

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ПЛАЗМЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

*А.В. Волков, О.Е. Рыбаков, В.С. Соловьев*  
*Институт систем обработки изображений РАН*

Для эффективной работы дифракционных оптических элементов необходимо получение микрорельефа с непрерывным профилем. Для его получения можно использовать фоточувствительные полимеры, такие как жидкие фотополимеризующиеся композиции (ЖФПК), фоторезист.

Для практического использования полученных с помощью фоточувствительных полимеров дифракционных элементов возникает необходимость переноса рельефа из полимера в твердый субстрат /1/. Например, в стекло, если необходим фазовый элемент, работающий на высокой плотности излучения, или в кремний, если необходим элемент, работающий на отражение, или его матрица для массового копирования любых элементов с помощью фотопластмасс. В последнем случае в твердом субстрате формируется обратный необходимому рельеф. В отличие от бинарных дифракционных элементов элементы с непрерывным профилем получить путем жидкостного травления твердого субстрата (стекла, кремния) через полимерную маску невозможно, так как стойкость к разрушению полимерной маски в жидком травителе много больше, чем у субстрата. И другой технологический аспект: если полимер все же разрушается в жидком травителе, то этот процесс не поддается технологическому контролю и в большинстве случаев происходит катастрофически. К тому же жидкостное травление изотропно, что является дополнительной причиной, исключающей точный перенос рельефа в субстрат. При "сухом" травлении скорость разрушения полимера контролируема и может быть сравнима со скоростью травления твердого субстрата. Это дает возможность получить перенос микрорельефа в твердую матрицу с управляемым коэффициентом переноса. Исследованию технологической возможности реализации такого процесса и посвящена данная работа.

### **Оценка термостойкости и анализ природы химических реакций, протекающих при разложении полимеров.**

Для выполнения поставленной задачи возникает необходимость в подборе газов и режимов для травления различных полимеров. Для этого необходимо выяснить механизм травления полимеров. В работе /2/ описано травление органических материалов в плазме кислорода, аргона, смеси кислорода и аргона, и травление кремния, оксида кремния, фоторезистов в плазме из смеси четырехфтористого углерода с кислородом при различных процентных соотношениях. В разряде чистого кислорода образуются вещества, активно воздействующие на органические материалы, и конечными продуктами являются монооксид углерода, углекислый газ и вода. Доминирующий механизм разложения состоит в разрыве цепочки полимера. Добавление инертного газа стабилизирует плазму кислорода. Абсолютная скорость травления полимера зависит от структуры строения полимера (линейная, сетчатая) и от структуры связи органических молекул. Чем больше плотность связей, тем более стоек полимер при травлении в плазме.

Наши эксперименты на установке, которая позволяет получить как чисто плазмохимический процесс, так и плазмохимический процесс с ионной стимуляцией (бомбардировкой ионами), показали, что скорость травления полимеров резко возрастает (при одинаковой высокочастотной (ВЧ) мощности и составе газов), если есть ионная бомбардировка, например, скорость травления задубленного фоторезиста повышается в 10 раз.

Добавка фторуглеродов в кислород увеличивает скорость травления полимеров. Смесь фторуглеродов с кислородом (20% кислорода) является также стандартным травителем для кремния при плаз-

мохимическом травлении и при ионно-стимулированном травлении оксида кремния (стекло). Поэтому эти смеси и были выбраны нами для экспериментов с переносом микрорельефа, при которых изменялись режимы подачи ВЧ мощности, процентный состав смеси  $CF_2Cl_2 + O_2$  и виды образцов.

В работе /3/ описаны экспериментальные закономерности, выявленные при плазменном травлении фоторезистов: при увеличении давления в реакторе наблюдается снижение скорости удаления резиста - более высокие скорости наблюдаются при минимальном давлении; скорость удаления резиста ограничена расходом газа; скорости растут при разогреве пленки полимера; на поверхности могут выступать неорганические загрязнения.

Описанные тенденции оказались справедливы и в случае работы с полимерами, которые использовались нами.

Реакцию на поверхности полимера можно разделить на пять стадий, самая медленная из которых определяет скорость процесса (химию процесса можно сравнить с химией горения).

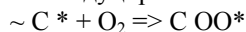
1. Перенос реагента (атомарного кислорода или фтора) к поверхности полимера.
2. Адсорбция реагента полимером.
3. Реакция на поверхности полимера (окисление).
4. Десорбция летучих продуктов ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  и радикалы).
5. Перенос продуктов от поверхности полимера в газовую фазу.

Если характеристики процесса таковы, что исключают торможение продуктами реакции, то скорость удаления полимера определяется концентрацией атомарного кислорода или фтора, которая зависит от мощности ВЧ, расхода и давления газа.

Возбужденный атом окислителя (O или F) может воздействовать на полимер по трем основным направлениям:

1. Отщепление водорода  
 $\sim \text{CH} + \text{O} \Rightarrow \sim \text{C}^* + \text{OH}^*$
2. Внедрение  
 $\sim \text{CH} + \text{O} \Rightarrow \sim \text{COH}$
3. Окисление  
 $-\text{C} = \text{C} + \text{O} \Rightarrow -\underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{C} - \Rightarrow \text{C} = \text{O}$

Окислитель воздействует также на радикалы, образующиеся в результате термического или радиационно - индуцированного разрыва цепи :



Плазмостойкие полимеры, хорошо противостоящие воздействию таких травителей /3/, как  $\text{CF}_4$  и  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  в большинстве случаев стойки и к чистому окислителю. Наибольшую плазмостойкость проявляют ароматические полимеры, для разрушения их, например, полистирола, необходимо 10 - 20 молей кислорода на моль полимера.

Для разрушения же таких веществ, как полиолефины и акрилаты, необходимо всего 2 - 8 моля кислорода на моль вещества.

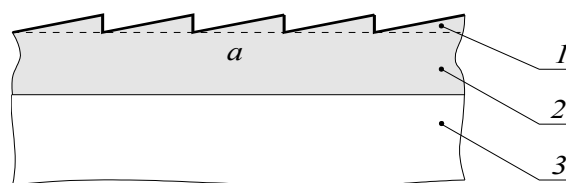
Отработка технологии изготовления копий микрорельефа на различных полимерах

Для получения дифракционного микрорельефа использовался метод выращивания рельефа на жидкой фотополимеризующейся композиции на основе полиакрилатов /4/.

Полимерный рельеф получали на стеклянной подложке. Для получения рельефа на силиконовом полимере использовалось копирование рельефа, выращенного на ЖФПК. На исходный рельеф наносился антиадгезионный тонкий слой меди с помощью термовакуумного напыления, что не искажало рельеф, затем наносился жидкий мономер, который закрывался оптически гладкой пластиной из стекла или кремния. Весь этот "сэндвич" подвергался механическому сдавливанию, чтобы "паразитный" слой полимера между твердым субстратом и полезным рельефом был минимальным, но рельеф не искажался. Затем проводилась реакция полимеризации мономера в печи при  $150^\circ\text{C}$ . В результате получался образец, показанный на рис. 1.

Слой 2 является нежелательным, т.к. при травлении в плазме увеличивает время процесса, потому что нужно "опустить" рельеф до слоя 3 ( $\text{Si}$  или  $\text{SiO}_2$ ), чтобы начался процесс переноса рельефа. Толщина слоя 2 составляла от 4 до 10 микрон при высоте полезного рельефа около 6 микрон. Весь процесс травления выполнялся в одном режиме.

Для получения копий полутонкого рельефа в светочувствительном углеродном полимере на основании из кремния или стекла использовался тот же метод, что описан выше, только полимеризация проходила не в печи, а под источником ультрафиолетового излучения.



**Рис. 1.** 1 – рельеф из полимера *a*; 2 - "паразитный" слой полимера; 3 – твердый субстрат.

Исследование технологических режимов плазмохимического травления полимеров в среде различных газов.

В нашей работе использовалась установка травления пластин в ВЧ разряде с магнитным полем для электронной литографии УТП ПДЭ - 125 - 009. ВЧ мощность, подаваемая на индуктор - до 1 кВт. Реактор цилиндрического типа с магнитным вытеснением плазмы, рабочее давление около 1 Па.

Травление полимеров на углеродной основе.

Плазмохимическому травлению подвергались полимеры на основе углерода, нанесенные на стеклянную подложку тонким (7 мкм) слоем. Плазма возбуждалась индуктором при мощности порядка 500 Вт на частоте 13,56 МГц. Исследовались скорости травления при двух режимах травления: с подачей части ВЧ мощности на столик с образцом и без подачи ВЧ мощности. Отмечено значительное (в 10 раз) повышение скорости травления полимера при подаче ВЧ мощности на образец.

Травление полимеров на основе кремния.

Травление силиконовых полимеров проводилось в кислородной плазме при тех же условиях, что и углеродных. Предполагалось, что они более стойки к воздействию "сухого травления" благодаря своей термостойкости. Действительно скорость травления уменьшается приблизительно на 20% по сравнению с углеродными полимерами.

Исследование травления полимеров в атмосфере газов, содержащих фтор и хлор.

С целью переноса рисунка из полимера на твердую основу, например кремний, исследовалась стойкость углеродов в плазме  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Необходимо было получить скорость травления полимера примерно равной скорости травления кремния. Исследования проводились, как и ранее, при двух режимах. При подаче ВЧ мощности на образец (вместо стеклянной подложки использовалась кремниевая КДБ-4,5). Скорость травления кремния и полимера были высоки, но скорость разрушения полимера в 5-10 раз выше чем у кремния, что недопустимо снижало высоту рельефа. Без подачи ВЧ смещения скорости травления полимера и кремния уменьшались, но при этом удалось подобрать режим, при котором скорости их травления оказались практически равными, хотя время переноса семимикронного рельефа возросло до полутора часов.

Исследование травления углеродного полимера в плазме  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

При травлении полимера из-за длительности процесса травления наблюдалось выпадение осадков реакции на рисунок, что ухудшало его качество. Было сделано предположение, что добавление кислорода позволит уменьшить загрязнения, но увеличение скорости травления полимера по сравнению со скоростью травления кремния не позволило получить желаемых результатов. Исследование режимов плазменного травления материалов в смеси газов  $CF_2Cl_2$  и  $O_2$  различных концентраций показали, что добавка до 25%  $O_2$  к  $CF_2Cl_2$  увеличивает скорости травления, как полимера, так и кремния.

В результате проведенных исследований были подобраны технологические режимы переноса полутонного рельефа из углеродного полимера в кремний с коэффициентом переноса равным единице.

При переносе рельефа в стекло возникает необходимость ионной стимуляции травления стекла, при этом скорости травления полимера и стекла возрастают нелинейно, скорость травления полимера становится в 5 - 15 раз выше, чем у стеклянного основания, отсюда, высота полученного рельефа оказывается меньше исходного примерно в пять раз, хотя сохраняется форма и оптическое качество рельефа в стекле.

Исследование и отработка технологии травления микрорельефа на полимерных основаниях

Для увеличения коэффициента переноса высоты рельефа  $k$  ( $k=h_s/h_p$ , где  $h_s$  – высота рельефа, полученная в субстрате,  $h_p$  – высота исходного полимерного рельефа) необходимо, чтобы скорость травления основания, на котором нанесен рельеф, была выше, чем у самого рельефного слоя. Как выяснилось – твердые субстраты, такие как кремний и диоксид кремния, не могут быть использованы для этих целей. Было предложено в качестве субстрата использовать полимер, стойкость которого к воздействию плазменного травления ниже, чем у рельефообразующего полимера. Образцы изготавливались по приведенной выше технологии, но перед нанесением рельефа на стекло формировали гладкий слой из другого полимера (рис 2).

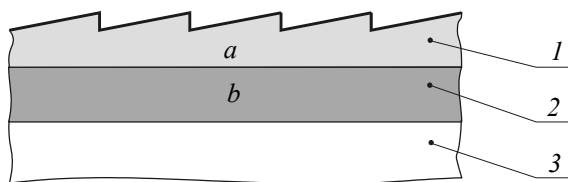


Рис. 2. 1 – рельеф из стойкого полимера *a*; 2 – слой промежуточного полимера *b*; 3 – стекло.

Использовались углеродные полимеры: *a* – сетчатой структуры, *b* – линейной. Травление проводилось в плазме кислорода с ионным стимулированием. В результате мы получили образцы, имеющий вид представленный на рис. 3.

Высота конечного рельефа была в 2 раза больше чем в полимере *a*, но оптическая поверхность была диффузной, что приводило к рассеива-

нию излучения, и эффективность работы рельефа падала. Профилограмма рельефа приведена на рисунке 4.

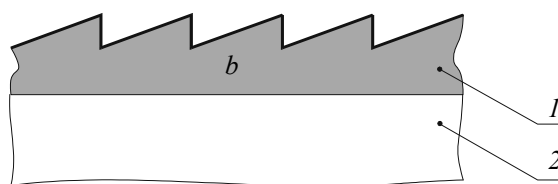


Рис. 3. 1 – рельеф на промежуточном полимере *b*; 2 – стекло.

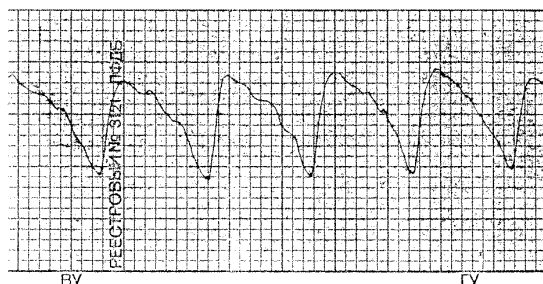


Рис. 4. ( $h_{max}=4$  мкм,  $H_{max}=16$  мкм).

### Заключение

В результате выполнения работы на установке, позволяющей проводить анизотропное плазмохимическое травление с ионной стимуляцией, а также без нее, в среде пяти различных газов при контролируемом расходе и процентном содержании компонентов, были исследованы технологические режимы травления различных полимеров; отработаны технологические режимы переноса рисунка из полимера на твердую основу (кремниевые и стеклянные подложки) без усиления высоты рельефа; получены положительные результаты по увеличению высоты переносимого рельефа при использовании промежуточного полимера с более высокой скоростью травления, чем основной полимер.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на устранения диффузных шумов, которые, по-видимому, были вызваны несовершенством структурного строения полимеров и граничными эффектами квазианизотропной плазмы на переходе полимер-стекло, полимер-полимер.

### Литература

1. Соловьев В.С., Бойко Ю.В. Получение элементов компьютерной оптики на жидких фотополимеризующихся композициях. // Компьютерная оптика. – М.: МЦНТИ, 1990. – Вып.8. – С.74 - 76.
2. Киреев В.Ю. Данилин Б.С. Кузнецов В.И. Плазмохимическое и ионно-химическое травление микроструктур М.: Радио и связь, 1983. 128 с.
3. У. Моро. Микролитография (в двух частях), ч. 2: Перевод с английского. – М.: Мир., 1990. 632 с.
4. Соловьев В.С. Исследование поведения слоя ЖФПК во время рельефообразования. // Компьютерная оптика. – М.: МЦНТИ, 1992. – Вып.10-11. – С.145 - 149.

# The study of modes of plasma etching of synthesized polymerizable compositions

A.V. Volkov, O.E. Rybakov, V.S. Soloviev  
Image Processing Systems Institute of RAS

## Abstract

A microrelief with a continuous profile is required for the effective operation of diffractive optical elements. Such microrelief can be obtained by using photosensitive polymers, such as liquid photopolymerizable compositions (LPPC), photoresist. For the practical use of diffractive elements obtained using photosensitive polymers, it is necessary to transfer the relief from the polymer to a solid substrate [1]. For example, into glass, if the phase element is intended for the operation at high radiation density, or into silicon, if the element is intended to be reflective, or its matrix is intended for mass copying of any elements using photoplastics. In the latter case, the relief formed in the solid substrate is opposite to the required relief. Unlike binary diffractive elements, the elements with a continuous profile cannot be obtained by liquid etching of a solid substrate (glass, silicon) through a polymer mask, since the polymer mask in a liquid etchant is much more resistant to destruction than the substrate. Another technological aspect: if the polymer is still destroyed in the liquid etchant, then this process cannot be controlled technologically and runs catastrophically in most cases. In addition, liquid etching is isotropic, which is an additional reason that excludes accurate transfer of the relief to the substrate. With "dry" etching, the rate of polymer destruction is controllable and comparable to the rate of etching of a solid substrate. This allows to transfer microrelief into a solid matrix with a controlled transfer coefficient. This paper is devoted to the study of the technological feasibility of implementing such a process.

*Citation:* Volkov AV, Rybakov OE, Soloviev VS. The study of modes of plasma etching of synthesized polymerizable compositions. *Computer Optics* 1997; 17: 94-96.

## References

- [1] Soloviev VS, Boiko YB. Fabricating elements of computer optics in liquid photopolymerizable compositions. *Computer Optics* 1990; 8: 74-76.
- [2] Kireev VY, Danilin BS, Kuznetsov VI. Plasma chemical and ion chemical etching of microstructures. Moscow: Radio i Svyaz Publisher; 1983: 128.
- [3] Moro W. Microlithography. Part 2. Moscow: Mir Publisher; 1990: 632.
- [4] Soloviev VS. The study of the behavior of a liquid photopolymer layer during relief formation. *Computer Optics*; 1992; 10-11: 145-149.