

УДК 539.1.043

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КРЕМНИЕВЫХ РЕНТГЕНОШАБЛОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

© 2020 г. А. Н. Генцелев^{а, *}, Ф. Н. Дульцев^{б, с}, Б. Г. Гольденберг^а, К. Э. Купер^а

^аИнститут ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^бНовосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

^сИнститут физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: ang1209@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2019 г.

После доработки 29.01.2020 г.

Принята к публикации 31.01.2020 г.

Описан простой способ изготовления кремниевых рентгеновских шаблонов (рентгеношаблонов) для глубокой рентгеновской литографии, проводимой с использованием экспонирующего излучения спектрального диапазона (0.5–7 Å). Данный способ базируется на операциях планарной кремниевой технологии, широко распространенной в производстве полупроводниковых приборов. Существенным отличием этого способа от ранее известных аналогов является то, что в нем при формировании несущей мембраны шаблона не применяется создание легирования стоп-слоя. В качестве исходной заготовки используется стандартная кремниевая пластина ориентации (100) и кремниевая несущая мембрана шаблона формируется на финишном этапе его изготовления посредством плазмохимического травления пластины с тыльной стороны на заданную глубину. Такой подход позволяет существенно упростить технологию изготовления несущей мембраны. Изготовленные таким способом кремниевые рентгеношаблоны характеризуются относительной простотой изготовления, радиационной и химической стойкостью, геометрической стабильностью, сравнительно высокими уровнями механической прочности и рентгенопрозрачности несущей мембраны, зависящими от ее толщины, которая может варьироваться в достаточно широких пределах ~2.5–50 мкм в зависимости от предназначения рентгеновских шаблонов, которые могут с успехом применяться и в LIGA-технологии.

Ключевые слова: глубокая рентгеновская литография, поверхности, рентгеношаблоны, LIGA-технология.

DOI: 10.31857/S1028096020080087

ВВЕДЕНИЕ

Исторически рентгеновская литография развивалась как возможная альтернатива фотолитографии и используемый в ней диапазон длин волн экспонирующего излучения ($\lambda \approx 3\text{--}50 \text{ \AA}$) условно разделили, главным образом с точки зрения достигаемой разрешающей способности, на поддиапазоны коротких (3–7 Å), средних (7–10 Å) и длинных (10–50 Å) волн [1]. В качестве экспонирующего излучения в экспериментах по рентгенолитографии в основном используется синхротронное излучение (СИ), по причине его малой расходимости и высокой интенсивности [2]. Рентгеношаблоны имеют следующую типичную конструкцию: рентгенопоглощающий топологический рисунок (формируемый, как правило, путем гальванического осаждения тяжелых металлов через резистивную маску) крепится силами

адгезии к рабочей поверхности тонкой рентгенопрозрачной несущей мембраны (выполненной из материалов с малой величиной атомного номера), а та, в свою очередь, крепится своими краями к опорному кольцу [3].

Преимущества поддиапазона (3–7 Å) по сравнению с другими выражается в уменьшении влияния дифракционных эффектов на искажения топологического рисунка при его переносе и меньшем ослаблении экспонирующего излучения несущей мембраны шаблона и разделительными окнами канала вывода СИ. Это позволяет изготавливать рентгеношаблоны с мембранами сравнительно большой толщины и, соответственно, приводит к увеличению их жесткости и прочности, что увеличивается срок службы шаблонов и минимизирует деформации металлического рентгенопоглощающего топологического рисунка.

ка, вызванные внутренними напряжениями при его формировании [4].

В 80-е годы прошлого века в Германии научными центрами Карлсруэ и Майнца была разработана LIGA-технология [5, 6], первым этапом которой является глубокая рентгеновская литография, ориентированная на формирование толстой резистивной маски (толщиной до 4 мкм и более [7]), что достигается проведением экспонирования излучением поддиапазона ультракоротких длин волн (0.5–3 Å). Рентгеношаблоны, предназначенные для этого поддиапазона, именуется LIGA-шаблонами и, в зависимости от технологии их изготовления, они достаточно сильно отличаются друг от друга материалами и толщинами как несущих мембран, так и маскирующих слоев [5, 6, 8–13].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В проводившихся в Сибирском центре синхротронного и терагерцевого излучения (СЦСТИ) работах по глубокой рентгеновской литографии в основном использовались рентгеношаблоны с несущими мембранами в виде тонкой (~2–3 мкм) пленки кремния [8] и в виде шлифованных пластинок (~500 мкм) стеклоуглерода [9], причем первые применялись в коротком диапазоне длин волн экспонирующего СИ на станции рентгеновской литографии (спектр поглощаемого СИ ~3–10 Å) [14], а вторые – в ультракоротком (~0.5–3 Å), на “LIGA-станции”, установленной на канале вывода СИ из накопителя ВЭПП-3 [7, 15].

Основными достоинствами кремниевых рентгеношаблонов были высокая рентгенопрозрачность несущей мембраны, ее химическая и радиационная стойкость, а также, что несущая мембрана и опорное кольцо шаблона выполнены из одного материала – кремния, что минимизирует внутренние напряжения шаблона, вызванные температурными деформациями. Их недостатками являлись высокая себестоимость, хрупкость тонкой (~2.5 мкм) несущей мембраны и сложность многооперационной технологии изготовления. Формирование несущей мембраны производилось путем создания стоп-слоя путем легирования методом термической диффузии бором кремниевой пластины с обеих ее сторон на глубину ~2–3 мкм (т.е. на толщину будущей мембраны, объемная концентрация примеси бора при этом составляла ~10¹⁹–10²⁰ см⁻³) и удаления центральной части пластины с тыльной ее стороны (до стоп-слоя) посредством жидкостного селективного травления на одном из последних этапов изготовления шаблона. Для проведения этой операции требовалось создание нескольких защитных слоев для топологического рисунка, расположенного на рабочей поверхности шаблона с последующим их удалением после формирования

несущей мембраны, что существенно усложняло технологию изготовления шаблона.

Резистивная маска, для создания золотого маскирующего (рентгенопоглощающего) слоя шаблонов, формировалась методом трафаретной синхротронной сканирующей рентгенолитографии с применением переходного рентгеношаблона, но, вследствие параметров применявшихся тогда рентгенорезистов, толщина изготавливаемых рентгенопоглощающих элементов была менее 8 мкм [8], что было недостаточно для достижения требуемой величины контрастности шаблонов в случае их использования в поддиапазоне ультракоротких длин волны (0.5–3 Å), т.е. в качестве LIGA-шаблонов.

Рентгеношаблоны с несущей мембраной из стеклоуглерода марки СУ-1300 [9] хорошо зарекомендовали себя в силу замечательных свойств данного материала: высокой степени химической чистоты, рентгенопрозрачности, электропроводности и низкой флуоресценции. Однако, данный материал имеет некоторые недостатки, ограничивающие его использование в качестве несущих мембран, – это его дороговизна, наличие дефектов в виде каверн на рабочей поверхности (из-за вскрытия газовых микропузырьков при полировке) и хрупкость, задающая минимальную толщину пластины на уровне ~450 мкм, вследствие чего данный вид шаблонов использовался только в поддиапазоне ультракоротких длин волн, т.е. в качестве LIGA-шаблонов.

Данная работа посвящена поиску исключительной вышеуказанные проблемы универсальной технологии изготовления кремниевых рентгеношаблонов, обеспечивающей их использование в поддиапазонах как коротких (3–7 Å), так и ультракоротких (0.5–3 Å) длин волн.

КОНСТРУКЦИЯ ШАБЛОНОВ И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Для преодоления вышеуказанных проблем был разработан базирующийся на основе кремниевой технологии способ изготовления рентгеношаблонов. В качестве подложек использовались предварительно отобранные равнотолщинные стандартные кремниевые пластины ориентации (100), Ø76 мм с полированной планарной (рабочей) и механически геттерированной (8 класс чистоты, $R_a \approx 0.63$ мкм) непланарной (тыльной) поверхностями.

Рентгеношаблон с преимущественно кремниевой несущей мембраной был получен в результате проведения следующих основных операций:

1. Последовательное магнетронное напыление на рабочую поверхность Si-пластины адгезивных проводящих подслоев титана (Ti, ~0.4 мкм) и никеля (Ni, ~0.02 мкм).

2. Формирование из негативного резиста SU-8 посредством рентгенолитографии с применением переходного рентгеношаблона [16] резистивной маски толщиной ~ 50 мкм (рис. 1). Экспонирование проводилось на LIGA-станции [15], для оптимизации спектра СИ использовались фильтр в виде титановой фольги (~ 10 мкм) и центральный поглотитель пучка шириной 16 мм [7].

3. Гальваническое осаждение маскирующего слоя золота (средней толщиной ~ 30 мкм) на рабочую поверхность пластины через резистивную маску (рис. 2).

4. Удаление центральной части ($\sim \varnothing 50$ мм) кремниевой пластины путем плазмохимического ее травления с тыльной стороны через дюралюминиевую маску с остановкой травления, не доходя ~ 30 мкм до поверхности пластины (рис. 3). Эта операция производилась на установке плазмохимического травления Plasmalab 80 Plus с источником индуктивно-связанной плазмы (ICP) при давлении $p = 30$ мТорр, со скоростью подачи газов: $\text{SF}_6 - 50$ см³/мин, $\text{Ar} - 5$ см³/мин, подводимые мощности составляли: $\text{RF} = 70$ Вт; $\text{ICP} = 500$ Вт.

Травление проводилось путем многократного (~ 160 раз) повторения двух стадий: травления ~ 48 секунд и охлаждения ~ 2 мин. Как и следовало ожидать, шероховатость тыльной стороны несущей мембраны обусловлена исходным классом чистоты непланарной поверхности кремниевой пластины и осталась на прежнем уровне (т.е. 8 класс чистоты).

Отвод тепла от образца (т.е. его охлаждение) происходил двумя путями: через теплоотвод к охлаждаемому столику (с которым образец имеет механический контакт) и через процессы теплопереноса в среде газа аргона (на стадии охлаждения поток активных газов перекрывается и существенно (в 10 раз) увеличивается поток аргона до 50 см³/мин). Температура столика контролируется датчиком, и исходная температура старта цикла равняется $\sim 5^\circ\text{C}$. Поскольку во время травления к образцу подводится значительная мощность (~ 500 Вт), то он греется и соответственно поднимается температура столика, которая затем снижается на стадии охлаждения до $\sim T = 5^\circ\text{C}$.

Установка, на которой производилась обработка режимов формирования несущей мембраны рентгеношаблона, не оснащена интерферометрическим датчиком, позволяющим отслеживать процесс травления в режиме "in-situ", но такая опция для данного типа установок существует и в этом случае процесс может контролироваться по показаниям такого датчика. Экспериментально измеренная скорость травления кремния (т.е. толщина слоя, удаляемого за один цикл) составляет ~ 2 мкм/цикл. Поскольку исходная толщина пластины и скорость ее травления известны, а процесс может быть оставлен в любой

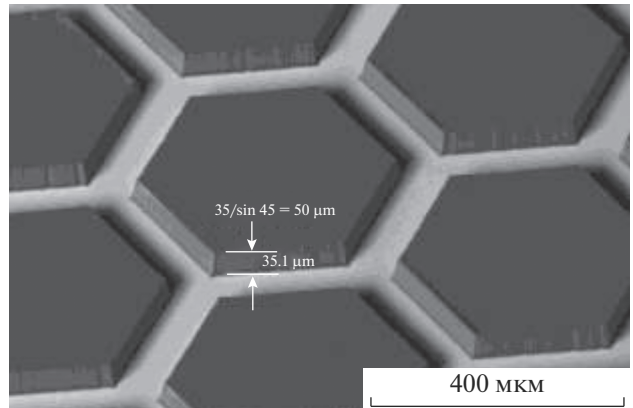


Рис. 1. СЭМ-фото (угол наблюдения 45°) фрагмента сформированной на кремниевой пластине методом рентгенолитографии при помощи переходного шаблона резистивной маски из SU-8 (элементы темного цвета), через которую на следующем этапе будет производиться гальваническое осаждение золота.

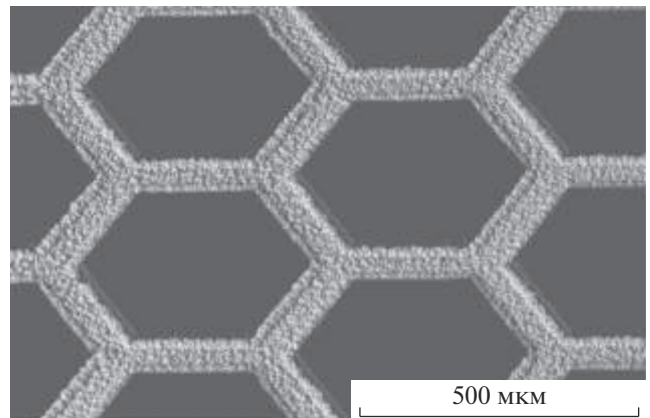


Рис. 2. СЭМ-фото (угол наблюдения 45°) фрагмента резистивной маски из SU-8 и гальванически осажденного золотого маскирующего слоя, средней толщиной $h \approx 30$ мкм.

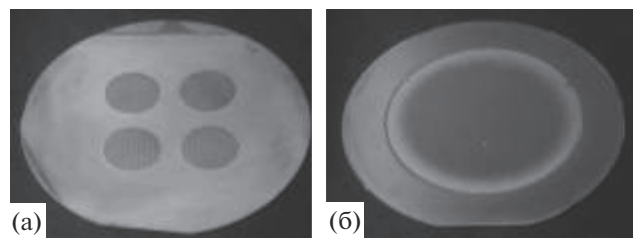


Рис. 3. Внешний вид LIGA-шаблона, изготовленного по планарной кремневой технологии: а – со стороны рабочей поверхности (полосы на периферии – следы от прижимных струбцин при напылении), б – с тыльной стороны. Несущая кремниевая мембрана диаметром $\sim \varnothing 50$ мм сформирована путем удаления центральной части пластины плазмохимическим травлением.

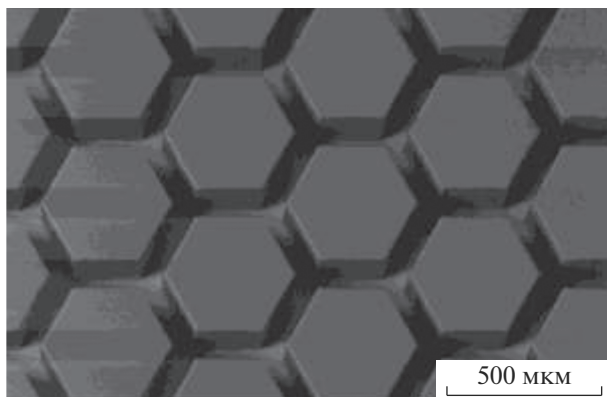


Рис. 4. СЭМ-фото (угол наблюдения 6.5°) фрагмента резистивной маски из SU-8, толщиной 550 мкм, полученной при помощи данного LIGA-шаблона.

момент (ориентируясь на расчеты или показания датчика), то это позволяет получать заданную толщину несущей мембраны шаблона без stop-слоя с точностью ± 0.5 мкм, при условии проведения предварительного отбора плоскопараллельных (равнотолщинных) кремниевых пластин.

Преимущество данного способа по сравнению с аналогичными заключается в том, что в нем исключены операции легирования кремния бором, жидкостного травления кремния, формирования и удаления защитных слоев и др., существенно усложнявшие процесс изготовления рентгеношаблона. А так как способ базируется на кремневой планарной технологии, то для его реализации на рынке имеется широкий ассортимент как кремниевых подложек с различными параметрами, так и специализированного оборудования, ориентированного на работу с такими подложками.

Изготовленный тестовый образец кремниевого LIGA-шаблона (с кремниевым опорным кольцом и с кремниевой несущей мембраной $\sim \varnothing 50$ мкм, толщиной ~ 30 мкм) иллюстрируется рис. 1–3. Данный LIGA-шаблон был протестирован на станции “Рентгеновская микроскопия и микрофотография” [17] СЦСТИ по разработанной ранее методике, суть которой в измерении контраста рентгеновского изображения шаблона на ПЗС-матрице в монохроматическом излучении на двух спектральных линиях $\lambda \approx 0.5 \text{ \AA}$ и $\lambda \approx 1.37 \text{ \AA}$. Из отношения яркости изображения под “светлыми” и “темными” полями исследуемого шаблона определялись его контрастности на данных длинах волн и затем средняя толщина золотого маскирующего покрытия. Было подтверждено, что средняя толщина золотого слоя составляет ~ 30 мкм. С использованием данного LIGA-шаблона на “LIGA-станции” СЦСТИ, применяя режим экспонирования: ширина центрального поглотителя пучка СИ ~ 16 мм, толщина титанового фильтра ~ 10 мкм [7] была получена резистивная

маска толщиной ~ 550 мкм (рис. 4). Литографическое разрешение в поддиапазоне ($0.5\text{--}3 \text{ \AA}$) находится на уровне $\sim 0.5\text{--}1$ мкм из-за высокой кинетической энергии генерируемых СИ в резистивном слое электронов (~ 10 кэВ), пробег которых достигает ~ 0.2 мкм [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа демонстрирует, что, базируясь на кремниевой планарной технологии, можно, используя вышеописанный способ, изготавливать кремниевые рентгеношаблоны со слоистыми несущими мембранами, совокупная толщина которых может меняться в достаточно широких пределах $\sim 2.5\text{--}50$ мкм в зависимости от предназначения шаблонов и задаваться с точностью ± 0.5 мкм. Шаблоны преимущественно с кремниевыми мембранами характеризуется: низким уровнем флуоресценции; низким уровнем внутренних напряжений, обусловленных температурными деформациями (поскольку несущая мембрана и опорное кольцо выполнены из одного материала – кремния); высокой рентгенопрозрачностью; рентгено- и коррозионностойкостью; прочностью (так как несущая мембрана может быть выполнена достаточно толстой); простотой изготовления и т.д. Эти достоинства позволят таким шаблонам занять достойное место в производстве различных изделий с применением глубокой рентгеновской литографии, в том числе и посредством LIGA-технологии.

БЛАГОДАРНОСТИ

При выполнении работы использовалась инфраструктура Центра коллективного пользования Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) на базе накопительного комплекса ВЭПП-3/ВЭПП-4М ИЯФ СО РАН, поддержанного Министерством образования и науки РФ (проект RFMEFI62117X0012). Разработка методики создания LIGA-шаблонов поддержана грантом РФФИ и Правительства Новосибирской области № 17-42-540396.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yamasaki T.* // J. Jap. Soc. Mech. Eng. 1986. V. 89. № 809. P. 376.
2. *Валиев К.А.* Физика субмикронной литографии. М.: Наука, 1990. 528 с.
3. *Кириленко А.Г., Кривоспицкий А.Д., Семин Ю.Ф.* // Зарубежная радиоэлектроника, 1980. V. 17. № 1. С. 36.
4. *Muller K.H., Tisher P., Windbracke W.* // J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. B(4). P. 230.
5. *Becker E.W., Ehrfeld W., Hagmann P. et al.* // Microelectronic Engineering. 1986. V. 4. № 1. P. 35.
6. *Ehrfeld W., Bley P., Gotz F., Mohr J. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. B6. № 1. P. 178.

7. Goldenberg B.G., Lemzyakov A.G., Nazmov V.P. et al. // *Physics Procedia* 2016. V. 84. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.036>
8. Артамонова Л.Д., Гаврюшкина Н.И., Гаитольд В.Н. и др. // Отчет Сибирского международного центра синхротронного излучения за 1991–1992 гг. Новосибирск: Ин-т ядерной физики им. Будкера СО РАН, 1993. С. 229.
9. Петрова Е.В., Гольденберг Б.Г., Кондратьев В.И. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2007. № 6. С. 14.
10. Генцелев А.Н., Голубцов С.К., Гольденберг Б.Г. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2011. № 8. С. 19.
11. Генцелев А.Н., Зелинский А.Г., Кондратьев В.И. // *Научный вестник Новосибирского гос. техн. ун-та.* 2014. № 1(54). С. 78.
12. Генцелев А.Н., Гольденберг Б.Г., Зелинский А.Г. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2015. № 1. С. 58.
13. Генцелев А.Н., Гольденберг Б.Г., Зелинский А.Г. и др. // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2013. № 9, С. 1351.
14. Artamonova L.D., Gentslev A.N., Deis G.A. et al. // *Rev. Sci. Instrum.* 1992. V. 63. № 1. Pt. 2A. P. 764.
15. Генцелев А.Н., Гольденберг Б.Г., Кондратьев В.И. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2002. № 9. С. 30.
16. Патент RU №2704673 на изобретение: “Способ изготовления рентгенолитографического шаблона” / Генцелев А.Н., Дульцев Ф.Н. - Оpubл. в Б.И., 2019, № 31
17. Kozurev E.A., Kuper K.E., Lemzyakov A.G. et al. // *Phys. Proced.* 2016. V. 84. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.042>
18. Мазуренко С.Н., Мануйлов В.В., Матвеев В.М. // *Микроэлектроника*, 1990. Т. 19. Вып. 3. С. 284.

Silicon X-Ray Masks

A. N. Gentslev^{1, *}, F. N. Dultsev^{2, 3}, B. G. Goldenberg¹, K. E. Kuper¹

¹*Budker Institute of Nuclear Physics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: ang1209@mail.ru

A simple method for manufacturing masks for deep X-ray lithography is described. This method is based on planar silicon technology, widely used in the production of semiconductor devices. And at the final stage of fabrication of the mask, a silicon carrier membrane is formed by reactive ion beam etching of the plate from the back side. The obtained X-ray masks at silicon wafer are characterized by relative ease of manufacture, radiation and chemical resistance, geometric stability, relatively high levels of mechanical strength and X-ray transparency of the carrier membrane, depending on its thickness, which can be manufactured with good accuracy and within a fairly wide range of ~2.5–50 μm, depending from the purpose of the mask.

Keywords: deep X-ray lithography, X-ray templates, LIGA-technology.