

Моделирование фотохимических превращений и фотопотемнения пленок фоторезистов под действием импульсного вакуумного ультрафиолетового излучения

© Н.А. Калитеевская, Р.П. Сейсян

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 13 января 2000 г. Принята к печати 14 января 2000 г.)

Предложено теоретическое описание процесса фотохимического превращения пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников, в частности AsSe. Проведен анализ результатов экспериментов по исследованию фотопотемнения тонких пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников под действием импульсного излучения ArF-эксимерного лазера с длиной волны излучения 193 нм. Установлено, что для материала AsSe процесс фотохимического превращения характеризуется оптической чувствительностью порядка $3 \text{ см}^3/\text{кДж}$ и пороговой интенсивностью света $\sim 17 \text{ кДж}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$.

В последнее время большое внимание уделяется различным свойствам халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), таких как AsSe, As₂Se₃, AsTe и других [1–13]. Такой интерес объясняется как возможностью технических приложений ХСП (например, создание датчиков ионов тяжелых металлов в жидкой среде [5], мембран для химических тонкослойных датчиков [14]), так и интересными физико-химическими свойствами ХСП — в первую очередь способностью к различным фотоиндуцированным трансформациям. К числу таких эффектов можно отнести возникновение и переориентацию фотоиндуцированного дихроизма [3,4,10].

Возможность осуществления фотоиндуцированных трансформаций позволяет рассматривать ХСП как перспективный фоторезист в микроэлектронной технологии. В частности, в [7] показано, что AsSe и As₂Se₃ могут быть использованы в качестве как позитивного, так и негативного фоторезиста.

Значительная часть экспериментальных работ посвящена фотоиндуцированным изменениям свойств под действием излучения видимой области спектра [6,10,11]. Однако трансформации, происходящие в ХСП под воздействием коротковолнового излучения ArF-эксимерного лазера (длина волны $\lambda_0 = 193 \text{ нм}$, так называемая вакуумная ультрафиолетовая область — ВУФ область), обладают рядом важных особенностей [12]. Прежде всего это очень низкий (порядка единиц $\text{мДж}/\text{см}^2$) уровень необходимых доз для заметных фотостимулированных изменений оптических свойств. Изменения оптических свойств сопровождаются фотостимулированным изменением эффективности травления, позволяющим использовать эти ХСП как высокочувствительные неорганические фоторезисты. В частности, в [12] показано, что величина пороговой экспозиции в одноимпульсном режиме при длительности импульса 20 нс для пленки толщиной 200 нм составляет $H = 8 \text{ мДж}/\text{см}^2$, что является достаточно низким значением как для неорганических, так и для органических фоторезистов. Это позволяет осуществить экспонирование *in situ* — без остановки подложки для экспонирования. Другой важной особенностью явля-

ется высокая фотохромная чувствительность $\partial\alpha/\partial H$ (где α — коэффициент поглощения, H — экспозиция), достигающая в ВУФ области спектра до $\sim 10^6 \text{ см}^3/\text{Дж}$ при облучении светом с длиной волны 193 нм. Отметим обнаруженный экспериментальный факт, что на эффективность реакций существенно влияет спектральный состав излучения, и это свидетельствует о нетепловом характере явления.

Важным свойством исследованных фотолитографических процессов является очень высокий контраст изображения. Так, на пленке As₂S₃ методом контактной печати было получено высококачественное изображение периодической структуры с периодом 200 нм при помощи излучения с длиной волны 193 нм [13]. Высокое качество передачи изображения позволяет предположить существование эффекта, усиливающего контрастность передачи изображения.

Необходимо также отметить, что создание новых высокочувствительных резистов, работающих в коротковолновой и ультракоротковолновой областях спектра электромагнитного излучения, в настоящее время является актуальной задачей. Традиционные фоторезисты на основе полиметилметакрилата (ПММА) обладают в ВУФ области спектра низкой фоточувствительностью [15].

Цель данной работы — построение теоретической модели, описывающей процесс фотохимических превращений пленок неорганических фоторезистов, в частности AsSe, под действием ВУФ излучения эксимерного лазера.

Детальное экспериментальное изучение фотохимических превращений пленки AsSe толщиной 200 нм [12] позволяет сделать вывод, что при облучении импульсами с энергией 2 и 4 $\text{мДж}/\text{см}^2$ по достижении экспозиции $H \approx 100 \text{ мДж}/\text{см}^2$ материал пленки переходит в новое состояние, и дальнейшее облучение не приводит к изменению физико-химических свойств пленки. Кроме этого установлено: чем выше энергия импульса, тем меньшая экспозиция требуется для полной засветки пленки — как указывалось выше, при энергии импульса 8 $\text{мДж}/\text{см}^2$ полное фотохимическое превращение пленки достигается в одноимпульсном режиме.

Моделирование фотохимических превращений позитивного фоторезиста описывается уравнениями Дилла [16]. Позитивный фоторезист, как правило, состоит из смолы и фоточувствительного материала, ингибитора, который обладает низкой растворимостью и не дает смоле растворяться при проявлении. Под действием света ингибитор разрушается, и засвеченные участки могут растворяться. Обозначив через $M(z, t)$, $\alpha(z, t)$ и $I(z, t)$ концентрацию ингибитора, коэффициент поглощения света и интенсивность света в данной точке слоя, определяемой координатой z , в текущий момент времени t , получаем уравнения

$$\alpha(z, t) = AM(z, t) + B, \quad (1a)$$

$$\frac{\partial I(z, t)}{\partial z} = -\alpha(z, t)I(z, t), \quad (1б)$$

$$\frac{\partial M(z, t)}{\partial t} = -CM(z, t)I(z, t), \quad (1в)$$

где A и B — некоторые постоянные, C — оптическая чувствительность. Необходимо отметить, что в модели Дилла оптическая чувствительность не зависит от интенсивности света. Следовательно, экспозиция, необходимая для засветки пленки, не зависит от интенсивности падающего света.

В случае ХСП интенсивность света существенно влияет на необходимую экспозицию. Для адекватного описания фотоиндуцированных трансформаций в халькогенидных полупроводниках необходимо модифицировать систему уравнений (1a)–(1в).

Будем полагать, что под действием света материал пленки преобразуется из исходного состояния I в конечное состояние II с другими физическими (например, коэффициентом поглощения) и химическими (например, растворимостью в определенном травителе) свойствами. Обозначим коэффициент поглощения света на длине волны эксимерного лазера (излучение которого и вызывает фотохимические превращения) материалами I и II через α_1 и α_2 соответственно. В процессе облучения материал пленки будет представлять собой смесь материалов I и II. Обозначим относительную концентрацию материалов I и II через ρ_1 и ρ_2 соответственно, так что $\rho_1 + \rho_2 = 1$. Естественно предположить, что коэффициент поглощения облученного материала будет выражаться формулой

$$\alpha = \alpha_1\rho_1 + \alpha_2\rho_2 = \alpha_2 + (\alpha_1 - \alpha_2)\rho_1. \quad (2a)$$

Поглощение в слое происходит по закону Бугера–Ламберта–Бера, так что

$$\frac{\partial I(z, t)}{\partial z} = -\alpha(z, t)I(z, t). \quad (2б)$$

Изменение концентрации исходного материала под действием света должно описываться формулой вида

$$\frac{\partial \rho_1(z, t)}{\partial t} = -f\rho_1(z, t), \quad (2в)$$

где f описывает скорость фотоиндуцированного превращения. Естественно предположить, что величина f

пропорциональна поглощаемому в данной точке слоя потоку световой энергии: $f \sim C\alpha(z, t)I(z, t)$, где чувствительность C имеет размерность [объем][энергия]⁻¹. Физический смысл постоянной C — объем материала, который может быть преобразован из состояния I в состояние II при поглощении единицы энергии.

Кроме этого, необходимо ввести безразмерный зависящий от интенсивности множитель $F[I(z, t)]$, отражающий тот факт, что экспозиция, необходимая для засветки материала, зависит от интенсивности падающего света.

Таким образом, процесс фотохимического преобразования пленки описывается системой дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \alpha(z, t) = \alpha_2 + (\alpha_1 - \alpha_2)\rho_1(z, t), & (3a) \\ \frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha(z, t)I(z, t), & (3б) \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} = -C\alpha(z, t)I(z, t)F(I)\rho_1 & (3в) \end{cases}$$

с начальным условием $\rho_1|_{t=0} = 1$ и граничным условием $I(t)|_{z=0} = I_0(t)$, где $I_0(t)$ — интенсивность падающего света.

Наиболее эффективным способом контроля фотоиндуцированных изменений в процессе облучения является анализ фотопотемнения, при котором измеряется пропускание света через слой, как правило, на пробной длине волны λ_p , отличной от длины волны эксимерного лазера. Обозначив коэффициенты поглощения света материалов I и II на пробной длине волны через β_1 и β_2 и приняв аналогично (2a), что коэффициент поглощения материала в процессе облучения описывается формулой

$$\beta = \beta_1\rho_1 + \beta_2\rho_2, \quad (4)$$

получаем, полагая подложку прозрачной, коэффициент пропускания света T на пробной длине волны в виде

$$T(t) = \exp\left\{-\int_0^d [\beta_2 + (\beta_1 - \beta_2)\rho_1(z, t)] dz\right\}, \quad (5)$$

где d — толщина слоя фоторезиста.

Зависимость от интенсивности (множитель $F(I)$) может быть определена путем построения детальной микроскопической теории фотоиндуцированного преобразования или феноменологическим путем — с помощью анализа кривых фотопотемнения, из которых следует, что функция $F(I)$ должна обладать следующими свойствами: во-первых, при малых интенсивностях падающего света фотоиндуцированные трансформации пренебрежимо малы, и $F(I)$ должна стремиться к нулю; во-вторых, известно, что многие фотохимические процессы характеризуются пороговой интенсивностью излучения — процесс фотоиндуцированного преобразования начинается при превышении интенсивностью света некоторой пороговой величины I_{th} ; в-третьих, скорость

преобразования не может возрасти до бесконечности, т. е. величина $F(I)$ должна быть ограничена.

Хотя истинный вид функции $F(I)$ нам не известен, мы будем аппроксимировать ее выражением

$$F(I) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{th} \left(\frac{I - I_{th}}{\delta} \right) \right\}, \quad (6)$$

которое удовлетворяет всем трем перечисленным критериям. Имеющий размерность энергии параметр δ характеризует размытие пороговой интенсивности. В случае, когда размытие δ мало, засвечивается только слой пленки фоторезиста толщиной z_{th} , определяемой выражением

$$z_{th} = -\frac{1}{\alpha_1} \ln \left(\frac{I_{th}}{I_0} \right), \quad (7)$$

как показано на рис. 1.

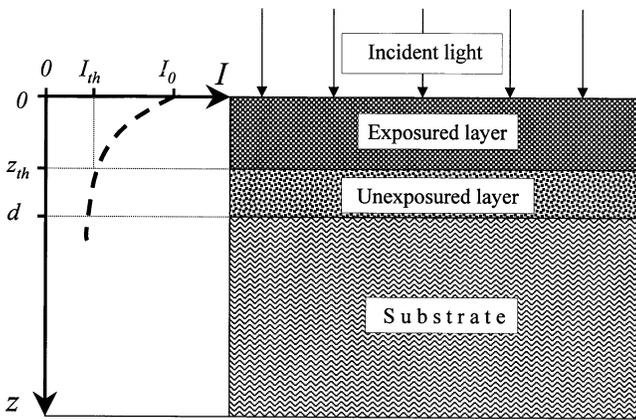


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемой структуры: слой фоторезиста, нанесенный на подложку. Показан также профиль интенсивности света I в толще резиста. Пороговая толщина z_{th} , соответствующая пороговой интенсивности I_{th} , отмечает границу между засвеченным и незасвеченным участками.

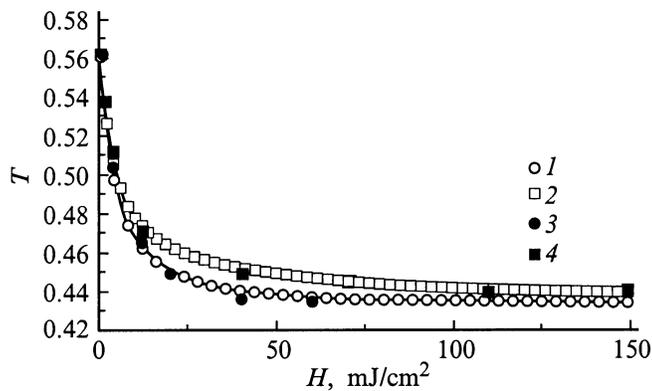


Рис. 2. Кривые фотопотемнения: зависимость коэффициента пропускания света на пробной длине волны $\lambda_p = 630 \text{ нм}$ от экспозиции, осуществляемой в импульсном режиме. 1, 2 — экспериментальные данные при энергии импульса 2 и 4 мДж соответственно; 3, 4 — данные работы [14].

Моделирование фотохимических превращений и фотопотемнения пленок фоторезистов под действием импульсного вакуумного ультрафиолетового излучения

Длина волны, нм	Коэффициент поглощения до облучения, см^{-1}	Коэффициент поглощения после облучения, см^{-1}	Примечание
630	$\beta_1 = 2.9 \cdot 10^4$	$\beta_2 = 4.1 \cdot 10^4$	Пробная длина волны Длина волны эксимерного лазера
193	$\alpha_1 = 1.0 \cdot 10^5$	$\alpha_2 = 1.2 \cdot 10^5$	

На рис. 2 показаны экспериментальные [14] и расчетные зависимости фотопотемнения пленок AsSe толщиной 200 нм под действием импульсного излучения эксимерного лазера. При моделировании были использованы следующие значения параметров, обеспечивающие наилучшее согласие результатов расчетов с экспериментальными данными: чувствительность $C = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{Дж}$, пороговая интенсивность $I_{th} = 1.7 \cdot 10^4 \text{ Дж/см}^2 \cdot \text{с}$ и размытие $\delta = 8.5 \cdot 10^3 \text{ Дж/см}^2 \cdot \text{с}$. Коэффициенты поглощения пленки до и после облучения, экспериментально определенные в [14], представлены в таблице. Необходимо отметить, что важное значение для результатов моделирования имеют не только энергия и длительность, но и форма импульса во времени: та часть энергии импульса, которая соответствует "хвостам" на переднем и заднем фронтах импульса, имеет интенсивность ниже пороговой. Некоторое расхождение экспериментальных и расчетных зависимостей на рис. 2 может быть объяснено тем, что реальная временная зависимость интенсивности в импульсе эксимерного лазера не соответствует гауссовой, которая использовалась нами при моделировании.

Параметры C , I_{th} и δ могут быть оценены исходя из наклона $K = \partial T / \partial H$ кривой фотопотемнения $T(H)$ при начале облучения. Полагая, что падающий импульс имеет прямоугольную форму, мы можем записать

$$K = \frac{\partial T}{\partial H} = \frac{1}{I_0} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (8)$$

где I_0 — интенсивность импульса. Подставляя в (8) значение коэффициента пропускания (5), получаем

$$K = \frac{1}{I_0} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \exp \left(- \int_0^d [\beta_2 + (\beta_1 - \beta_2) \rho_1] dz \right) \right\}, \quad (9)$$

или

$$K = \frac{1}{I_0} \exp \left\{ - \int_0^d [\beta_2 + (\beta_1 - \beta_2) \rho_1] dz \right\} \times \int_0^d (\beta_2 - \beta_1) \frac{\partial \rho_1}{\partial t} dz. \quad (10)$$

Принимая во внимание уравнение (3в), можем преобразовать (10) к виду

$$K = \frac{1}{I_0} \exp \left\{ - \int_0^d [\beta_2 + (\beta_1 - \beta_2) \rho_1] dz \right\} \times \int_0^d (\beta_1 - \beta_2) C \alpha(z) I(z) F[I(z)] \rho_1 dz. \quad (11)$$

В начале экспозиции, в момент времени $t = 0$, пленка состоит из материала типа I, следовательно, $\rho_1 = 1$, $\alpha = \alpha_1$, $\beta = \beta_1$. Зависимость интенсивности света внутри пленки фоторезиста имеет вид $I(z) = I_0 \exp(-\alpha_1 z)$, что позволяет переписать (11) в виде

$$K = (\beta_1 - \beta_2) C \exp \left(- \int_0^d \beta_1 dz \right) \times \int_0^d \alpha_1 \exp(-\alpha_1 z) F[I_0 \exp(-\alpha_1 z)] dz. \quad (12)$$

Выражение $\exp \left(- \int_0^d \beta_1 dz \right)$ есть не что иное, как коэффициент пропускания света в начальный момент времени T_{β_1} . Учитывая соотношение (6), получаем окончательно

$$K = T_{\beta_1} (\beta_2 - \beta_1) C \left\{ 1 - \exp(-\alpha_1 d) + \int_0^d \exp(-\alpha_1 z) \operatorname{th} \left[\frac{I_0 \exp(-\alpha_1 z) - I_{th}}{\delta} \right] dz \right\}. \quad (13)$$

Для предварительных оценок чувствительности C , учитывая, что коэффициент поглощения α имеет порядок 10^5 см^{-1} , а толщина слоя фоторезиста, как правило, составляет сотни нанометров, можно использовать приближенное соотношение [13]

$$K \approx T_{\beta_1} (\beta_2 - \beta_1) C. \quad (14)$$

В заключение перечислим основные результаты работы.

Предложена модель для теоретического описания фотоиндуцированных трансформаций в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Модель позволяет объяснить нарушение закона взаимозаменяемости длительности экспозиции и интенсивности света и эффект усиления контраста передачи изображения, экспериментально обнаруженные для фоторезистов на основе AsSe. Проведенное моделирование экспериментов по фотопотемнению пленок AsSe позволяет утверждать, что предложенная модель достаточно адекватно описывает фотоиндуцированные трансформации халькогенидных стеклообразных полупроводников.

Список литературы

- [1] V. Mastelaro, S. Benazeth, H. Dexpert. J. de Physique IV, **2** (c2), 195 (1992).
- [2] C.J. Benmore, P.S. Salmon. Phys. Rev. Lett., **73** (2), 264 (1994).
- [3] V. Lyubin, M. Klebanov, V. Tikhomirov, G. Adriaenssens. Non-Cryst. Sol., **200**, p. 2, 719 (1996).
- [4] G.J. Adriaenssens, V.K. Tikhomirov, S.R. Elliott. J. Non-Cryst. Sol., **230**, p. B, 688 (1998).
- [5] M. Brun, H. Klewe-Nebenius, G. Pfennig, E. Bychkov, H.J. Ache. Surf. Coat. Technol., **97** (1-3), 707 (1997).
- [6] V. Palyok, A. Mishak, I. Szabo, D.L. Beke, A. Kikineshi. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc., **68** (4), 489 (1999).
- [7] V.M. Lubin, A.M. Sedykh, N.N. Smirnova, V.P. Shilo. Soviet. Microelectronics, **18** (6), 303 (1989).
- [8] S.V. Mamedov, M.D. Mikhailov, V.G. Pogoreva, O.A. Yakovuk. Inorganic materials, **23** (11), 1592 (1987).
- [9] A.V. Razin. Inorganic materials, **17** (2), 162 (1981).
- [10] V. Lyubin, M. Klebanov. Phys. Rev. B, **53** (18), 11 924 (1996).
- [11] A.A. Kikineshi, V.I. Mikla, D.G. Semak, M.M. Shplyak. Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal, **28** (5), 786 (1983).
- [12] Е.Г. Бараш, А.Ю. Кабин, В.М. Любин, Р.П. Сейсян. ЖТФ, **62** (3), 106 (1992).
- [13] Л.Г. Гладышева, Н.А. Калитеевская, Р.П. Сейсян, Д.В. Смирнов. Письма ЖТФ, **22** (15), 91 (1996).
- [14] A.V. Legin, E.A. Bychkov, Y.G. Vlasov. Sensors and Actuators B, **15** (1-3), 184 (1993).
- [15] E.A. Chandross, E. Reichmanis, C.W. Wilkins et al. Sol. St. Technol., **24** 81 (1981).
- [16] F.H. Dill, W.P. Hornberger, P.S. Hauge. IEEE Trans. Electron. Dev., **ED-22** (7), 445 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

Modelling photochemical transformations and photo-fogging of photoresist films under action of pulse vacuum ultra-violet radiation

N.A. Kaliteevskaya, R.P. Seisyan

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia