

УДК 621.38

## НОВЫЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ЛИТОГРАФИЧЕСКОЙ МАСКИ ИЛИ РЕЛЬЕФА НЕПОСРЕДСТВЕННО В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ЭКСПОНИРОВАНИЯ РЕЗИСТА

© 2013 г. М. А. Брук\*, доктор хим. наук; Е. Н. Жихарев\*\*;  
В. А. Кальнов\*\*, канд. техн. наук; А. В. Спиринов\*;  
Д. Р. Стрельцов\*, канд. физ.-мат. наук

\* Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва

\*\* Физико-технологический институт РАН, Москва

E-mail: bruk@cc.nifhi.ac.ru

Предложен новый “сухой” метод формирования рисунка маски или любого другого рельефа в некоторых позитивных резистах путем прямого травления резиста непосредственно в процессе экспонирования электронным лучом. Метод весьма эффективен при формировании пространственных 3D структур и, по-видимому, может быть успешно использован в оптоэлектронике.

*Ключевые слова:* оптоэлектроника, электронная литография, сухое травление резиста, 3D структуры.

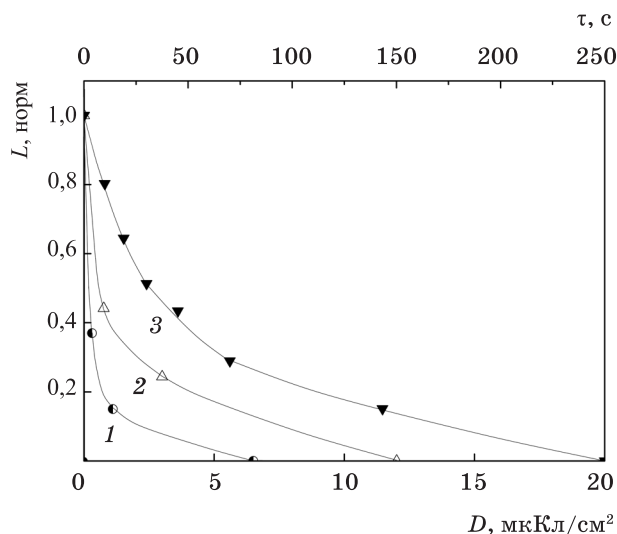
Коды OSIC: 110.0110, 250.0250.

*Поступила в редакцию 29.03.2013.*

Предложен новый сухой метод формирования рисунка маски или любого другого рельефа в некоторых позитивных резистах путем прямого травления резиста непосредственно в процессе экспонирования электронным лучом. Метод основан на реакции электронно-стимулированной цепной деполимеризации полимера резиста до мономера, эффективно протекающей при температурах выше температуры стеклования полимера. По мнению авторов, этот метод весьма удобен, в частности, при формировании с помощью электронной литографии пространственных 3D структур и, по-видимому, может быть успешно использован в оптоэлектронике при производстве дифракционных решеток, волноводов, микролинз, покрытий на основе метаматериалов и т.п. В работе в основном рассмотрены результаты по прямому травлению резиста из полиметилметакрилата (ПММА), а также (кратко) по травлению резиста из поли- $\alpha$ -метилстирола (П- $\alpha$ -МС).

### Методика эксперимента

На пластину монокристаллического кремния методом “spin-coating” наносили слой ПММА-резиста марки 950K толщиной 80-90 нм или слой П- $\alpha$ -МС (Fluka, средняя молекулярная масса около 460000, полидисперсность 1,05) в виде слоя толщиной 70–80 нм. Полученные образцы помещали на специальный нагреватель, вводили в камеру электронного микроскопа (ЭМ) Samscan или Ultra-55, разогревали до нужной температуры и в вакууме порядка  $10^{-5}$  мбар подвергали экспонированию электронным лучом в режиме сканирования либо по заданной площади, либо вдоль линии. Опыты по формированию пространственного 3D изображения в виде “ступенек” проводили следующим образом: на пластине с резистом, разогретой до необходимой температуры, при неизменном положении луча и пластины проводили последовательно несколько экспонирований при сканировании по различным последовательно уменьшающимся площадям.

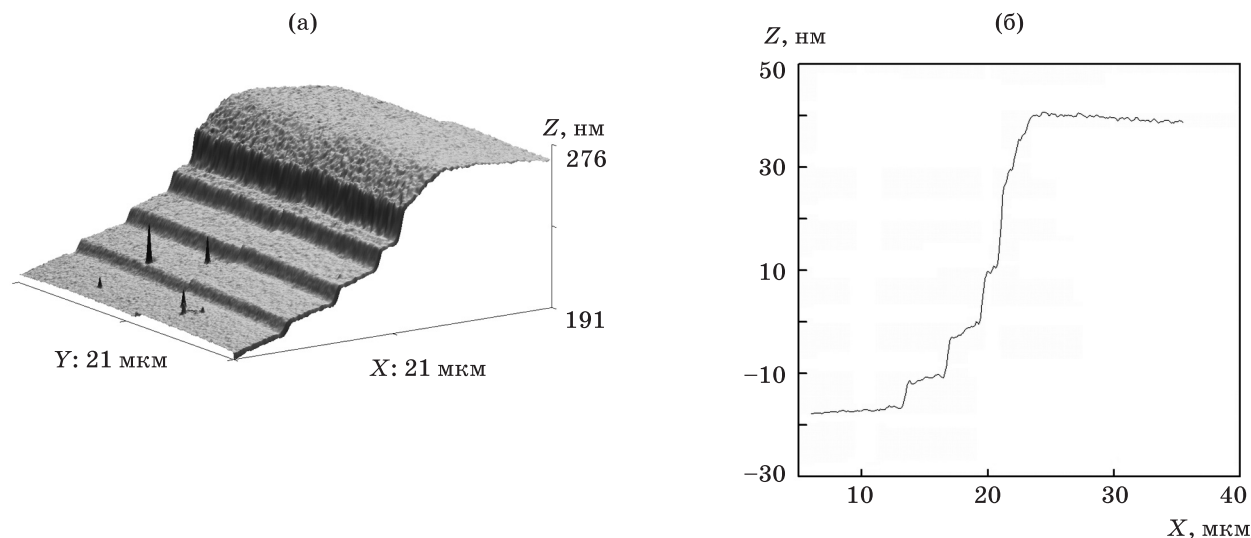


**Рис. 1.** Кинетические кривые прямого травления ПММА при температурах 170 °С (1), 150 °С (2) и 125 °С (3). Энергия электронов в пучке 20 кэВ, плотность тока в падающем пучке около 80 нА/см<sup>2</sup>.  $L_{\text{норм}}$  – нормированная толщина слоя,  $D$  – доза экспонирования,  $\tau$  – время экспонирования.

Соотношение линейных размеров площадей сканирования определяло ширину ступеней, формирующихся на краю экспонированной площади. Дозы облучения для каждого экспонирования рассчитывались в соответствии с характеристической (контрастной) кривой травления. Толщину слоя резиста до и после травления, а также форму получаемых пространственных фигур травления определяли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Solver P47–SPM–MTD.

Были получены данные по скоростям процесса сухого травления ПММА-резиста при различных температурах выше температуры стеклования полимера (116–118 °С). Установлено, что с повышением температуры в интервале 125–170 °С скорость травления ПММА-резиста существенно возрастает. Кинетические кривые травления при различных температурах представлены на рис. 1. Из этих результатов следует, что дозы полного травления слоя резиста  $D_1$  приблизительно в 10 раз (а дозы полутравления  $D_{0,5}$  приблизительно в 100 раз) меньше доз  $D_1$  и  $D_{0,5}$ , необходимых при формировании позитивной маски или рельефа в ПММА-резисте в стандартном режиме по “мокрой” технологии. Дозой полутравления мы называем дозу, необходимую для травления слоя, равного половине его начальной толщины.

Приведенные данные показывают, что травление ПММА в указанных экспериментальных условиях является энергетически весьма эффективным процессом и протекает по механизму цепной химической реакции. Этой цепной реакцией, по всей вероятности, является деполимеризация – процесс, обратный полимеризации. Ранее, в работе [1], было показано, что ПММА в условиях, близких к условиям рассматриваемых здесь экспериментов, эффективно деполимеризуется до мономера. Вероятный механизм деполимеризации состоит в следующем. Под действием электронного луча происходит разрыв главной цепи макромолекул ПММА с образованием так называемого концевой макрорадикала  $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{R}_1\text{R}_2)$  (здесь  $\text{R}_1$  соответствует группе  $\text{CH}_3$ , а  $\text{R}_2$  – группе  $\text{COOCH}_3$ ),



**Рис. 2.** Изображение в АСМ ступенчатой структуры, полученной методом прямого травления ПММА на ЭМ Ultra–55 при 125 °С. а – трехмерное изображение, б – профиль сечения.

который отщепляет одну за другой молекулы мономера по механизму “застежки молнии”.

Были проведены опыты по формированию предложенным методом пространственных 3D ступенчатых структур. При формировании этих структур не ставилась задача получения строго одинаковых размеров ступенек. Были получены объемные структуры с шириной ступеньки от 0,2 до 10 мкм и высотой от 5 до 40 нм, шероховатость которых по оси Z не превышала 2 нм. Изображение одной из таких структур представлено на рис. 2. Отметим, что достаточно хорошая воспроизводимость результатов, высокая однородность травления по оси Z и низкая шероховатость выгодно отличают 3D литографию на основе нового метода от традиционной “мокрой” 3D литографии, при которой шероховатость по оси Z обычно составляет 5–7 нм [2]. Нами также были проведены опыты по формированию структур с гладкими стенками и заданным углом наклона стенок по отношению к плоскости поверхности субстрата. Мы полагаем, что предлагаемым методом можно успешно формировать пространственные структуры самой различной формы.

Предложенный метод может быть успешно использован для прямого травления других, помимо ПММА, позитивных резистов, способных к цепной деполимеризации при электронно-лучевом воздействии. Такими полимерами могут быть, в частности, другие полиметакрилаты, поли- $\alpha$ -метилстирол и др. Мы провели травление пленок поли- $\alpha$ -метилстирола (П- $\alpha$ -МС) при температурах 130–170 °С. Было установлено, что форма кинетических кривых травления П- $\alpha$ -МС аналогична кривым травления ПММА, однако скорости травления П- $\alpha$ -МС в несколько раз ниже, чем для ПММА в аналогичных экспериментальных условиях. Главной причиной более низкой скорости травления П- $\alpha$ -МС, по нашему мнению, является низкий радиационный выход активных центров, инициирующих деполимеризацию. Этот эффект

обусловлен хорошо известным в радиационной химии явлением рассеяния энергии циклическими ароматическими группами полимера. Можно полагать, что резист на основе П- $\alpha$ -МС должен иметь значительно более высокую плазместойкость, чем ПММА-резист.

Попытаемся далее сформулировать некоторые технологические достоинства предлагаемого метода (в сравнении с традиционной мокрой технологией электронной литографии).

1) Сокращается число стадий литографического процесса.

2) Устраняется необходимость использования органических проявителей.

3) Существенно повышается производительность литографического процесса и снижается его стоимость; эти эффекты особенно велики в процессах формирования рельефа, связанных с неполным травлением слоя резиста.

4) При формировании 3D пространственных микро- и наноструктур улучшается качество получаемых структур, касающееся точности воспроизведения размеров и уменьшения их шероховатости по оси Z.

В настоящее время активно формируется (см. например [3]) новая область технологии, основанная на использовании электронной 3D литографии для производства элементов оптических систем (решетки, волноводы, линзы и т.п.), микро- и наноэлектромеханических систем, штампов для наноимпринт литографии. Электронная 3D литография, по-видимому, может быть востребована также при формировании покрытий на основе метаматериалов. По нашему мнению, предложенный метод может внести значительный вклад в развитие электронной 3D литографии. Для практической реализации этого метода необходимы электронные литографы, снабженные некоторыми специальными опциями, такими как устройства для нагрева образцов и улавливания летучих продуктов травления.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Брук М.А., Кондратьева М.В., Баранов А.А., Пибалк К.В., Сергеев А.М., Козлова Н.В. Радиационная деполимеризация полиметилметакрилата, адсорбированного на силохроме // Высокомолек. соед. 1999. Т. 41А. № 2. С. 256–262.
2. Murali R. Metrology for Grayscale Lithography // AIP Conf. Proc. 2007. V. 931. P. 419–422.
3. Schleunitz A., Schift H. Fabrication of 3-D Pattern with Vertical and Sloped Sidewalls by Grayscale Electron-Beam Lithography and Thermal Annealing // Microelectron. Eng. 2011. V. 88. № 8. P. 2736–2739.