

09

Оптимизация технологии изготовления дифракционных Si-решеток треугольного профиля для мягкого рентгеновского и экстремального ультрафиолетового излучения

© Д.В. Мохов,¹ Т.Н. Березовская,¹ К.Ю. Шубина,¹ Е.В. Пирогов,¹ А.В. Нащекин,² В.А. Шаров,^{1,2} Л.И. Горай^{1,3}

¹ Академический университет им. Ж.И. Алферова,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт аналитического приборостроения РАН,
190103 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dm_mokhov@rambler.ru

Поступило в Редакцию 1 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 1 апреля 2022 г.

Принято к публикации 1 апреля 2022 г.

Жидкостным анизотропным травлением вицинальных пластин монокристаллического кремния (111)⁴ получены высокоэффективные дифракционные решетки с блеском, работающие в мягком рентгеновском и экстремальном ультрафиолетовом излучении. Представлена усовершенствованная экспериментальная технология изготовления Si-решеток треугольного профиля как среднечастотных (250 и 500 nm⁻¹), так и высокочастотной 2500 nm⁻¹. Оптимизированы стадии получения Cr-маски для травления канавок, удаления Si-выступов с целью сглаживания профиля, полирования поверхности для уменьшения шероховатости. Описан способ получения сглаженного треугольного профиля Si-решетки и полированной поверхности штрихов путем жидкостного травления одновременно в одном процессе.

Ключевые слова: дифракционная решетка, жидкостное травление Si, треугольный профиль штрихов, АСМ, РЭМ.

DOI: 10.21883/JTF.2022.08.52782.74-22

Введение

Жидкостное анизотропное травление канавок в монокристалле Si(111) с разориентацией, предложенное впервые авторами [1], используется и оптимизируется для изготовления отражательных решеток с блеском многими исследователями [2–5]. В результате анизотропного травления в КОН образуются кремниевые выступы, которые уменьшают длину отражающей грани, затеняют соседнюю грань и мешают атомному потоку во время осаждения отражающего покрытия. Для удаления Si-выступов выполняют сглаживающее травление в многоэтапной процедуре из нескольких (9–26) циклов обработки в травителях (пиранья/HF) [6] или (RCA-1/HF) [4]. Мы обрабатываем Si-решетку для удаления Si-выступов в сглаживающем травителе в один этап при небольшой длительности травления, а затем в полирующем травителе для уменьшения шероховатости поверхности отражающих граней [7].

В настоящей работе была поставлена задача подобрать травитель, который в одном процессе одновременно и сглаживает профиль, и полирует поверхность. С помощью растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой микроскопий (АСМ) исследовали изменение профиля Si-решетки и шероховатости отражающей грани после анизотропного травления в КОН и последующей обработки в сглаживающе-полирующих травителях.

1. Формирование защитной маски

Cr-маску на поверхности Si-подложки можно формировать разными способами. Авторы [8] при изготовлении решетки треугольного профиля получают маску хрома реактивным ионным травлением через маску резиста. При изготовлении среднечастотной Si-решетки треугольного профиля мы получали Cr-маску путем жидкостного травления хрома в цериевом травителе через маску фоторезиста [9]. Практические пределы применимости жидкостного химического травления (ЖХТ) определяются его разрешением (1.5–2.0 μm) и изменением размеров при травлении (0.2–0.5 μm). Хотя длительность жидкостного травления слоя хрома толщиной 20–30 nm для получения Cr-маски невелика (20–30 s), все же боковое подтравливание под Cr-полоски оказывается достаточно большим (до 0.2 μm) по сравнению с закладываемой шириной (1 μm) Cr-полосок на маске фоторезиста для среднечастотной решетки периодом 2 μm. При изготовлении высокочастотных решеток (период 100–500 nm) метод ЖХТ для формирования Cr-маски неприменим, поскольку ширина защитных Cr-полосок очень мала (40–200 nm). Поэтому взамен получения Cr-маски путем ЖХТ мы применили „взрыв металлизации“, который пригоден для решеток различного периода в диапазоне от ~ 0.1 до ~ 10 μm.

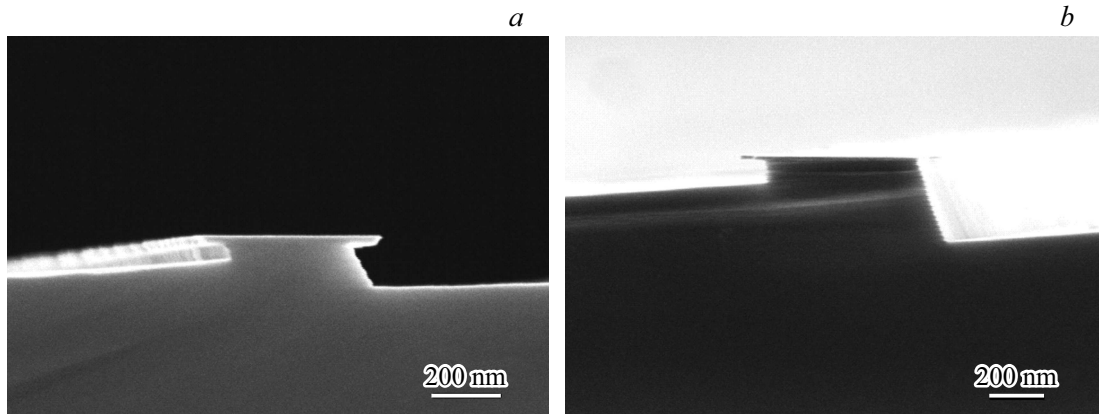


Рис. 1. РЭМ изображение Cr-маски после анизотропного травления Si-решетки в КОН: *a* — период $2\ \mu\text{m}$, *b* — период $4\ \mu\text{m}$.

Независимо от способа формирования защитной маски, очень важно подобрать оптимальную ширину Cr-полосок на Cr-маске для Si-решеток разного периода: не слишком узких, чтобы была обеспечена защита при травлении в КОН, и не слишком широких, чтобы Si-выступы не были слишком широкими, т.к. для их удаления потребуется более длительное сглаживающее травление. При травлении в КОН происходит боковое подтравливание кремния под Cr-маской, что приводит к уменьшению ширины области сцепления Cr-полосок с поверхностью кремния на $0.04\text{--}0.4\ \mu\text{m}$ (в зависимости от длительности травления), поэтому ширина защитных Cr-полосок должна быть достаточной, чтобы Cr-маска не отваливалась. Чем больше глубина травления, а значит длительность травления, тем больше боковое подтравливание под Cr-маску. Изображения Cr-маски, полученной взрывом металлизации с РЭМ после травления в КОН, представлены на рис. 1.

2. Сглаживание—полирование поверхности

Анизотропное травление канавок в КОН и сглаживающее травление для удаления Si-выступов не должны ухудшать качество поверхности. Для этого требуется тщательная оптимизация процессов травления решетки. Для уменьшения шероховатости отражающей поверхности Si-решеток применяют разные приемы, например, добавляют поверхностно-активные вещества в травитель [10]. Анизотропное травление в растворе NH_4F может обеспечить атомно гладкую поверхность [11] с шероховатостью $1.1\ \text{\AA}$ [5].

Заметим, что среднеквадратичное отклонение (R_{ms}) шероховатости полированной поверхности используемых нами Si-подложек $(111)^4$ составляет $\sim 0.15\ \text{nm}$ ($1 \times 1\ \mu\text{m}^2$); аналогичный параметр у разных авторов варьирует от ~ 0.1 [5] до $\sim 0.3\ \text{nm}$ [12].

Технология анизотропного травления в КОН, оптимизированная нами для образцов малого размера

$\sim 10 \times 15\ \text{mm}^2$ [9], была применена для больших образцов (целая Si-пластина $\text{O}76.2\ \text{mm}$ или ее 1/2 часть). На больших образцах после анизотропного травления канавок в КОН наблюдалось увеличение шероховатости поверхности, в основном среднечастотной, проявляющейся как волнистость, которая осталась и после удаления Si-выступов (рис. 2). Среднеквадратичное отклонение шероховатости поверхности составило $1.2\text{--}1.5\ \text{nm}$ (поле $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$, 512 точек в одномерном скане) и $3.0\text{--}5.5\ \text{nm}$ ($20 \times 20\ \mu\text{m}^2$), что неприемлемо для рентгеновской дифракционной решетки.

В ранее используемой нами технологии после травления канавок в КОН и удаления Cr-маски Si-решетку помещали сначала в сглаживающий травитель для удаления Si-выступов, а затем в полирующий травитель для уменьшения шероховатости поверхности. На основе результатов экспериментов по полированию поверхности в предыдущем исследовании был выбран полирующий травитель ТМАН [7]. Среднеквадратичное отклонение шероховатости поверхности Si-решетки после полирования в ТМАН составляет $\sim 0.25\text{--}0.34\ \text{nm}$ ($1 \times 1\ \mu\text{m}^2$), что удовлетворительно для нанесения подходящего отражающего покрытия на Si-решетку, работающую в ЭУФ–МР диапазонах. Приемлемой для применений в

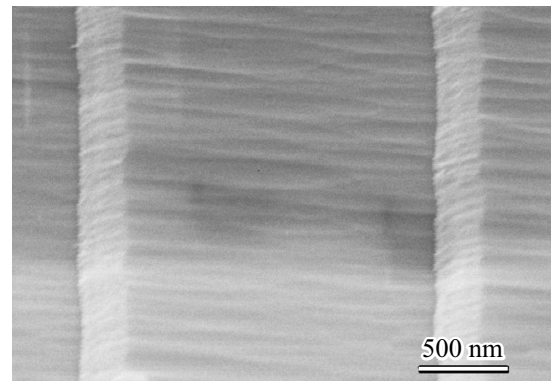


Рис. 2. РЭМ изображение Si-решетки после удаления Si-выступов.

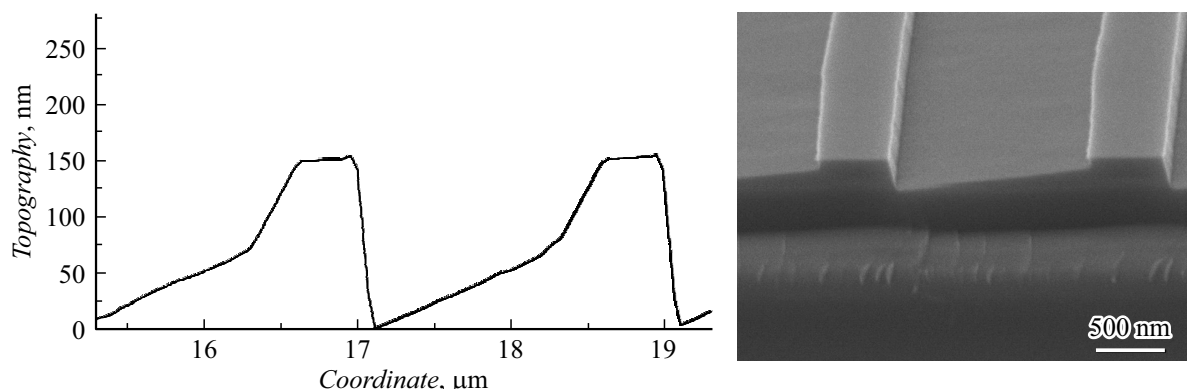


Рис. 3. АСМ профиль и РЭМ изображение Si-решетки после анизотропного травления в КОН и удаления Cr-маски, высота Si-выступа 83 nm.

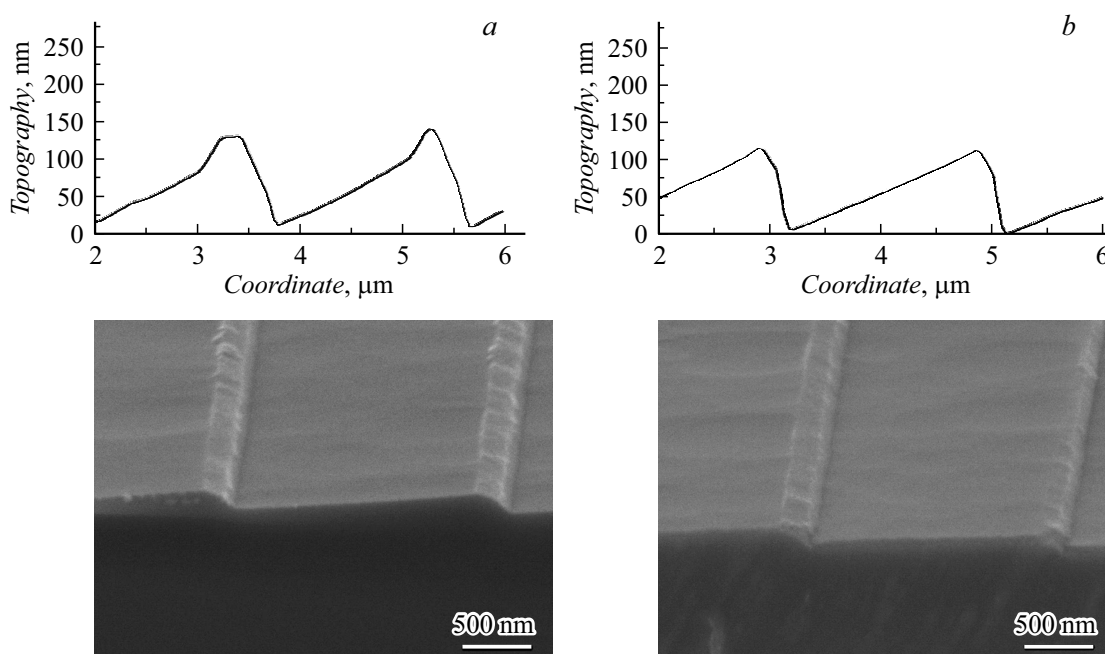


Рис. 4. АСМ профили и РЭМ изображения после обработки в травителе № 1: *a* — без ПАВ; *b* — с ПАВ.

ЭУФ считается СКО шероховатости поверхности решетки $\sim 0.4\text{--}1\text{ nm}$ [6], а для применений в мягком рентгеновском (МР) диапазоне — $\sim 0.3\text{--}0.4\text{ nm}$ [4,13].

В качестве оптимального технологического решения предпочтительно подобрать такой травитель, обработка в котором позволит выполнить в одном процессе одновременно и удаление Si-выступов, и полирование поверхности (удаление волнистости, т.е. среднечастотной шероховатости). В разд. 2 представлены результаты продолжения наших экспериментов по сглаживанию профиля и полированию поверхности Si-решетки в травителях, которые одновременно удаляют с поверхности как Si-выступы, так и менее крупные неровности (волнистость) без искажения треугольного профиля и без нарушения плоскостности (без искривления поверхности) отражающей грани.

Образец Si-решетки (рис. 3), в котором средняя высота Si-выступов после анизотропного травления в КОН и удаления Cr-маски составила $\sim 83\text{ nm}$, был разделен на 4 фрагмента для исследования процесса сглаживания профиля и полирования поверхности. Фрагменты были по-разному обработаны:

1) в щелочном неорганическом травителе (далее — травитель № 1) без добавки поверхностно-активного вещества (ПАВ) (фрагмент № 1) и с добавкой ПАВ (фрагмент № 3) (рис. 4);

2) в щелочном органическом травителе (далее — травитель № 2) в один шаг (фрагмент № 2) и в два шага (фрагмент № 4) (рис. 5);

3) по очереди в двух травителях — фрагмент № 1, обработанный в травителе № 1 без добавки ПАВ, затем был обработан в травителе № 2 (рис. 6).

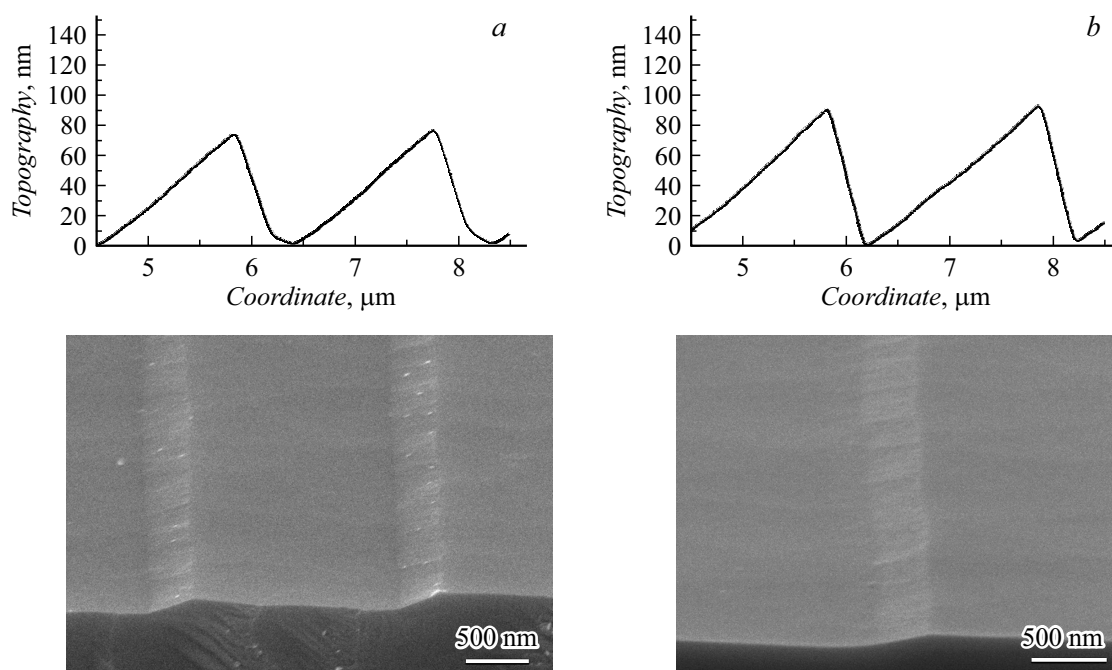


Рис. 5. АСМ профили и РЭМ изображения после обработки в травителе № 2: *a* — за 1 шаг; *b* — в 2 шага.

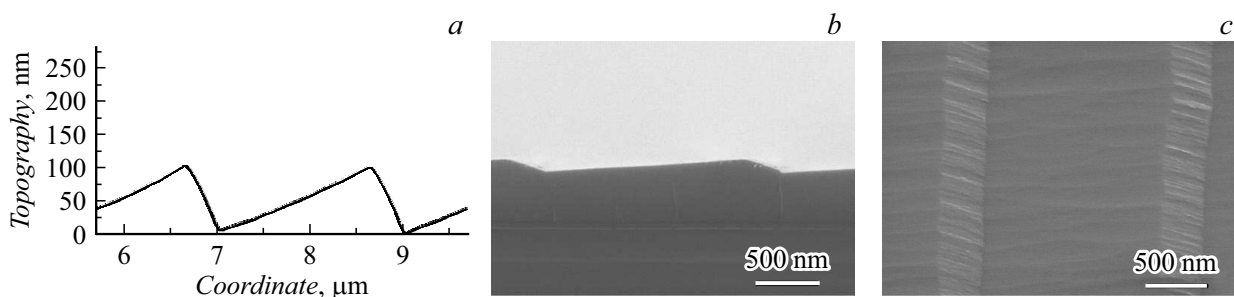


Рис. 6. АСМ профили и РЭМ изображения фрагмента после обработки в травителе № 1 без ПАВ и с последующей обработкой в травителе № 2.

Параметры отражающей грани фрагментов Si-решетки, период $2\ \mu\text{m}$

№ фрагмента решетки	Химическая обработка	Количество шагов	Параметры отражающей грани		
			Длина, nm	Кривизна, $C, ^\circ$	$R_{\text{ms}} (1 \times 1\ \mu\text{m}^2)$
Исходный	Травление в КОН	1	1064	0.04	1.12
1	Травитель № 1 без ПАВ	1	1750	0.67	0.58
3	Травитель № 1 с ПАВ	1	1586	0.27	0.46
2	Травитель № 2	1	1251	0.24	0.21
4	Травитель № 2	2	1520	0.38	0.24
1	Травитель № 1 без ПАВ и травитель № 2	2	1542	0.45	0.36

Профили АСМ и РЭМ-изображения фрагментов № 1–4 после обработки представлены на рис. 4–6, результаты измерения параметров отражающей грани приведены в таблице.

На рис. 4 видно, что после обработки одинаковой длительности в травителе № 1 без добавления ПАВ Si-выступы удалены не полностью, максимальная высота оставшихся Si-выступов $\sim 34\ \text{nm}$ (рис. 4, *a*); с добавкой

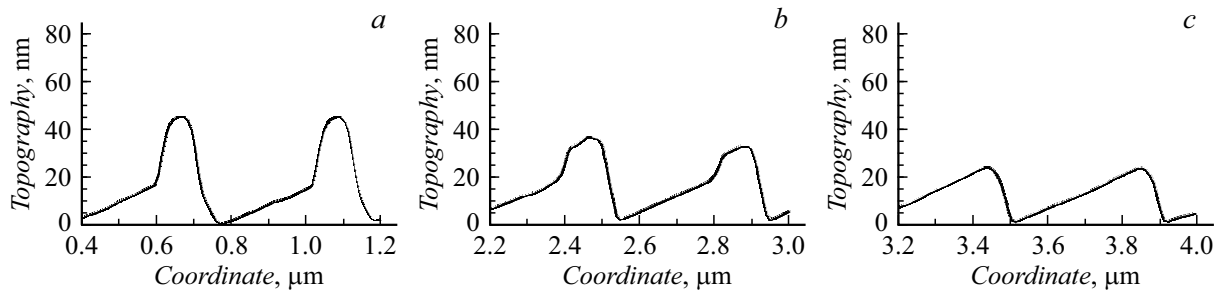


Рис. 7. АСМ профили образца Si-решетки после травления: *a* — в KOH, Cr-маска удалена, высота Si-выступа 28 нм; *b* — в травителе № 1 с ПАВ, высота Si-выступа 11 нм; *c* — дополнительная обработка в травителе № 1 с ПАВ.

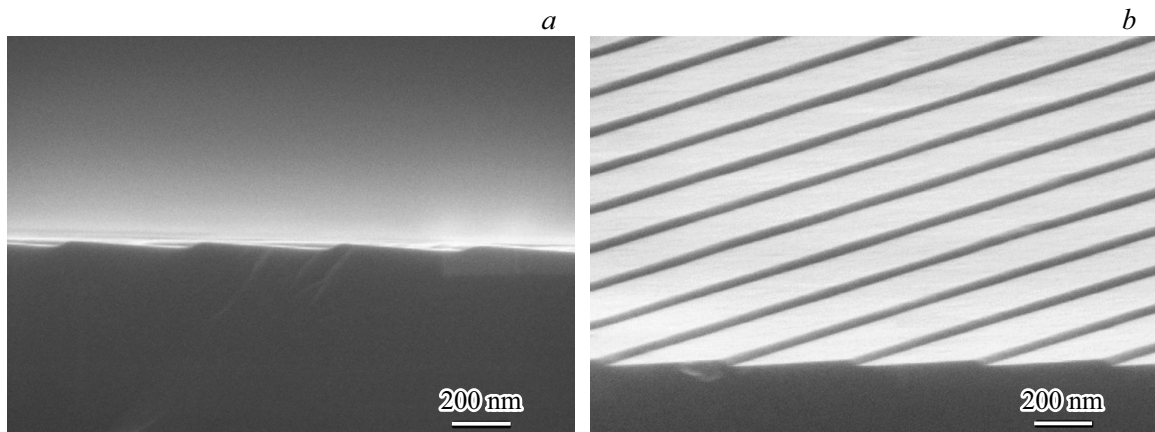


Рис. 8. РЭМ изображения готовой Si-решетки, период 400 нм: *a* — поперечный срез; *b* — изометрия, угол 10°.

ПАВ Si-выступы удалены, профиль сглажен (рис. 4, *b*). Наличие ПАВ в растворе способствует увеличению скорости травления Si-выступов, а также снижению СКО шероховатости поверхности.

На рис. 5 видно, что после обработки в травителе № 2, выполненной при одинаковой длительности в один шаг (рис. 5, *a*) и в два шага (рис. 5, *b*), Si-выступы полностью удалены, при этом СКО шероховатости значительно уменьшилось.

Образец, который ранее был обработан в травителе № 1 без добавки ПАВ (рис. 4, *a*), для полного удаления оставшихся Si-выступов был обработан в травителе № 2, после чего Si-выступы оказались удалены полностью и профиль сглажен (рис. 6).

В результате исследования сглаживания—полирования среднечастотной решетки был выбран травитель № 1 с добавкой ПАВ для использования при изготовлении высокочастотной Si-решетки периодом 400 нм для удаления Si-выступов высотой 28–37 нм. При выборе травителя учитывали не только значение шероховатости, но и другие параметры отражающей грани (длина и плоскостность), влияющие на дифракционную эффективность решетки (см. таблицу). Профили АСМ высокочастотной решетки на разных стадиях изготовления показаны на рис. 7.

После сглаживающе—полирующего травления в травителе № 1 с добавкой ПАВ высокочастотная Si-решетка имеет следующие параметры: длина рабочей грани 314 нм, глубина штриха 21 нм, СКО шероховатости 0.78 нм ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$). На рис. 8 показаны РЭМ-изображения готовой Si-решетки со сглаженным профилем.

3. Условия достижения высокой дифракционной эффективности Si-решетки

Высокая дифракционная эффективность решеток, работающих в высоких порядках спектра в диапазоне МР и УЭФ излучения, достигается за счет качества формирования отражающих граней решетки в процессе ее изготовления [9]. Процесс изготовления решетки с блеском должен обеспечить достижение оптимальных параметров отражающей грани: отсутствие Si-выступов, большая длина, плоскостность (отсутствие кривизны) и низкая шероховатость, что определяется условиями анизотропного травления канавок, а также сглаживающего и полирующего травления.

Нами проведено исследование влияния случайной шероховатости на отражательную способность решеток путем моделирования с помощью программы PCGrate.

и получена оценка из известных приближений Дебая–Валлера и Нево–Кросе приемлемой шероховатости, не влияющей на коэффициенты отражения в МР–ЭУФ излучении: Rms шероховатости должно быть не более 0.5 nm. Этот критерий мы используем в практической работе.

Чтобы выбрать сглаживающий–полирующий травитель и подобрать оптимальный режим обработки, были определены параметры отражающей грани из АСМ профилей исследованных фрагментов Si-решетки (см. таблицу). В качестве показателя кривизны (C) принята разность между значениями углов наклона верха и низа отражающей грани, измеренных для верха с учетом „30% точек вверху грани“ и для низа с учетом „30% точек внизу грани, отбросив 10% точек от самой нижней точки“; единица измерения C — угловой градус. Рассчитанное значение C сравнивается с погрешностью измерений (СКО) угла наклона отражающей грани на основе обработки АСМ-профилей, измеренных на длине 10 периодов в двух областях, отстоящих друг от друга на расстоянии не менее 1000 периодов. Из данных таблицы видно, что длина отражающей грани за счет удаления Si-выступов увеличилась на 18–49%, а R_{ms} шероховатости уменьшилось до приемлемых значений за счет полирования поверхности.

Таким образом, изменяемыми условиями сглаживающего и полирующего травления являются химический состав и концентрация травителя, температура обработки, положение образца при травлении (вертикальное или горизонтальное), условия перемешивания, количество и длительность шагов обработки, последовательность обработки в травителях. Будущие эксперименты будут направлены на подбор оптимальных условий сглаживающего и полирующего (или сглаживающе–полирующего) травления, воспроизводимо обеспечивающих наилучшие параметры отражающей грани: длину, кривизну, шероховатость.

Заключение

Таким образом, поставленная задача — выполнить одновременно сглаживающее и полирующее травление в одном процессе — успешно реализована для различных частот изготавливаемых МР–ЭУФ решеток (периоды 0.4, 2 и 4 μm). При этом получены сглаженный треугольный профиль без Si-выступов и ровная, чистая, гладкая поверхность с приемлемой шероховатостью: СКО шероховатости варьируется от 0.21 до 0.58 nm ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$). Наши дальнейшие усилия будут направлены на оптимизацию условий сглаживающего–полирующего травления для получения наилучших параметров рабочей грани, от которых зависит дифракционная эффективность, а также исследованию зависимости дифракционных свойств Si-решетки от параметров рабочей грани. Кроме того, должна быть выполнена оптимизация расчетной эффективности для дифракционных решеток с

измеренным профилем штрихов, работающих в различных диапазонах спектра, порядках и схемах дифракции (классической и конической) [14–16]. Измерения эффективности должны подтвердить правильность и надежность выбранных оптимизационных процедур.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) (20-02-00326) в части экспериментальных исследований. Работа Л.И. Горая, А.С. Дашкова, Д.В. Мохова, Е.В. Пирогова и К.Ю. Шубиной поддержана Российским научным фондом (РНФ) (19-12-00270-П) в теоретической части.

Конфликт интересов

У авторов отсутствует конфликт интересов.

Список литературы

- [1] P. Philippe, S. Valette, M. Mendez, D. Maestre. Appl. Opt., **24** (7), 1006 (1985). DOI: 10.1364/AO.24.001006
- [2] A.E. Franke, M.L. Schattenburg, E.M. Gullikson, J. Cottam, S.M. Kahn, A. Rasmussen. J. Vac. Sci. Technol. B, **15**, 2940 (1997). DOI: 10.1116/1.589759
- [3] D.M. Miles, J.A. McCoy, R.L. McEntaffer, C.M. Eichfeld, G. Lavalley, M. Labella, W. Drawl, B. Liu, C.T. DeRoo, T. Steiner. Astrophys. J., **869** (2), 12 (2018). DOI: 10.3847/1538-4357/aacc73
- [4] L. Golub, P. Cheimets, E.E. DeLuca, C.A. Madsen, K.K. Reeves, J. Samra, S. Savage, A. Winebarger, A.R. Brucoleri. J. Space Weather Space Clim., **10**, 37 (2020). DOI: 10.1051/swsc/2020040
- [5] D.L. Voronov, R. Cambie, E.M. Gullikson, V.V. Yashchuk, H.A. Padmore, Y.P. Pershin, A.G. Ponomarenko, V.V. Kondratenko. Proc. SPIE, **7077**, 12 (2008). DOI: 10.1117/12.795377
- [6] D.L. Voronov, E.H. Anderson, R. Cambie, F. Salmassi, E.M. Gullikson, V.V. Yashchuk, H.A. Padmore, M. Ahn, C.-H. Chang, R.K. Heilmann, M.L. Schattenburg. Proc. SPIE, **7448**, 74480J (2009). DOI: 10.1117/12.82692
- [7] Д.В. Мохов, Т.Н. Березовская, Е.В. Пирогов, А.В. Нашекин, В.А. Шаров, Л.И. Горай. Тез. докл. конф. КЭЛТ-2021 (Черноголовка, Россия, 2021), с. 291.
- [8] U.D. Zeitner, T. Fugel-Paul, T. Harzendorf, M. Heusinger, E.-B. Kley. Spectrometer Gratings Based on Direct-Write e-Beam Lithography [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.brega.inaf.it/DispersingElements2017/slides/Zeitner.pdf>, свободный. (дата обращения: 27.04.2022).
- [9] Л.И. Горай, Т.Н. Березовская, Д.В. Мохов, В.А. Шаров, К.Ю. Шубина, Е.В. Пирогов, А.С. Дашков. ЖТФ, **91** (10), 1538 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.10.51368.81-21
- [10] M. Ahn, R.K. Heilmann, M.L. Schattenburg. J. Vac. Sci. Technol. B, **26** (6), 2179 (2008). DOI: 10.1364/OE.16.008658
- [11] S.-E. Bae, M.-K. Oh, N.-K. Min, S.-H. Paek, S.-I. Hong, Ch.-W.J. Lee. Bull. Korean Chem. Soc., **25** (12), 1822 (2004). DOI: 10.33961/jecst.2020.00920
- [12] B. Sheng, X. Xu, Y. Liu, Y. Hong, H. Zhou, T. Huo, S. Fu. Opt. Lett., **34** (8), 1147 (2009). DOI: 10.1364/OL.34.001147

- [13] F. Salmassi, P.P. Naulleau, E.M. Gullikson, D.L. Olynick, J.A. Liddle. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **24** (4), 1136 (2006). DOI: 10.1116/1.2212435
- [14] D.L. Voronov, M. Ahn, E.H. Anderson, R. Cambie, Ch.-H. Chang, L.I. Goray, E.M. Gullikson, R.K. Heilmann, F. Salmassi, M.L. Schattenburg, T. Warwick, V.V. Yashchuka, H.A. Padmore. *Proc. SPIE*, **7802**, 780207 (2010). DOI: 10.1117/12.861287
- [15] L. Goray, M. Lubov. *J. Appl. Cryst.*, **46**, 926 (2013). DOI: 10.1107/S0021889813012387
- [16] L. Goray, W. Jark, D. Eichert. *J. Synchrotron Rad.*, **25**, 1683 (2018). DOI: 10.1107/S1600577518012419