

УДК 621.382:541.141.8

© 1998 г. НАЗЬМОВ В.П., МИШНЕВ С.И.

## ФОТОТРАВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Проведено исследование процесса фототравления блочного органического стекла под действием синхротронного излучения. Облучения проводили в двух диапазонах спектра 0.5–5 Å и 2–12 Å в различных газовых средах: гелии, воздухе, кислороде, – и в вакууме. Исследовано влияние скорости вертикального сканирования пучка синхротронного излучения на глубину травления. Скорость фототравления составила 0.28 мкм/МГр для диапазона 0.5–5 Å и 0.12 мкм/МГр для диапазона 2–12 Å. Диффузионная длина выхода легких фрагментов 10 мкм.

### Введение

Изучение явления фототравления полиметилметакрилата (ПММА) под действием рентгеновского излучения начато относительно давно [1–4], поскольку этот материал нашел широкое применение в качестве основы для изготовления электронрезистов и рентгенорезистов. Одновременно разрабатывалась и теория этого явления [5]. Установлено, что скорость фототравления ПММА по сравнению со скоростью жидкостного травления невелика [6]. Но оно может быть использовано, когда требуемая глубина рельефа ~1 мкм, например, для создания киноформной оптики. В этом случае фототравление имеет ряд преимуществ по сравнению с жидкостным травлением: во-первых, сокращается число операций изготовления оптической детали, во-вторых, недопустимо в некоторых случаях жидкостное травление.

В настоящей работе приведены некоторые закономерности фототравления оргстекла с помощью пучка синхротронного излучения (СИ).

### Эксперимент

Экспонирование образцов оргстекла пучком СИ в диапазоне длин волн 2–12 Å проводили на станции рентгенолитографии накопителя ВЭПП-3 при энергии электронов 1.2 ГэВ [7]. Спектральное распределение (с учетом ослабления излучения в вакуумно-плотных окнах из Ве, 28 мкм, и полиимида, 12 мкм) удельной плотности мощности СИ, поглощаемой поверхностным слоем ПММА, расположенным в медианной плоскости, приведено на рис. 1. Расчетная удельная плотность поглощенной мощности, проинтегрированной по всем длинам волн, 0.4 Вт/(мА · см<sup>3</sup>). В процессе облучения осуществлялось сканирование пучка СИ по вертикали с периодом от 3 до 1000 с посредством коррекции орбиты электронов. Амплитуда  $Z_m$  сканирования луча СИ в плоскости образца могла быть задана от 0 до 10 мм. Диаграммы сканирования пучка приведены на рис. 2.

Облучение образцов в диапазоне длин волн 0.5–5 Å проводили на станции LIGA накопителя ВЭПП-3 при энергии электронов 2 ГэВ в условиях стандартной атмосферы. Спектральное распределение удельной мощности синхротронного излучения,

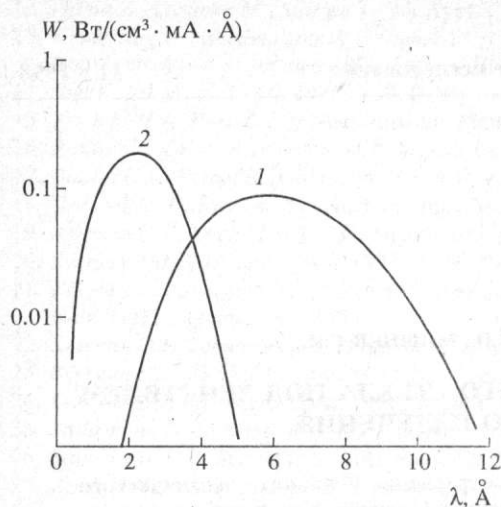


Рис. 1

Рис. 1. Спектральное распределение удельной плотности поглощенной в оргстекле мощности СИ. 1 –  $E = 1.2$  ГэВ  $Z_m = 5$  мм; 2 –  $E = 2$  ГэВ.

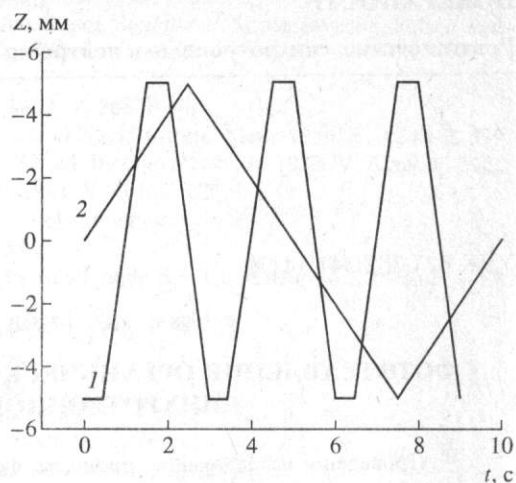


Рис. 2

Рис. 2. Диаграмма сканирования пучком СИ. 1 – период сканирования 3 с; 2 – период сканирования 5 с и более  $Z_m = 5$  мм.

поглощаемого в поверхностном слое ПММА, расположенном в медианной плоскости (с учетом ослабления в четырех вакуумно-плотных Ве-окнах общей толщиной 1000 мкм) приведено на рис. 1. Удельная плотность мощности, проинтегрированной по всему спектральному диапазону, составляет в этих условиях  $0.4$  Вт/(мА · см<sup>3</sup>). Таким образом, задавая экспериментально экспозиционную дозу  $It$  (мА · мин), простым перемножением можно определить удельную поглощенную дозу в единицах Дж/см<sup>3</sup>. Ток электронов в экспериментах 5–150 мА.

В качестве образцов использовали листовое техническое органическое стекло толщиной 1–4 мм. Температура образцов поддерживалась комнатная. Для рентгеновских масок использованы: сетка из никелевого листа толщиной 100 мкм с отверстиями диаметром 300 мкм и периодом повторения 732 мкм и кремниевый рентгеношаблон с рисунком зонной пластинки в золотом поглощающем слое толщиной 1.5 мкм [8]. Ослабление СИ материалом никелевой маски  $3.6 \times 10^5$  и 610 для указанных выше режимов облучения, соответственно, а золотого покрытия – 90 для диапазона 2–12 Å [9]. Измерения глубины профиля фототравления проводили на интерференционном микроскопе МИИ-4 с точностью 0.03 мкм.

Конструкция станции рентгенолитографии позволяет облучать образцы в различных газовых средах благодаря наличию двух вакуумно-плотных окон. Давление газа в камере облучения контролировали вакуумметром 13ВТЗ, предварительно откалиброванным с помощью абсолютного преобразователя давления типа Barocel 600.

### Результаты и обсуждение

Коэффициент пропускания СИ газовыми средами на пути в 78 см между последним окном и образцом составляет 0.99; 0.63 и 0.69 для He 760 Па, для O<sub>2</sub> 650 Па и для воздуха 650 Па, соответственно. Глубина профиля фототравления органического стекла марки СОЛ в зависимости от дозы облучения и состава газовой среды приведена на рис. 3. Исходя из этих экспериментальных данных и учитывая коэффициенты пропускания газов, можно сделать вывод, что газовые среды, в пределах ошибок измерений, не вносят изменений в скорость фототравления для этого оргстекла при

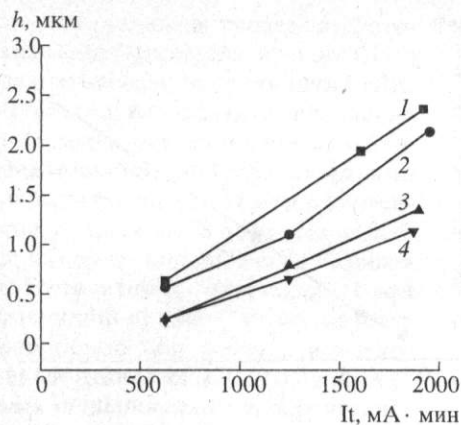


Рис. 3

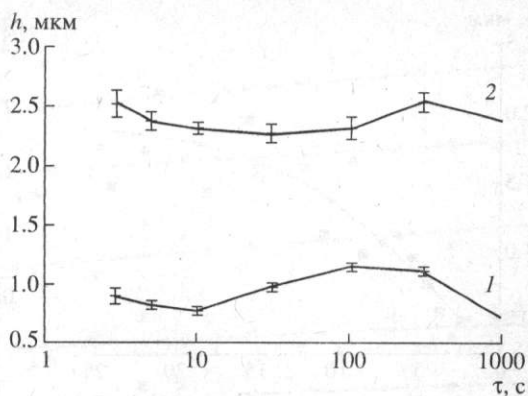


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость глубины профиля от экспозиционной дозы. 1 – 5 Па воздуха; 2 – 760 Па гелия; 3 – 650 Па воздуха; 4 – 650 Па кислорода.  $\tau = 12$  с,  $Z_m = 10$  мм.

Рис. 4. Глубина фототравления в зависимости от периода сканирования пучком СИ и экспозиционной дозы  $I t$ ,  $Z_m = 10$  мм.

указанных давлениях. Подобный вывод сделан ранее для ПММА [6]. Наиболее сильная деструкция полимера отмечалась нами ранее [8], при экспозиционных дозах  $\sim 2000$  мА · мин поверхность проседает на десятки микрон.

Чтобы определить влияние периода сканирования  $\tau$  на глубину получаемого профиля, проведено облучение оргстекла при  $\tau = 3, 5, 10, 30, 100, 300$  и  $1000$  с. При этом подбирали режим облучения такой, чтобы количество периодов всегда было целым числом, а экспозиционная доза мало отличалась от заданной на рис. 4. При несовпадении доз глубину фототравления пересчитывали в соответствии с кривой 1 рис. 3. На рис. 4 приведена глубина профиля фототравления при сканировании с различными периодами, а также для различных экспозиционных доз. При  $\tau \approx 250$  с наблюдается небольшой максимум, а при  $\tau > 400$  с глубина уменьшается за счет поднятия дна. Для неподвижного пучка глубина полученного рельефа также уменьшается до 0.77 и 1.73 мкм за счет поднятия дна для соответствующих доз (рис. 4).

Для пояснения приведенной на рис. 4 зависимости было решено нестационарное уравнение теплопроводности с пульсирующим источником, имеющим форму, близкую к распределению Гаусса. Распределение мощности источника с ошибкой не более 3% совпадает с распределением удельной поглощенной мощности в оргстекле. Среднеквадратичное отклонение функции Гаусса имеет величину 1.33 мм. Тогда, при полном размахе сканирования  $2Z_m = 20$  мм, пучок СИ дважды полностью пересекает выходное окно, имеющее высоту 10 мм. Поскольку размер облучаемых областей (диаметр 0.3 мм) сравним с толщиной образцов (1 мм), а длина и ширина образцов много больше ( $\sim 40$  мм), можно считать, что поток тепла направлен, в основном, внутрь образца к столику, к которому прижата подложка. Температура столика при этом поддерживалась комнатной. Теплоотдачей в вакуум со стороны облученной поверхности можно пренебречь. Анализ решения показывает, что в глубь подложки распространяются тепловые волны с периодом, равным периоду сканирования. Постоянная времени нагрева слоя оргстекла толщиной 1 мм около 4 с, а полуширина вертикального распределения пучка на полувысоте такова, что при  $\tau \approx 200$  с она пересекает фиксированную точку в течение 15 с, тогда можно считать, что в этой точке образец прогревается по всей толщине. Пиковые значения температуры достигаются лишь на короткое время (несколько секунд). При таких режимах сканирования в оргстекле происходят изменения, по внешнему виду напоминающие тепловое размягчение. По окончании облучения происходит обратный процесс. В результате видны округлен-

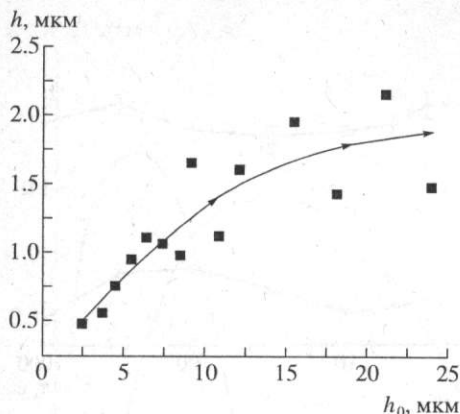


Рис. 5

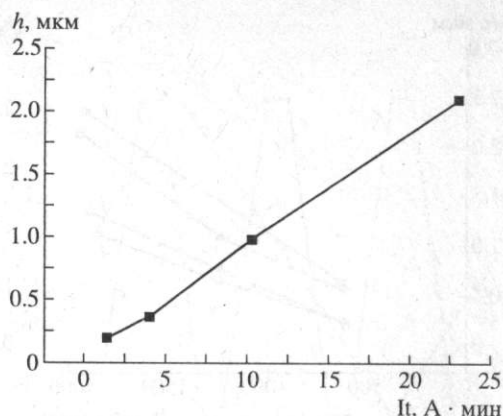


Рис. 6

Рис. 5. Глубина фототравления оргстекла в зависимости от его толщины  $h_0$ .  $E = 1.2$  ГэВ.

Рис. 6. Глубина профиля фототравления оргстекла пучком СИ (станция LIGA) в зависимости от экспозиционной дозы.

ные углы в канавках и поднятие центральной части дна, как при замерзании жидкости внутри цилиндрической полости. Шероховатость поверхности скола облученной области также заметно отличается от шероховатости скола необлученного участка. При экспозиционной дозе  $1000 \text{ мА} \cdot \text{мин}$  и амплитуде  $Z_m = 5 \text{ мм}$  глубина профиля с измененной шероховатостью достигает  $170 \text{ мкм}$ . На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что нагрев подложек менее всего сказывается при малых периодах сканирования. В то же время облучение с периодом сканирования менее  $5 \text{ с}$  приводит к большим ошибкам в определении поглощенной дозы в случае несимметричного расположения медианной плоскости пучка относительно выходного окна, а также заметная часть мощности теряется при остановках пучка в крайних положениях (рис. 2). Период  $\tau \approx 10 \text{ с}$  является наиболее подходящим для исследования процесса фототравления подимера под действием СИ. При облучении в гелиевой среде с давлением  $760 \text{ Па}$  характер процесса не меняется, хотя температура на облучаемой поверхности меньше на  $\sim 20\%$ .

Как известно, скорость фототравления полимера определяется характерной длиной диффузии  $l_D$  [5]. Если толщина облучаемого слоя  $h_0$  меньше глубины проникновения излучения  $1/\alpha$  (для станции рентгенолитографии  $1/\alpha = 26 \text{ мкм}$ ), скорость фототравления дается выражением [12]:  $u = u_0 th(h_0/l_D)\Phi(t)$ , где  $u_0 = mG_1 l_D / \rho$  ( $m$  – средняя масса летучих фрагментов,  $\rho$  – плотность полимера,  $G_1 = gI_0 \alpha$  – число молекулярных фрагментов, образующихся в единице объема полимера в единицу времени при интенсивности излучения  $I_0$ ,  $\alpha$  – коэффициент поглощения излучения,  $g$  – квантовый выход летучих фрагментов, здесь  $\alpha I_0 = I$ ). Функция модификации  $\Phi(t)$  в нашем случае близка к 1, поскольку скорость травления не зависит от поглощенной дозы (рис. 3).

Для определения  $l_D$  формировали слой переменной толщины (клин) из растворенного в трихлорэтилене органического стекла. Этот клиновидный слой облучали при остаточном давлении  $5 \text{ Па}$  с периодом сканирования  $12 \text{ с}$ . Зависимость глубины фототравления от толщины клина при экспозиционных дозах  $900$  ( $Z_m = 5 \text{ мм}$ ) и  $1800 \text{ мА} \cdot \text{мин}$  ( $Z_m = 10 \text{ мм}$ ) приведена на рис. 5. Методом итераций, чтобы соблюсти условие  $p_0 > \min(1/\alpha, l_D)$ , определили, что  $l_D \approx 10 \text{ мкм}$ . При толщинах полимера, близких к  $2.5l_D > \min(1/\alpha, l_D)$ , скорость травления близка к скорости фототравления толстого образца [5]. При  $h_0 = 25 \text{ мкм}$  величина  $h = 1.85 \text{ мкм}$  (рис. 5) и  $2.25 \text{ мкм}$  при экспозиционной дозе  $1800 \text{ мА} \cdot \text{мин}$  (рис. 3). Следует отметить, что глубина профиля в оргстекле, полученном путем растворения, близка к значениям, полученным на листовом образце.

Для сравнения проведено фототравление оргстекла пучком СИ в диапазоне  $0.5\text{--}5\text{ \AA}$  на станции LIGA. Чтобы предотвратить плавление полимера, осуществляли ослабление мощности в 64 раза фильтрами из меди толщиной 47 мкм и алюминия толщиной 78 мкм. На рис. 6 приведена кинетическая кривая фототравления оргстекла. Слой толщиной 1 мкм стравливается полностью при плотности поглощенной дозы  $4.1\text{ кДж/см}^3$ , а во время облучения на станции рентгенолитографии (пересчетный коэффициент  $0.2\text{ Вт/(см}^3 \cdot \text{мА)}$  для  $Z_m = 10\text{ мм}$ ) – при  $9.3\text{ кДж/см}^3$ . Различные скорости объясняется присутствием атмосферы в камере экспонирования станции LIGA. Но скорость травления также, как и при облучении на станции рентгенолитографии, не зависит от дозы и  $\Phi(t) \approx 1$ .

Экспериментально также установлено, что скорость фототравления не изменяется при вариации мощности СИ посредством изменения тока электронов в накопителе от 140 до 50 мА как при облучении в атмосфере гелия (760 Па), так и при остаточном давлении воздуха 5 Па.

Ранее эффект фототравления органического стекла сквозь рентгеношаблон был применен для изготовления двух- и трехфокусных искусственных хрусталиков глаза [10, 11]. С помощью этого же рентгеношаблона изучали влияние ширины зоны  $d$  и величины поглощенной дозы на глубину получаемого профиля. В этих экспериментах использовано оргстекло марки ГОСП. Полученные результаты представлены на рис. 7. Здесь наблюдается слабое увеличение глубины канавок с ростом их ширины.

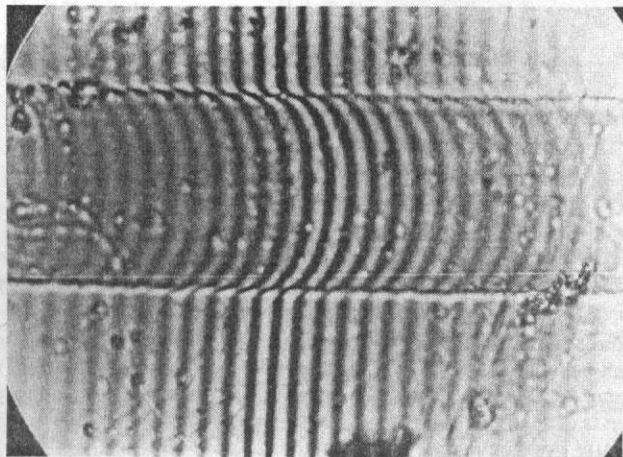


Рис. 8. Фрагмент структуры, 47-я зона, ширина канавки 27.4 мкм. Не – 760 Па,  $Z_m = 5\text{ мм}$ ,  $\tau = 12\text{ с}$ .

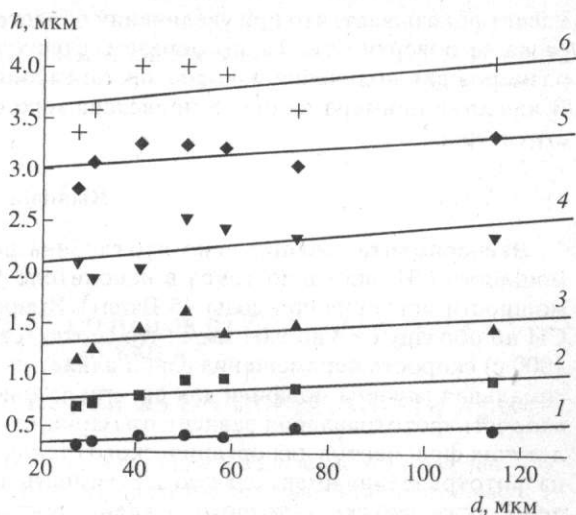


Рис. 7. Глубина фототравления канавок в органическом стекле в зависимости от ширины канавки  $d$  и экспозиционной дозы  $It$ ,  $Z_m = 5\text{ мм}$ ,  $\tau = 12\text{ с}$ . 1 –  $It = 780\text{ мА} \cdot \text{мин}$ ; 2 –  $It = 1570\text{ мА} \cdot \text{мин}$ ; 3 –  $It = 2350\text{ мА} \cdot \text{мин}$ ; 4 –  $It = 3130\text{ мА} \cdot \text{мин}$ ; 5 –  $It = 3920\text{ мА} \cdot \text{мин}$ ; 6 –  $It = 4700\text{ мА} \cdot \text{мин}$ .

Расчет показывает, что при увеличении области экспонирования растет и температура на ее поверхности. Таким образом, следует учитывать влияние геометрических размеров для получения однородных по глубине структур методом фототравления. В качестве примера на рис. 8 приведена микрофотография фрагмента полученной структуры.

### Выводы

Экспериментально получено, что глубина фототравления оргстекла не зависит от мощности СИ вплоть до токов в накопителе 150 мА, что эквивалентно плотности мощности поглощенной дозы 45 Вт/см<sup>3</sup>. В диапазоне скоростей перемещения луча СИ по образцу от 4 до 0.04 мм/с (что соответствует периодам сканирования от 10 до 1000 с) скорость перемещения слабо влияет на глубину получаемого профиля. Максимальная глубина профиля для оргстекла марки ТОСП составила 4.2 мкм, причем скорость фототравления зависит от марки оргстекла. Измеренная длина диффузии летучих фрагментов для органического стекла марки СОЛ составила 10 мкм. Глубина фототравления имеет слабую зависимость от геометрических размеров. Установлено также, что скорость фототравления оргстекла не зависит от типа газовой среды при малых давлениях и в ~2.3 раза увеличивается при увеличении давления до 10<sup>5</sup> Па.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев К.А., Великов Л.В., Душенков С.Д., Иванова М.И. // Поверхность. 1989. № 4. С. 114.
2. Mancini D.C., Taylor J.W., Beall C.E. // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. B6. P. 461.
3. Yamada H., Hori M., Morita S., Hattori S. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. P. 966.
4. Ishimura S., Hirata M., Tanino H. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1983. V. 1. P. 1076.
5. Валиев К.А., Махвиладзе Т.М. // Поверхность. 1985. № 3. С. 57.
6. Валиев К.А. // Физика субмикронной литографии. М.: Наука, 1990. 528 с.
7. Artamonova L.D., Gentslev A.N., Deis G.A. et al. // Rev. Sci. Instr. 1992. V. 63. P. 764.
8. Churin E.G., Koronkevich V.P., Kulipanov G.N. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 1995. V. 359. P. 412.
9. Reznikova E.F., Chesnokov V.V., Zharkova G.I. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 1995. V. 359. P. 400.
10. Kulipanov G.N., Makarov O.A., Mezentseva L.A. et al. // Proc. 4 Int. Conf. on SR sources and 2 Asian Forum on SR, Kyongju, Korea, Oct. 25–25, 1995. POSTECH, Pohang, Kyungbuk, Korea. 1995. P. 396.
11. Koronkevich V.P. et al. // Proc. SPIE. 1995. V. 2648. P. 572.
12. Валиев К.А., Великов Л.В., Душенков С.Д. // Поверхность. 1985. № 5. С. 73.

Институт ядерной физики  
им. Г.И. Будкера СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию  
23.12.1997 г.  
Принята в печать  
20.01.1998 г.

NAZMOV V.P., MISHNEV S.I.

### SYNCHROTRON RADIATION PROMOTED ETCHING OF PLEXI GLASS

The process of direct etching of poly(methyl-methacrylate) block under synchrotron irradiation has been studied. The treatment of PMMA blocks was realized in two wavelength regions 0.5–5 Å and 2–12 Å. The etching depth dependence versus absorption dose of SR in He, air, oxygen atmosphere and in vacuum was obtained. Influence of scanning time of synchrotron radiation beam on the depth of patterns was determined experimentally. An etching rate was equal to 0.28 μm/MGr for  $\Delta\lambda = 0.5\text{--}5\text{ Å}$  and 0.12 μm/MGr for  $\Delta\lambda = 2\text{--}12\text{ Å}$  region. A diffusion length of low-molecular fragments in polymer was equal to 10 μm. A line width in polymer depends on the absorption dose and original mask size.