографии и сканирующей зондовой литографии. Исходя из их преимуществ и недостатков делается заключение о том, что в настоящее время отсутствует метод, обеспечивающий высокую производительность и являющийся в то же время простым в реализации.

Далее рассматривается концепция микролитографии на основе локальной термической деполимеризации резиста и описываются первые шаги в разработке метода сухого электронно-лучевого травления резиста. Описанные в работе [7] эксперименты демонстрируют высокую производительность метода, а также сглаженный профиль получаемых структур (рисунок 1). При этом отмечается низкое латеральное разрешение метода, которое заметно ограничивает его область применимости. Поскольку при сухом электронно-лучевом травлении резиста профиль линии формируется под влиянием нескольких одновременно протекающих процессов, определение влияния каждого из них на результирующий профиль, разработка методов оптимизации метода СЭЛТР и оценка его возможностей на основе лишь экспериментальных исследований было затруднительным. И хотя основные процессы, протекающие при СЭЛТР (рассеяние электронного пучка в резисте и подложке, электронно-стимулированные разрывы молекул резиста, цепная деполимеризация резиста, диффузия мономера и растекание резиста) являются относительно хорошо изученными, их совместное протекание в процессе микроструктурирования до настоящего момента не исследовалось. Таким образом, целесообразным являлась разработка физической модели данного метода, верифицированной на основе имеющихся экспериментальных данных и позво-



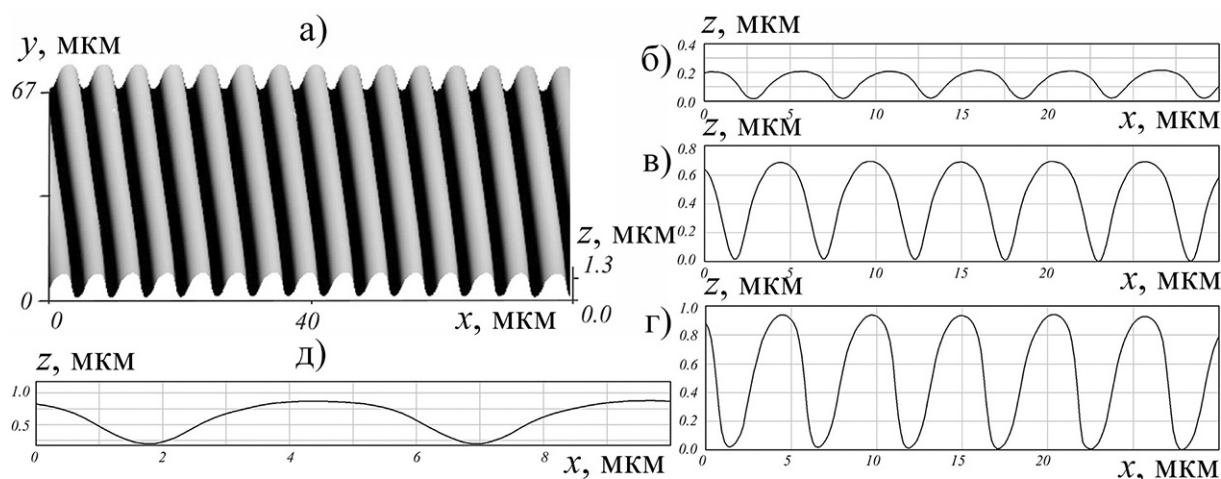


Рис. 1 — Периодические профили, полученные методом СЭЛТР в слое ПММА толщиной 900 нм при экспонировании резиста “в кадр”. Размеры кадра составляют  $3 \times 3.9 \text{ мм}^2$ , число линий в кадре – 625, температура образца –  $160^\circ \text{C}$ . а) – Трехмерное изображение; б), в), г) – профили, полученные при дозах экспонирования 0.05, 0.2 и  $0.87 \text{ мКл/см}^2$ , соответственно, д) – изображение профиля в) в масштабе 1:1 [7].

ляющей определить предельное разрешение метода, а также оценить возможность его применения для формирования необходимых структур.

**Вторая глава** посвящена описанию существующих моделей и методов моделирования основных процессов, протекающих при СЭЛТР. Некоторые процессы являются достаточно хорошо изученными – например, в настоящее время существуют различные подходы к описанию упругого и неупругого рассеяния, обеспечивающие высокую точность моделирования. В то же время, некоторые процессы являются изученными относительно слабо – например, для описания процесса электронно-стимулированных разрывов полимерных молекул существует общий подход, основанный на анализе распределения выделившейся в резисте энергии [11] и применяющийся только для температур вблизи комнатной. В отдельную группу можно отнести процессы диффузии мономера в слое резиста и растекания резиста – для их описания существуют относительно простые и в то же время достаточно точные методы [12–14], однако их использование в исходном виде представляется невозможным в силу неоднородного профиля молекулярной массы резиста в методе СЭЛТР. Наконец, кинетические модели цепной деполимеризации резиста, описывающие изменение молекулярной массы резиста, требуют задания различных констант (как минимум, константы инициирования деполимеризации и средней длины цепи деполимеризации), значения которых приведены в литературе лишь для случаев простой термической деполимеризации (не являющейся электронно-стимулированной) [15; 16]. Все вышесказанное указывает на необходимость доработки большинства существующих подходов для их применения при моделировании метода СЭЛТР.

В третьей главе приводятся методы, которые были использованы при разработке и верификации модели процесса СЭЛТР. В качестве резиста в разработанной модели использовался полиметилметакрилат (ПММА), в качестве материала подложки – кремний. Для моделирования упругого рассеяния электронного луча в резисте и подложке был использован алгоритм Монте-Карло с моттовскими сечениями упругого рассеяния [17]:

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2, \quad (1)$$

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

Сечения неупругого электрон-электронного рассеяния рассчитывались из диэлектрической функции Мермина (для ПММА) и из диэлектрической функции, представленной в виде суммы осцилляторов Друде-Лоренца (для кремния). Для повышения точности при моделировании рассеяния низкоэнергетических электронов в ПММА также учитывалось электрон-фононное и электрон-поляронное взаимодействие [17].

Для описания электронно-стимулированных разрывов молекул ПММА при повышенной температуре была разработана оригинальная микроскопическая модель. 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  $p_s$ . При заданной вероятности разрыва  $p_s$  акты электрон-электронного взаимодействия, приводящие к разрыву молекул, моделировались методом Монте-Карло:

$$\begin{aligned} \xi < p_s &\Rightarrow \text{разрыв молекулы} \\ \xi \geq p_s &\Rightarrow \text{нет разрыва} \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\xi$  – случайное число из промежутка  $[0, 1)$ . Значение  $p_s$  для различных температур было определено путем моделирования эксперимента по вычислению радиационно-химического выхода разрывов ( $G_s$ ).  $G_s$  определяется как число разрывов, происходящих при выделении в нем энергии 100 эВ, и может быть определено экспериментально на основе среднечисловых значений молекулярной массы полимера до и после экспонирования ( $M_n$  и  $M_f$ , соответственно) [11]. Моделирование слоя ПММА размерами  $100 \times 100 \times 500$  нм<sup>3</sup> производилось на основе модели идеальной цепи, и дальнейшее сопоставление промоделированных актов электрон-электронного рассеяния конкретным мономерам позволило промоделировать распределение молекулярной массы проэкспонированного резиста при различных значениях  $p_s$ . Так для каждой температуры

было подобрано значение  $p_s$ , обеспечивающее соответствие между промоделированным и экспериментальным [18] значением радиационно-химического выхода разрывов. Было установлено, что увеличение радиационно-химического выхода разрывов в диапазоне температур 0–200 °С может быть описано за счет увеличения вероятности разрыва молекулы при электрон-электронном рассеянии от 0.045 до 0.105.

Для моделирования электронно-стимулированной цепной деполимеризации ПММА в условиях метода СЭЛТР была использована кинетическая модель термической деполимеризации при иницировании активных центров деполимеризации в произвольных точках молекулы [15]. С учетом процессов иницирования деполимеризации, распространения активного центра деполимеризации вдоль молекулы и его исчезновения эта модель может быть сформулирована в виде системы дифференциальных уравнений относительно моментов функции распределения молекулярной массы полимера:

$$\frac{dM_i}{dt} = k_s \left( \frac{2}{i+1} - 1 \right) M_{i+1} + \frac{dM_0}{dt} - k_s M_1 - \frac{i}{\gamma} \left( k_s M_i + \frac{dM_{i-1}}{dt} \right) \quad (i \geq 1), \quad (3)$$

где  $k_s$  – константа иницирования деполимеризации (число активных центров деполимеризации, появившихся за 1 с, приходящееся на один мономер),  $1/\gamma$  – средняя длина цепи деполимеризации,  $M_i$  – момент функции распределения порядка  $i$  ( $P_n$  – число полимерных молекул степени полимеризации  $n$ ):

$$M_i = \sum_{n=2}^{\infty} n^i P_n. \quad (4)$$

Данная система решалась численно для каждой ячейки резиста размерами  $100 \times 100 \times 5$  нм<sup>3</sup> в предположении, что распределение молекулярной массы резиста описывается функцией распределения Шульца-Цимма. При определении  $k_s$  в каждой ячейке считалось, что число активных центров деполимеризации, появившихся за 1 с в ячейке, равно числу разрывов полимерных молекул, промоделированных с помощью вышеописанного подхода, число мономеров в ячейке определялось на основе плотности и молярной массы ПММА. Такой подход позволил промоделировать локальное изменение распределения молекулярной массы ПММА в ходе экспонирования в процессе СЭЛТР (рисунок 2).

Моделирование локального распределения молекулярной массы ПММА сделало возможным определение локальных значений коэффициента диффузии мономера, образующегося в слое ПММА в результате деполимеризации,  $D$ , а также вязкости резиста  $\eta$  на основе экспериментальных значений и зависимостей, приведенных в

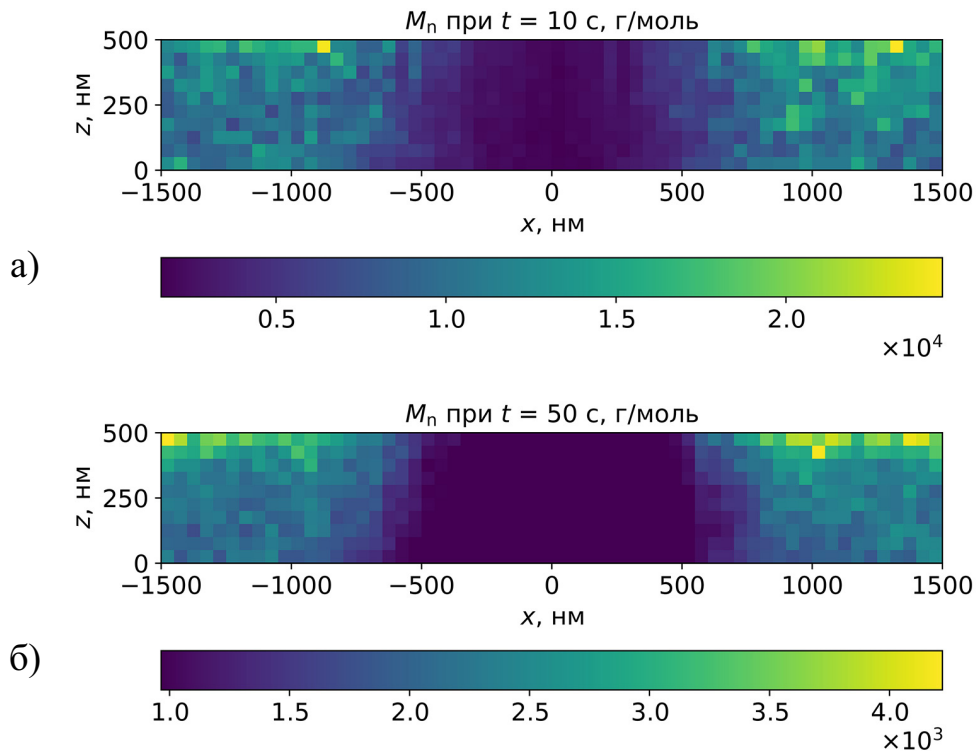


Рис. 2 — Моделирование распределения среднечисловой молекулярной массы ПММА марки 950К при его экспонировании электронным лучом “в кадр”, с расстоянием между линиями 3 мкм. На рисунке показано распределение локальной молекулярной массы резиста в пределах одной линии. Плотность тока на единицу длины линии составляет около 0.03 нА/см, начальная энергия электронов в пучке – 20 кэВ, толщина слоя ПММА – 500 нм, температура образца – 130 °С. Время экспонирования составляет 10 с (а) и 50 с (б).

работах [12; 13; 19]. Моделирование диффузии путем численного решения уравнения диффузии показало, что в условиях метода СЭЛТР коэффициент диффузии за первые секунды экспонирования снижается до значений, при которых время диффузии мономера из слоя толщиной в несколько сотен нанометров составляет менее 1 с. Таким образом, в дальнейшем считалось, что мономер, образовавшийся в процессе деполимеризации мгновенно покидает объем травления, что приводит к образованию микрополостей в слое ПММА.

Для моделирования растекания ПММА с неоднородным профилем вязкости использовался численный подход на основе метода конечных элементов [20]. В нем процесс растекания образца рассматривается как процесс эволюции его поверхности, направленный на уменьшение поверхностной энергии, и при этом различие коэффициентов вязкости различных участков тела может быть учтено за счет задания различных значений подвижности вершин поверхности. Для определения соотношения, связывающего вязкость тела и подвижность вершин его поверхности было проведено моделирование растекания прямоугольных решеток с постоянным значением вязкости аналитическим [13] и численным методом. Для значений коэффициента вязкости

в диапазоне  $10^2$ – $10^6$  Па с были подобраны значения подвижности вершин поверхности решетки, обеспечивающие соответствие результатами, полученными обоими методами. В результате было установлено, что подвижность вершин поверхности  $\mu$  может быть рассчитана из вязкости резиста  $\eta$  по формуле

$$\mu \approx \frac{26.14}{\eta}. \quad (5)$$

Полученная зависимость позволяет рассчитывать локальную подвижность вершин резиста с неоднородным профилем вязкость, определенным с помощью вышеописанного подхода.

Для моделирования растекания слоя ПММА со внутренними микрополостями (рисунок 3а)) моделируется пилообразная структура, в которой объем “зубьев” равен суммарному объему микрополостей в резисте (рисунок 3б)).

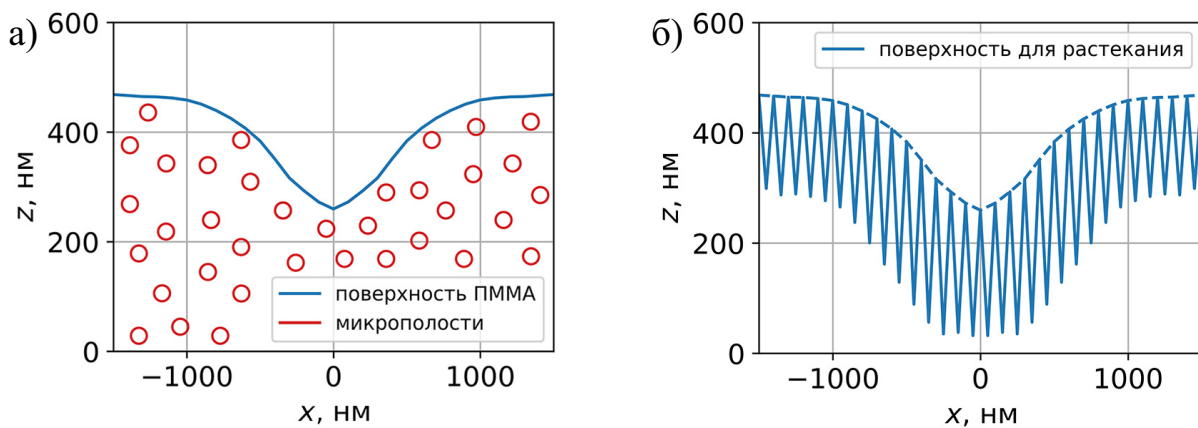


Рис. 3 — Иллюстрация подхода к моделированию растекания слоя ПММА со внутренними микрополостями.

**В четвертой главе** вышеописанные модели отдельных процессов, протекающих при СЭЛТР были использованы для разработки алгоритма моделирования конечного профиля линии, получаемой этим методом. Для этого 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 разрывов молекул ПММА;
3. Вычисление локальной молекулярной массы и вязкости ПММА;
4. Вычисление объемов образовавшихся в ПММА микрополостей на основе концентрации разрывов и значения средней длины цепи деполимеризации;
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 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).

Для верификации разработанной модели методом СЭЛТР были получены периодические структуры в слое ПММА (марки 950K) с начальной толщиной 500 нм на кремниевой подложке. Для экспонирования резиста использовался электронный микроскоп CAMSCAN S4, который был модифицирован для возможности нагрева образца. Давление в камере микроскопа находилось на уровне  $10^{-5}$  мбар, энергия электронов в пучке составляла 20 кэВ, диаметр пучка – около 600 нм.

Экспонирование резиста проводилось “в кадр” с размером кадра  $2.4 \times 1.9$  мм<sup>2</sup>, число линий в кадре равнялось 625. Ток экспонирования  $I_{\text{exp}}$  находился в диапазоне 4.56–5.62 нА, время экспонирования  $t_{\text{exp}}$  варьировалось от 100 до 200 с, таким образом, доза экспонирования на единицу длины линии  $D_1$  находилась в диапазоне 3.00–3.69 нКл/см. Температура образцов при экспонировании  $T$  варьировалась от 130 до 150 °C, скорость охлаждения подложки после экспонирования составляла около 0.2 °C/с. При снижении температуры образца до 50 °C он извлекался из камеры микроскопа. Профили линий были получены методом атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа Nanopics 2100.

В целях снижения требуемого машинного времени моделирование проводилось для участка одной линии длиной 100 нм, и влияние соседних линий учитывалось за счет использования зеркальных граничных условий. Число разрывов, локальная молекулярная и объем микрополостей вычислялись для областей размерами 100 нм  $\times$  100 нм  $\times$  5 нм (по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ , соответственно). Также для учета стохастической природы алгоритма моделирования здесь и далее конечный промоделированный профиль получался за счет усреднения 100 отдельно промоделированных профилей.

Сравнение экспериментальных и промоделированных профилей приведено на рисунке 4. Высокая степень воспроизведения экспериментальных профилей указывает на достоверность разработанной модели метода СЭЛТР. Было также установлено, что при описанных выше параметрах экспонирования средняя длина цепи деполимеризации остается постоянной на протяжении первых 100 с процесса, и ее значения составляют 100 и 150 для температур 130 °C и 150 °C, соответственно. При дальнейшем экспонировании средняя длина цепи деполимеризации снижается, и на



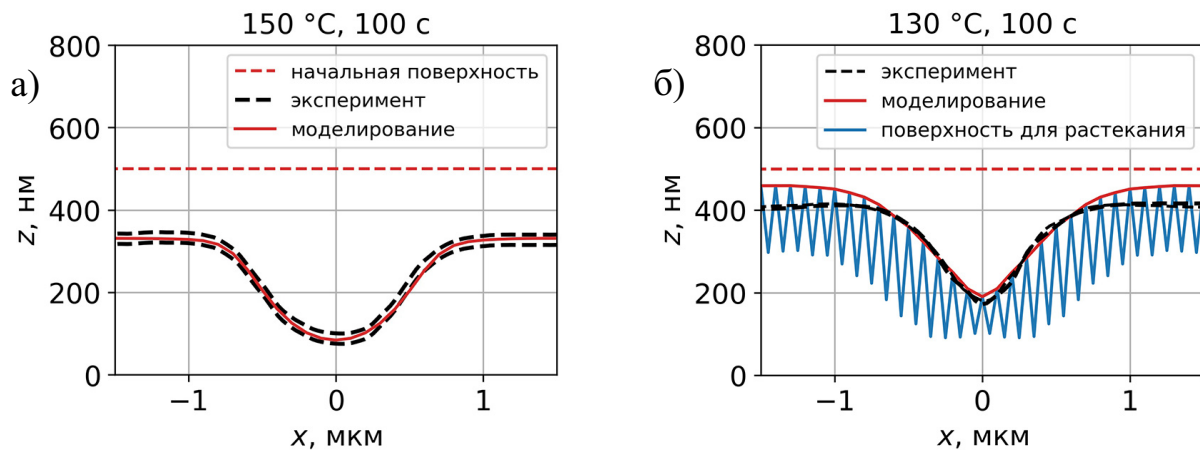


Рис. 4 — Верификация разработанной модели процесс СЭЛТР – сравнение экспериментальных и промоделированных профилей, полученных в ПММА при различных параметрах экспонирования: а)  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{exp}} = 100\text{ с}$ ,  $D_1 = 3.00\text{ нКл/см}$ ; б)  $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{exp}} = 100\text{ с}$ ,  $D_1 = 3.12\text{ нКл/см}$ .

временном промежутке 100–200 с ее значения составляют 70 и 30 для температур  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответственно.

Было установлено, что при полном затягивании микрополостей внутри слоя ПММА на момент остывания образца среднеквадратичное отклонение высоты точек профиля составляет примерно от 0.5 до 3 нм со средним значением около 2 нм. Однако, при наличии микрополостей внутри слоя ПММА на момент остывания (образец, полученный при экспонировании в течение 100 С при температуре  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) среднеквадратичное отклонение точек в центре линии превышает 10 нм.

Разработанная модель процесса СЭЛТР позволяет определить влияние параметров экспонирования на результирующий профиль линии. В том числе, с помощью данной модели можно определить влияние флуктуаций параметров экспонирования на форму профиля. Было установлено, что в качестве требований к стабильности параметров экспонирования в методе СЭЛТР могут быть приняты максимальные значения флуктуации энергии пучка, тока экспонирования и температуры образца, составляющие примерно 0.5 кэВ, 0.1 нА и  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответственно, что обеспечивает изменение высоты вершин профиля в пределах среднеквадратичного отклонения, полученного при моделировании (около 2 нм). Также важной особенностью метода СЭЛТР является тот факт, что формирование профиля завершается только при охлаждении образца до температур ниже  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что занимает некоторое время после окончания экспонирования. Было установлено, что требование к стабильности скорости охлаждения образца может быть сведено к максимальной флуктуации скорости охлаждения образца, равной  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C/с}$ .

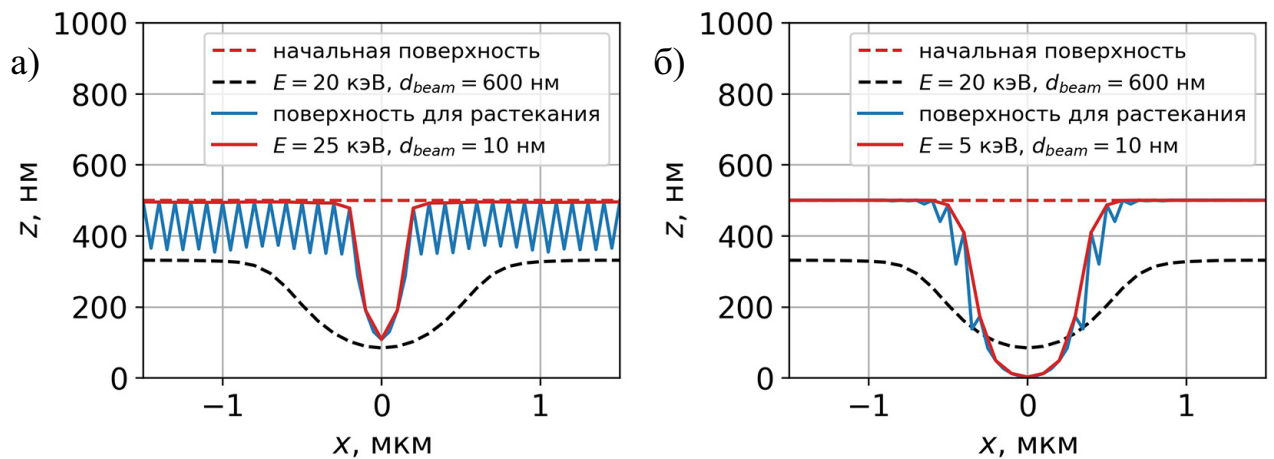


Рис. 5 — Профили линий, полученных в ПММА методом СЭЛТР с использованием узкого ( $d_{\text{beam}} = 10$  нм) высокоэнергетического (25 кэВ, а)) или низкоэнергетического (5 кэВ, б)) пучка.  $T = 150$  °C/с,  $D_l = 1.2$  нКл/см (а)) и 1.35 нКл/см, время экспонирования – 45 с (а)) и 40 с (б)) скорость охлаждения образцов – 10 °C/с.

На основе разработанной модели можно выделить два пути увеличения разрешения данного метода. Во-первых, латеральное разрешение метода может быть улучшено за счет использования узкого высокоэнергетического пучка. Малый диаметр пучка позволит локализовать большую часть разрывов молекул резиста в центре линии, а 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 микрополости в центре линии затянулись, а микрополости на краях линии остались незатянутыми. Во-вторых, использование узкого низкоэнергетического пучка также может улучшить латеральное разрешение. В этом случае за счет малой длины свободного пробега электронов все разрывы будут локализованы вблизи центра линии. Таким образом, микрополости внутри слоя резиста будут формироваться только в ограниченной области вблизи центра линии, что исключит “проседание” краев линии. Промоделированные профили с латеральным разрешением, улучшенным обоими способами, приведены на рисунке 5. Исходя из результатов моделирования было установлено, что максимальное разрешение метода СЭЛТР составляет около 300 нм, а максимальный угол наклона профиля на полувысоте может составлять до 70 °.

На основании результатов моделирования также можно заключить, что при выборе оптимальных параметров экспонирования метод СЭЛТР позволяет получать практически идеальный синусоидальный профиль в резисте с периодом до половины микрометра, что соответствует 2000 штрихов на 1 мм. Как показано, на рисунке 6, синусоидальный профиль может быть достигнут как при полном или частичном наличии микрополостей в слое резиста (рисунок 6 а), б)), так и при их отсутствии (рисунок 6 в) и г)). Высота синусоидального профиля, получаемого методом СЭЛТР



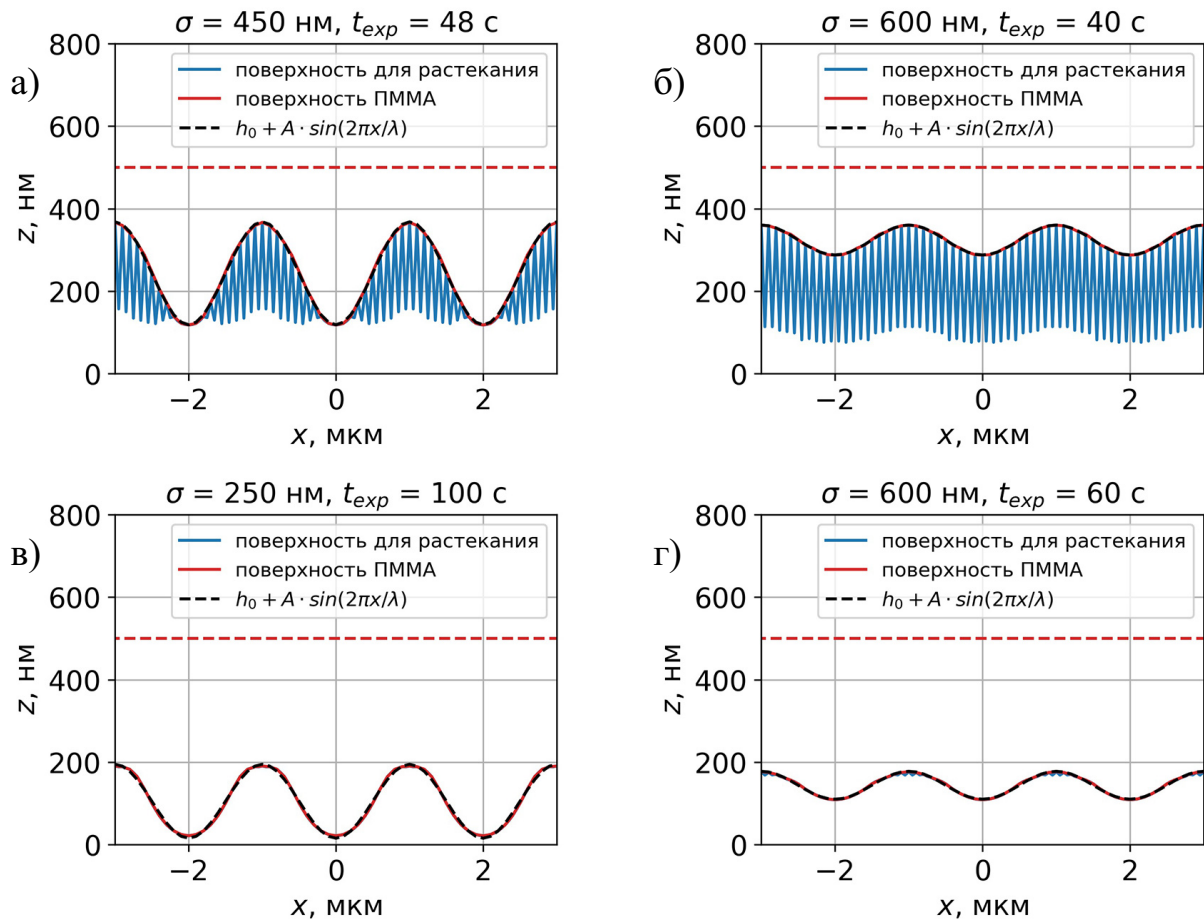


Рис. 6 — Промоделированные синусоидальные профили с периодом 2 мкм, полученные в слое ПММА методом СЭЛТР. Температура образца составляла  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ток в пучке – 4.56 нА, распределение плотности тока в пучке – нормальное со среднеквадратичным отношением  $\sigma$ . Значения  $\sigma$  и  $t_{\text{exp}}$  были подобраны для получения синусоидального профиля. После экспонирования образец а) охлаждался со скоростью  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , образцы б)–г) – со скоростью  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ .

может варьироваться от 0 до 150–200 нм в зависимости концентрации микрополостей в слое резисте.

Полученный в ПММА синусоидальный профиль может быть в дальнейшем покрыт металлом или перенесен в металл путем травления в реакторе индуктивно-связанной плазмы [7], что обеспечит получение отражательной синусоидальной дифракционной решетки. Таким образом, метод СЭЛТР может быть применен для получения синусоидальных дифракционных решеток с числом штрихов до 2000 1/мм, и отношением  $d/\lambda$  в диапазоне 0–0.3, что обеспечит высокую эффективность решеток и широкий рабочий диапазон.

Разработанный алгоритм моделирования профиля линии, получаемой в процессе СЭЛТР, может быть использован для определения результирующего профиля при произвольном экспонировании по области на поверхности резиста. В качестве демонстрации возможностей алгоритма были промоделированы профили, получаемые при

экспонировании электронным лучом, плотность тока в котором описывалась суммой нескольких функций Гаусса со среднеквадратичным отклонением 200 нм (рисунок 7).

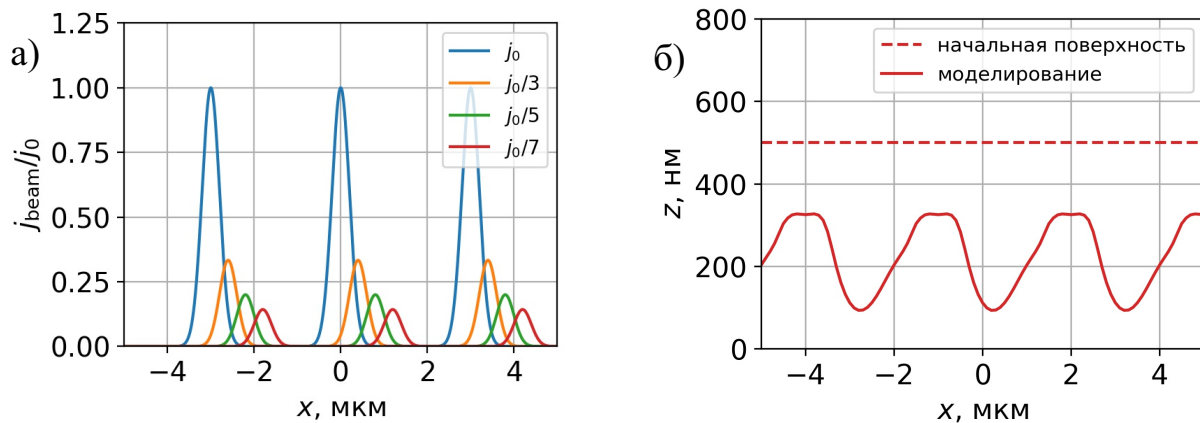


Рис. 7 — Промоделированные профили с периодом 3 мкм, полученные в слое ПММА методом СЭЛТР при экспонировании по области с различным распределением плотности тока в пучке. Температура образца при экспонировании – 150 °С/с, время экспонирования – 100 с, доза экспонирования – 3 нКл/см.

### Заключение

В данной работе проводится изучение относительно нового метода формирования трехмерных микро- и наноструктур – сухого электронно-лучевого травления резиста (СЭЛТР). В его основе лежит цепная реакция деполимеризации, протекающая при экспонировании позитивного резиста электронным лучом в условиях повышенной температуры. Свободный мономер, образующийся в слое резиста при экспонировании, в дальнейшем покидает объем травления, что приводит к образованию микрополостей. В условиях метода СЭЛТР вязкость резиста снижается до значений, при которых становится возможным растекание резиста, что приводит к заполнению микрополостей и формированию профиля линии непосредственно на стадии экспонирования.

Ранние экспериментальные исследования метода СЭЛТР выявили его характерные особенности – простоту и высокую производительность, сглаженный профиль всех получаемых структур, а также ограниченное латеральное разрешение и контраст получаемого в резисте изображения. Поскольку в этом методе профиль линии формируется за счет нескольких одновременно протекающих процессов, определение влияния каждого из них на результирующий профиль, разработка методов оптимизации метода СЭЛТР и оценка его возможностей на основе лишь экспериментальных исследований было затруднительным.

В данной работе разработана физическая модель метода СЭЛТР, учитывающая основные процессы, обеспечивающие формирование линии – рассеяние электронного пучка в резисте и подложке, электронно-стимулированные разрывы молекул резиста, цепную деполимеризацию резиста, диффузию мономера и растекание резиста. В основе этой модели лежит алгоритм моделирования рассеяния электронного пучка в резисте и подложке методом Монте-Карло. Он был использован для моделирования электронно-стимулированных разрывов молекул резиста в процессе СЭЛТР, что позволило определить константу процесса инициирования деполимеризации в различных областях резиста. Ее значения в различные моменты времени в дальнейшем использовались моделирования локального распределения молекулярной массы резиста в ходе экспонирования. Учитывая, что среднечисловая молекулярная масса резиста определяет как коэффициент диффузии мономера в слое резиста, так и его вязкость, это позволило определить локальный коэффициент диффузии мономера в слое резиста и локальную вязкость резиста для каждого момента времени при экспонировании резиста. На основе рассчитанных значений коэффициента диффузии мономера в резисте установлено, что временем диффузии мономера из слоя резиста можно пренебречь по сравнению со временем экспонирования. Неоднородность профиля экспонирования обеспечивает неоднородный профиль вязкости резиста в методе СЭЛТР, и для моделирования растекания резиста был разработан подход, позволяющий рассчитать значения подвижности вершин поверхности резиста на основе распределения вязкости резиста. Полученные значения подвижности были в дальнейшем использованы для моделирования растекания численным методом. Модель метода СЭЛТР, основанная на моделях вышеописанных процессов продемонстрировала высокую точность моделирования результирующего профиля линии.

Разработанная модель позволяет промоделировать профиль линии, получаемой методом СЭЛТР, при различных параметрах экспонирования и последующего охлаждения образца, что было использовано для детального изучения метода СЭЛТР. Это позволило оценить влияние флуктуаций параметров экспонирования и охлаждения на результирующий профиль линии, а также определить предельные разрешение метода и угол наклона профиля. Было продемонстрировано, что при выборе оптимальных параметров экспонирования метод СЭЛТР может быть использован для получения отражательных дифракционных решеток, обеспечивающих высокую эффективность. Также в качестве демонстрации возможностей разработанного алгоритма моделирования были приведены профили линий, полученных в резисте при экспонировании с различными распределениями дозы экспонирования по области линии, что указывает

на возможность использования алгоритма для определения параметров экспонирования, необходимых для получения структур с необходимым профилем.

### Список литературы

1. [Grayscale lithography—automated mask generation for complex three-dimensional topography](#) / J. Loomis [и др.] // Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS. — 2016. — т. 15, № 1. — с. 013511.
2. [Additive-Free All-Carbon Composite: A Two-Photon Material System for Nanopatterning of Fluorescent Sub-Wavelength Structures](#) / A. Jaiswal [и др.] // ACS Nano. — 2021. — т. 15, № 9. — с. 14193—14206.
3. [Plow and ridge nanofabrication](#) / W. Shim [и др.] // Small. — 2013. — т. 9, № 18. — с. 3058—3062.
4. [Large-area magnetic metamaterials via compact interference lithography](#) / N. Feth [и др.] // Optics Express. — 2007. — т. 15, № 2. — с. 501.
5. *Chou S. Y.* [Nanoimprint lithography](#) // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. — 1996. — т. 14, № 6. — с. 4129.
6. [A new method of formation of the masking image \(relief\) directly during the electron-beam exposure of the resist](#) / М. А. Брук [и др.] // Russian Microelectronics. — 2013. — т. 42, № 5. — с. 261—269.
7. [Formation of micro- and nanostructures with well-rounded profile by new e-beam lithography principle](#) / М. Брук [и др.] // Microelectronic Engineering. — 2016. — т. 155. — с. 92—96.
8. [Радиационная деполимеризация полиметилметакрилата, адсорбированного на силихроме](#) / 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. [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.
12. [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.
13. [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.
14. [Kirchner R., Schiff 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.
15. [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.
16. [Mita I., Obata K., Horie K. Photoinitiated Thermal Degradation of Polymers II. Poly\(methyl methacrylate\)](#) // Polymer Journal. — 1990. — т. 22, № 5. — с. 397—410.
17. [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.
18. [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.
19. [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.
20. [Brakke K. A. The Surface Evolver](#) // Experimental Mathematics. — 1992. — т. 1, № 2. — с. 141—165.

### 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.