

07;06.3

©1995

НЕЛИНЕЙНЫЙ ЭФФЕКТ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛЬНО МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ ПРИ УФ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ПОЛИМЕРНУЮ ПЛЕНКУ

*А.П.Александров, А.А.Бабин, Н.М.Битюрин,
С.В.Муравьев, Ф.И.Фельдштейн*

При исследовании особенностей взаимодействия УФ (ультрафиолетового) лазерного излучения с веществом, наряду с абляцией, в последнее время заметно усилился интерес к лазерной модификации вещества в более мягких режимах [1]. Особое место здесь занимают нелинейные эффекты, имеющие порог по энергии в импульсе или мощности лазерного излучения. Изучение таких эффектов интересно с точки зрения как выяснения физики соответствующих процессов, так и приложений в микротехнологии и оптоэлектронике [2,3].

В данной работе сообщается о наблюдении нелинейного эффекта образования нерастворимого слоя в пленке полиметилметакрилата (ПММА) на кремниевой подложке при облучении пятой гармоникой $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ лазера ($\lambda = 216$ нм) в воздухе. Речь идет о глубокой модификации, которая возникала при дозах облучения $D > 1$ Дж/см². При этом облучение проводилось в режиме, когда плотность энергии в импульсе лазерного излучения f была меньше порога абляции.

Возникновение нерастворимого слоя при облучении пленки с изначальными свойствами положительного резиста указывает на качественный уровень ее модификации; как правило, это связывают с образованием сшивок между макромолекулами. Образование такого слоя в ПММА наблюдали при рентгеновском, электронном [6] и ионном [7] облучениях. Однако в этих работах указывалось, что сшитый слой возникает при определенной дозе облучения. Ниже рассматривается ситуация, когда существенна не только доза, но и интенсивность падающего излучения. Выбор пятой гармоники для воздействия на пленку из ПММА связан с тем, что длина волны этого излучения попадает в максимум поглощения сложноэфирной группы — основного хромофора в области дальнего ультрафиолета в ПММА.

Отметим, что воздействие указанного излучения на ПММА в рассматриваемом режиме сопровождается объем-

ным фотохимическим травлением. Предварительное исследование особенностей такого травления ПММА пятой гармоникой проведено в [4].

В данной работе использовались пленки ПММА, нанесенные на кремниевые подложки на центрифуге. Средняя молекулярная масса 160 000. Исходная толщина пленок варьировалась от 3500 до 11 000 Å и измерялась с помощью эллипсометра.

Установка на основе автоматизированного лазерного комплекса и методика облучения пленок подробно описаны в [4]. Средняя плотность энергии в импульсе f , используемая в эксперименте, изменялась от 0.5 до 4 мДж/см². Доза менялась от 1 до 40 Дж/см². Частота следования импульсов 12.5 Гц. После облучения пластины обрабатывались в проявителе (смесь метилэтилкетона и изопропилового спирта в соотношении 2:3) в течение 15–30 с.

Подчеркнем, что растворение в данном случае использовалось нами для диагностики изменений, произошедших в пленке при облучении.

В результате проведенной серии экспериментов установлено следующее.

1. При достаточно малых дозах облучения, меньше “критической” D_{cr} (в наших экспериментах $D_{cr} \sim 10$ Дж/см²), для любых средних плотностей энергии в импульсе из рассматриваемого нами диапазона и для любых толщин пленок облученная область при последующей обработке растворителем смывалась полностью.

2. При облучении пленок разной толщины одной и той же дозой, большей “критической” (например, $D \sim 30$ Дж/см²), для каждой толщины существует пороговая средняя плотность энергии в импульсе (f_1), выше которой после проявления остается нерастворимый остаток, а при $f < f_1$ остаток не образуется.

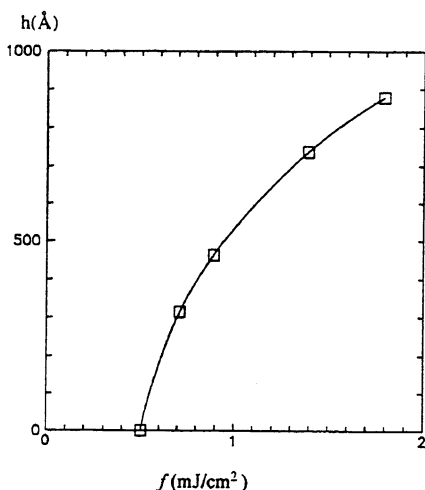
3. Эта пороговая плотность энергии в импульсе уменьшается с увеличением исходной толщины пленки.

4. При увеличении f вблизи f_1 толщина слоя, оставшегося после проявления, увеличивается (см. рисунок), пока не начинает уменьшаться за счет фототравления.

5. Для достаточно толстых пленок (~ 1 мкм) существует второе пороговое значение f_2 , выше которого в облученной области несмотря на то, что $f > f_1$ и $D > D_{cr}$, при проявлении происходит полное удаление полимера.

Утверждения пунктов 2–5 указывают на то, что образование сшитого слоя существенно определяется не только дозой, но и f .

Описанную выше картину качественно можно понять, если принять, что модификация пленки под действием УФ



Зависимость толщины слоя, оставшегося после проявления h , от плотности энергии в импульсе f для фиксированной дозы $D = 30$ Дж/см². Исходная толщина пленки 4300 Å. В данном случае $f \approx 0.5$ мДж/см².

излучения происходит по-разному в областях с различным содержанием кислорода (см., например, [8], [9] и ссылки там), в частности, если предположить, что нерастворимый слой образуется прежде всего в областях, обедненных кислородом. Как показывает простейшая модель окисления, УФ излучение приводит к образованию радикалов, которые являются ловушками молекул кислорода [9]. Концентрация радикалов сразу после лазерного импульса определяется f и много больше, чем равновесная концентрация кислорода. Кислород, диффундируя с поверхности, между лазерными импульсами проходит расстояние $l \sim 1/\sqrt{f}$. Это есть область локализации кислорода, которая, как показывают оценки, приведенные в [4], для сечения поглощения 5-й гармоники Nd-лазера хромофорами ПММА и при используемых f вполне может быть сравнима с толщиной пленки.

Если l оказывается больше, чем размер пленки, то нерастворимый слой не возникает. Это объясняет пороговый по f характер образования нерастворимого слоя, отмеченного в пункте 2 и факт зависимости порога от толщины пленки, указанный в пункте 3. (Согласно этой простейшей модели $f_1 \sim 1/l^2$).

УФ модификация приводит к возникновению сильного наведенного поглощения, поэтому модифицированный слой экранирует подлежащую область и имеет конечные размеры (~ 3000 Å). При достаточно толстой пленке и достаточно

большом $f > f_2$ сшитый слой оказывается отделенным от подложки подслоем растворимого полимера. Естественно, что при проявлении этот подслой вымывается и фрагменты пленки с сшитым полимером удаляются (аналогично тому, что наблюдается при недоэкспонировании негативных резистов [5]). Это объясняет наблюдение, отмеченное в пункте 5.

Отметим, что данное рассмотрение носит оценочный характер и не учитывает ни влияния модификации на размер l , ни того, что рассматриваемые процессы происходят на фоне существенного уменьшения толщины пленки, поэтому реальный механизм экспериментально наблюдаемого эффекта требует дополнительного исследования.

Таким образом, экспериментально установлено, что образование сильно модифицированного нерастворимого слоя при воздействии пятой гармоники Nd лазера на пленки ПММА существенно зависит не только от дозы, но и от плотности энергии в импульсе. В частности, для фиксированной толщины пленки эта зависимость носит пороговый характер. Некоторые особенности образования нерастворимого слоя качественно могут быть поняты, если принять, что сшитый слой образуется прежде всего в обедненной кислородом области пленки.

Авторы благодарят С.И.Анисимова за обсуждение работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94 02-05184-а).

Список литературы

- [1] Baker A.K., Dyer P.E. // Appl. Phys. A. 1993. V. 57. P. 543-544.
- [2] Phillips H.M., Wahl S., Sauerbrey R. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. N 20. P. 2572-2577.
- [3] Askins C.G., Tsai T.-E., Williams G.M. et al. // Opt. Lett. 1992. V. 17. P. 833-835.
- [4] Babin A.A., Bityurin N.M., Polyakov A.V., Fel'dshtein F.I., Khvatova N.L. // Laser Phys. 1992. V. 2. N 5. P. 805-810.
- [5] Моро У. Микролитография. Ч. 2. М.: Мир, 1990. С. 1235. (Moreau W. Semiconductor Lithography. Plenum Press, New York and London, 1988).
- [6] Валиев К.А., Великов Л.В., Душенков С.Д., Сулимов Н.А. // Поверхность. 1987. № 9. С. 94-98.
- [7] Валиев А.В., Шучкин А.Г. // Труды ИОФАН. 1987. Т. 8. С. 87-100.
- [8] Валиев К.А., Великов Л.В., Дорофеев Ю.И., Крамаренко А.С., Скурлат В.Е., Тальрозе В.Л. // Поверхность. 1985. № 6. С. 86.
- [9] Александров А.П., Битюрин Н.М., Генкин В.Н., Миллер А.М. // Поверхность. 1987. № 10. С. 106-114.

Институт прикладной физики РАН
Нижний Новгород

Поступило в Редакцию
27 декабря 1994 г.