

PMMA 的离子束曝光特性*

王宇钢 赵渭江

(北京大学技术物理系)

郑桂洲

(北京电子管厂)

高玉芝

(北京大学微电子研究所)

1988年3月30日收到

用 B^+ 、 F^+ 离子束曝光 PMMA, 实验得到灵敏度为 $(1-8) \times 10^{12}$ 离子/厘米², 饱和曝光深度 d 由能量损失的深度分布范围决定, 且 $d \cong R_p + 2\Delta R_p$, 阈值能量 $\epsilon_m = (30-330)$ 焦耳/厘米², 并估算了本实验条件下离子束曝光 PMMA 的分辨率 $d \sim (25-100)$ 纳米. XPS 分析结果表明, 在剂量 $D > 1 \times 10^{13}$ 离子/厘米² 时, PMMA 表层中含氧量才显著减少, 由此推想在离子束曝光常用剂量范围内, PMMA 发生降解反应时并不伴随含氧侧基的脱落.

关键词: 离子束, 曝光, 抗蚀剂灵敏度, 高聚物, 能量淀积, 离子射程, 能量损失

一、引言

自 1979 年以来, 各国相继对离子束曝光的灵敏度、分辨率及其极限以及实现的方式等作了不少研究和探讨^[2]. 从发表的文献看, 离子束曝光的灵敏度 S 依入射离子品种、能量及抗蚀胶种类不同而分布在 $5 \times 10^{11} - 2 \times 10^{13}$ 离子/厘米² 的范围内, 与电子束曝光相比较, 灵敏度高 2-3 个数量级. 理论分析及实验结果表明, 离子束曝光的分辨率至少可以达到亚微米量级, 其极限分辨率可望达到几十纳米. 实现离子束曝光的方式可以有聚焦离子束的直接书写和平行束掩膜曝光. 至今发表的结果多处于不同的实验条件下, 并且, 对离子束曝光机理的研究还刚刚起步.

本工作拟从正性胶 PMMA 出发, 考察离子束轰击下的灵敏曝光特性, 饱和深度及与入射离子射程、能量损失分布的关系并估算离子束曝光的分辨率; 利用光电子能谱分析 PMMA 受辐照表面的化学组份、结构变化, 并结合实验结果对离子束与 PMMA 的作用过程提出一点推想.

* 国家教委基金部分资助项目.

二、实 验

本实验所用正性胶 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)是无锡化工研究院研制的电子束胶,胶分子量为 1.04×10^6 ,电子束曝光灵敏度为 1.3×10^{13} 电子/厘米²(以上数据为无锡化工研究院提供)。实验时,将 PMMA 溶于三氯乙烯中,配制成 3% 的溶液,然后用旋转涂布法将胶液甩在抛光的硅片上,胶膜厚度大于离子束作用深度。注入离子选用 B⁺(60 keV、90keV、120keV) 和 F⁺(30keV、110keV),注入剂量 1×10^{11} — 6×10^{15} 离子/厘米²,剂量率小于 1×10^{11} 离子/厘米²·秒。注入后样品进行湿法显影,显影剂为 MIBK:IPA(甲基异丁基甲酮:异丙醇) = 1:3,显影温度约为 24℃,显影时间为 3 分钟。

经显影减薄后的样品用 α -STEP 200 型台阶测厚仪测量曝光部分与未曝光部分的厚

度差,得到曝光深度随剂量变化的曝光特性曲线;用 XPS 测试了未经显影过程的 PMMA 表层中的碳氧比,能谱仪所用 X 射线为 MgK α 线,能量为 1.254keV。

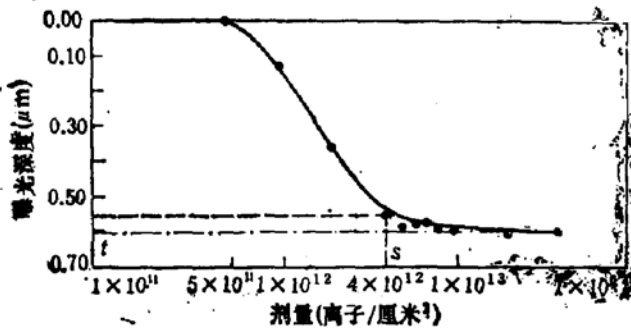


图 1 120keVB⁺ 的曝光特性曲线

由图 1 可以看出,随剂量加大,曝光深度不断增加,最后达到饱和。我们将达到饱和曝光深度的 90% 处的深度值所对应的剂量值定义为灵敏度 S。

在下面的表 1 中,我们列出了 B⁺、F⁺ 离子在不同能量下的灵敏度。

表 1 不同离子在各种能量下的曝光灵敏度

离子品种	B ⁺			F ⁺		
	能量 (keV)	60	90	30	110	
灵敏度 (离子/厘米 ²)		3.0×10^{12}	7.2×10^{12}	4.0×10^{12}	1.0×10^{12}	7.6×10^{12}

从表 1 中我们看到,离子束曝光 PMMA 的灵敏度要较电子束高两至三个数量级。这是由于离子的质量大、射程短,能淀积更多的能量于单位体积中,因此,只需要较小的剂量便可使正性胶 PMMA 发生主链断裂的降解反应,从而达到曝光的目的,这一结果对提高大批量生产的效率是十分重要的。

2. 饱和曝光深度与射程的关系

我们用虞福春教授等编制的 SARIS86^[3] 进行了模拟计算,得到离子射程及射程歧离,并在表 2 中与饱和曝光深度的实验结果作一比较。

三、结果与讨论

1. 曝光灵敏度 S

我们以 120keVB⁺ 离子注入 PMMA 为例,将曝光特性曲线绘于图 1。

表 2 计算的射程及歧离与饱和深度的比较

离子品种	B ⁺			F ⁺	
	能量 (keV)	60	90	120	30
射程 R_p (Å)	2806	3952	4986	844	2757
射程歧离 ΔR_p (Å)	430	501	549	202	438
$R_p + 2\Delta R_p$ (Å)	3666	4954	6084	1248	3633
饱和曝光深度 t (μm)	0.36	0.51	0.61	0.13	0.37

文献[2]指出,离子束曝光实验中得到的饱和深度可作为测量离子在聚合物材料中射程的一种方法。但表 2 的结果说明,入射离子的射程并不能由实验中测得的饱和深度来表示,而近似从 SARIS86 的计算中得到:

$$t \cong R_p + 2\Delta R_p \quad (1)$$

这一关系看来可用来较好地估算离子束在聚合物材料中的纵向作用范围,其物理意义将在下面说明。

3. 离子束曝光与能损

我们用 TRIM88 模拟了 B⁺、F⁺ 离子在 PMMA 中的一维能损分布,并在图 2 中以 120keVB⁺ 为例与曝光曲线作一比较。图 2 表明,饱和深度对应于能损分布的末端约 $\epsilon = 2\text{eV}/\text{Å}$ 处,这说明是离子的能量分布范围决定了可曝光的范围,此结论对横向分辨率的研究似应同样适用。根据图 2 可知,在离子束曝光过程中存在一个阈值能量 ϵ_m ,只有当单位体积内淀积的能量超过这个值时,才能达到完全曝光。我们取 $1/S$ 作为每个离子的径向作用范围,则有:

$$\epsilon_m = \epsilon / (1/S) \quad (2)$$

根据模拟结果可得 $\epsilon_m = (30-330)$ 焦耳/厘米³。

我们假设在射程 R_p 以远,能损分布是各向同性的,并由前面得到的 ϵ 的概念及数值,估算得到在所用离子参数条件下,PMMA 湿法显影的分辨率 $d \sim (25-100)$ 纳米。

从图 2 还可看到,在 120keVB⁺ 注入 PMMA 情形下,电离能损占主导地位,它通过电离或激发的方式将离子所负荷的动能传递给 PMMA 分子,使其产生活性自由基,从而引发降解反应。随剂量增大,淀积的能量逐渐增多,分子量不断减小,直到达到阈值能量后,便可被完全溶解掉,实现曝光的目的。

前面我们得到的 $t \cong R_p + 2\Delta R_p$, 其物理意义就是在离子分布的边缘 $R_p + 2\Delta R_p$ 处所淀积的能量相应于 ϵ_m 。

我们在实验中得到的饱和曝光深度与射程、能损分布的关系表明,在离子束与高聚物

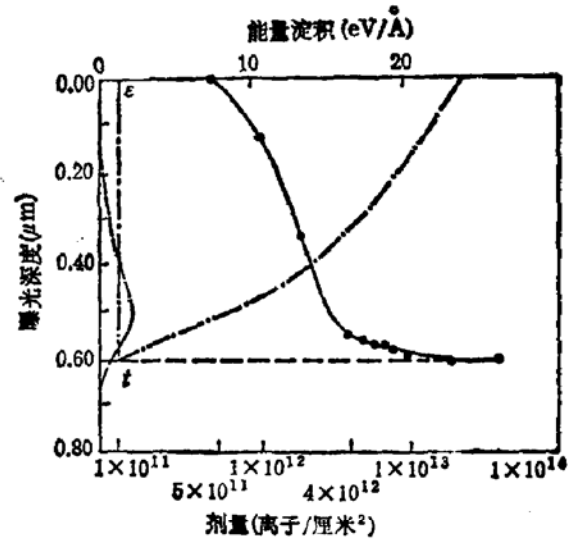


图 2 120keVB⁺ 的能损分布和曝光特性曲线

相互作用过程中,能量的传递、自由基的产生是通过入射离子及反冲原子来完成的,这与 γ 射线、X射线及电子束与高聚物相互作用时,二次电子起主要能量传递作用的情形不同。

4. PMMA 受辐照表面的 XPS 分析

离子束轰击高分子后势必会引起其结构等变化,文献[4]的作者用 50keV As^+ 轰击 PMMA,在剂量为 2×10^{15} 离子/厘米²时从 XPS 中观察到 C=O 基团的减少。

我们在较大的剂量范围内 (1×10^{12} — 6×10^{15} 离子/厘米²) 用 120 keV B^+ 离子对 PMMA 进行辐照,其碳氧比的 XPS 测量结果见图 3。

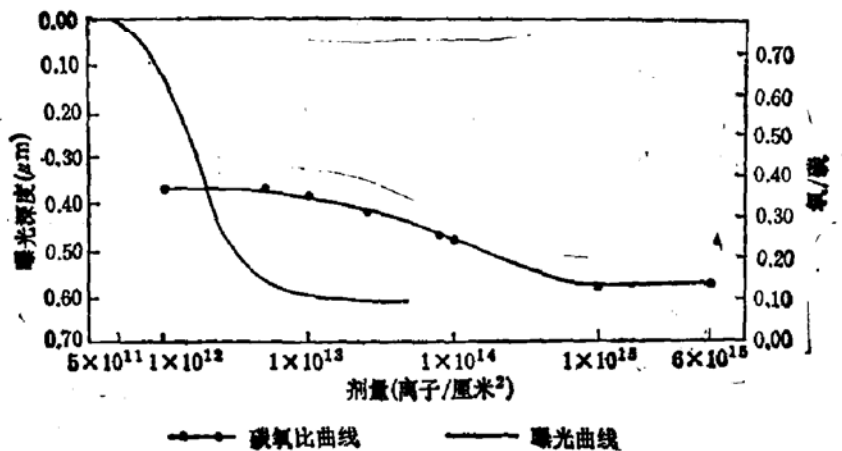


图3 120keV B^+ 的曝光特性曲线及碳氧比的变化

实验结果表明,在剂量约为 1×10^{13} 离子/厘米²之前,PMMA 中氧的含量基本不变,剂量增大后含氧量才显著减少,留下一个丰碳的结构。与 120keV B^+ 离子的曝光曲线对照,我们认为对应于常用曝光剂量范围内 ($D < 1 \times 10^{13}$ 离子/厘米²),PMMA 降解过程中主链断裂的同时很少伴随有侧基 $\dot{C}OOCH_3$ 的脱落。这一推断与文献[3]的结论不同,他们认为氧的减少表征了 PMMA 的降解过程。

对于 γ 辐照 PMMA,前人曾提出两种最可能的降解方式^[4,5],其中主链断裂的同时伴随着 $\dot{C}OOCH_3$ 侧基脱落,即氧减少的过程大约占总降解过程的 70—80%,而这样的过程在我们的离子束(120keV B^+)辐照实验中却是在 1×10^{13} 离子/厘米²之后才发生的。这一情况恰似说明离子束与 γ 射线在同高聚物(如 PMMA)相互作用时有着不同的过程。

四、结 论

(1) 在所用能量范围内, B^+ 、 F^+ 离子对 PMMA 的曝光灵敏度 $S = (1-8) \times 10^{12}$ 离子/厘米²,比电子束曝光的灵敏度要高 2—3 个数量级;

(2) 在所用能量范围内, B^+ 、 F^+ 离子曝光 PMMA 的饱和深度 $t \cong R_p + 2\Delta R_p$,并由离子的能损分布决定;

(3) 在离子束曝光过程中存在阈值能量 ϵ_m ,在所用能量范围内, $\epsilon_m = (30-330)$ 焦耳/厘米²;

(4) 在所用实验条件下,估算得到离子束曝光 PMMA 的分辨率为 $d \sim (25-100)$ 纳米;

(5) 在 120keVB^+ 离子轰击下, PMMA 表面中氧的含量在剂量小于 1×10^{13} 离子/厘米²时,基本不变;随剂量增大,含氧量显著减少,留下一个丰碳结构;

(6) 在离子束曝光的剂量范围内,同时伴随侧基 $-\text{COOCH}_3$ 脱落的主链断裂过程并非 PMMA 发生降解反应的主要方式。

本实验过程中,承无锡化工研究院的邹美姑同志提供样品,北京大学化学系吴念祖副教授协助作 XPS 分析;本工作中,一直得到虞福春教授的关注与指导,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 虞福春、徐小慧,第四届全国电子束离子束光子束学术年会论文集, P98,(石家庄,1986. 11)
- [2] I. Adesida, *Nucl. Instr. and Meth.*, B209/210, 79(1983).
- [3] S. Chereckdjian, *et al.*, *Rad. Eff.*, 98, 179(1986).
- [4] C. David, *et al.*, *Makro.Chem.*, 139, 269(1970).
- [5] J. F. Kircher, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 69, 189(1965).

Ion-Beam Exposure Characteristics of PMMA

Wang Yugang, Zhao Weijiang

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing)

Zheng Guizhou

(Beijing Electron-tube Factory, Beijing)

Gao Yuzhi

(Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing)

Abstract

Ion-Beam exposure of PMMA has been investigated with ions B^+ (60—120 KeV) and F^+ (30—110 KeV). The Measurements of the saturation exposure depth and the resist sensitivity versus ion energies are presented. The dependence of the saturation exposure depth on ion range distribution, the threshold energy for complete exposure, and the lateral resolution based on calculated range straggling are given under our experimental conditions. Using XPS method, the content of oxygen was found unchanged at regular dose, but, it decreased remarkably when the dose $D > 1 \times 10^{13}$ ions/cm², from such a phenomenon, we suppose that the scission reaction may take place in PMMA without the separation of oxygen group in the regular dose range of ion beam exposure.

KEY WORDS: Ion beam, Exposure, Resist sensitivity, Polymer, Energy deposition, Ion range, Energy loss