Новые старые технологии полутоновой литографии

В. П. Корольков¹, Р. И. Куц¹, Д.Е. Зайцева^{1,2}, С. К. Голубцов¹, А. Р. Саметов¹, В. В. Черкашин¹

¹ Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

Полутоновая литография широко используется при формировании многоуровневого рельефа в технологиях дифракционных и микрооптических элементов путем модуляции распределения дозы экспозиции фоторезиста. Для растрированных полутоновых фотошаблонов требуется дорогая установка проекционной фотолитографии, имеющая ограниченный размер светового поля в пределах 8-20 мм, в то время как для действительно полутоновых фотошаблонов (ДПФ) достаточно установки контактной фотолитографии (типичное световое поле ≥100 мм) или просто источника УФ излучения с широким однородным пучком. В докладе рассмотрены методы изготовления и применения ДПФ, как на основе изменения коэффициента поглощения, так и формирования 3D рельефа на поглощающей плёнке. Представлены примеры применения методов к формированию дифракционного микрорельефа.

Ключевые слова: Полутоновая литография, Фоторезист, Дифракционные оптические элементы, Микрооптика, Полутоновой фотошаблон, Растрированный полутоновой фотошаблон.

Цитирование: **Корольков, В. П.** Новые старые технологии полутоновой литографии / В. П. Корольков, Р. И. Куц, Д. Е. Зайцева, С. К. Голубцов, А. Р. Саметов, В. В. Черкашин // HOLOEXPO 2023: 20-я Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023. — С. 351–359.

Введение

Полутоновая литография с применением действительно полутоновых (а не растрированных) фотошаблонов (ДПФ) является многообещающим направлением в развитии технологии массового производства дифракционных оптических элементов (ДОЭ). Полутоновая литография применима как для многократной контактной печати без зазора (в отличие от фоторастрового метода), так и для проекционной печати с уменьшением. Однако с момента появления первых публикаций о ДПФ прошло уже больше 30 лет [1], а широкого применения они так и не получили. Проблема состоит в трудности и высокой стоимости воспроизводимого изготовления полутоновых фотошаблонов. ДПФ на основе материалов, в которых коэффициент пропускания тонкого поверхностного слоя меняется под воздействием сфокусированного лазерного пучка создаются с применением довольно широкого ряда материалов: пленок негидрогенизированного аморфного кремния [1], биметаллических соединений типа BiIn [2], олова [3], стекол с модифицированным поверхностным слоем - LDW-стекла [4] для лазерной записи. К недостаткам этих материалов относится их нестандартность, а также обратное воздействие изменяемого пропускания на поглощение энергии записывающего пучка, которое создает различные артефакты типа оконтуривания [5] дифракционных зон и зависимости передаточной функции от знака градиента пропускания [5]. Другой вариант создания ДПФ основывается на изменении толщины поглощающей пленки. В настоящей работе основное внимание уделяется именно этому типу ДПФ и его применению для изготовления многоуровневых дифракционных оптических элементов (МДОЭ).

1. Методы изготовления ДПФ с изменением толщины пленки

Принцип работы действительно полутонового шаблона с изменением толщины пленки (ДПФИТП) основывается на том, что коэффициент пропускания поглощающей пленки (ПП) зависит от ее толщины d пропорционален exp(-αd), где α - коэффициент поглощения ПП. Изменение толщины ПП возможно жидкостным или «сухим» травлением через маску, либо локальной абляцией пленки импульсным лазерным излучением. Для формирования ступенчатого распределения коэффициента пропускания возможно также применение многократного напыления ПП через совмещаемые фоторезистные маски, сформированные на подложке [6]. Этот подход, использующий взрывную литографию, чрезвычайно трудозатратен и чувствителен к ошибкам совмещения слоев. Для некоторых задач, не требующих высокого пространственного разрешения, может быть применен аддитивный метод выращивания ПП из газовой фазы при локальном стимулировании процесса сфокусированным лазерным излучением (laser chemical vapor deposition – LCVD) [7] или осаждением из жидкой фазы [8]. Однако эти способы проходит при низкой скорости сканирования и требуют материала подложки с высоким поглощением на длине волны записывающего лазера.

Существенным прикладным потенциалом в сложившейся ситуации обладают методы, основанные на термохимической технологии локального лазерного окисления. Так сквозное окисление пленок титана [9] позволяет получать изменение коэффициента пропускания по крайней мере в 10 раз, но эта зависимость не монотонна (рис.1) и процесс ограничен скоростью сканирования примерно 200 см/сек.



Рис. 1. Зависимость коэффициента пропускания пленки титана (исходное пропускание 0,04) от мощности лазерного пучка (диаметр 0,7 мкм) при скорости сканирования 38 см/сек

Для формирования пропускающего микроизображения известен метод прямой лазерной записи на тонких пленках хрома с применением селективного травителя [10]. Ранее была продемонстрирована возможность применения его для полутоновых микроизображений [11].

2. Технологические этапы

Примененная нами методика создания ДПФИТП состоит из трех основных этапов, схематично изображенных на рис. 2. Первый этап – нанесение пленки хрома толщиной 30-50 нм. Следующий этап – прямая лазерная запись с изменяемой мощностью, после которой образуется скрытое изображение из оксида хрома (2). Заключительный этап – проявление топологии ДПФИТП в селективной травителе.

3. Методика эксперимента и результаты

Пленки хрома толщиной 30-50 нм наносятся на стеклянную подложку методом магнетронного ионного напыления. Прямая лазерная запись производится на установке круговой лазерной записывающей системы (КЛЗС) CLWS-300IAE [12] с длиной волны записывающего лазера 532 нм и диаметром записывающего пятна около 0,7 мкм. Оксид может формируется не только не поверхности пленки, но и по всему объему. Это помогает увеличить динамический диапазон фотошаблона, но в то же время снижает макисмально дистижимую оптическую плотность. Сформированная оксидная маска переменной толщины наповерхности и модифицированный хром внутри объема пленки служат маскирующим покрытием при последующем селективном травлении [10].



Рис. 2. Технологические этапы изготовления ДПФИТП (1 – напыление пленки хрома, 2 – формирование оксидной маски локальным лазерным нагревом, 3 – селективное травление через оксидную маску)



Рис. 3. Зависимость коэффициента пропускания пленки хрома (исходное пропускание 0,01) от мощности лазерного пучка (диаметр 0,7 мкм) при импульсной записи с шагом 0,25 мкм и длительностью импульсов 2 мкс

Перед записью ДПФИТП на первом образце из напыленной серии необходимо критическую мощность записи, ниже которой реализуется определить режим термохимического окисления, а выше происходит плавление и абляция пленки. После определения критической мощности записывается калибровочный тест, представляющий собой линейный градиент. После снятия с КЛЗС образец проявляется в селективном травителе хрома. С помощью оптического микроскопа, работающего в режиме пропускания, фиксируется изображение проявленной тестовой структуры. Обработка полутонового изображения, нормированного на изображение поверхности стеклянной пластины без покрытия, позволяет получить характеристическую функцию (Рис. 3), которая затем используется при следующей записи как таблица LOOK-UP-TABLE пересчета номера фазового уровня в микроструктуре ДОЭ, для которого изготавливается ДПФИТП, в величину управляющего сигнала для модулятора мощности лазерного излучения в КЛЗС. При повторной записи производится корректировка LOOK-UP-TABLE и записывается топология конечного ДПФИТП. При этом рядом с рабочей зоной шаблона одновременно формируется при тех же условиях градиентная тестовая структура для характеристической контроля повторяемости функции. Максимальный контраст полутонового микроизображения на пленке хрома составил порядка 10. В предельном случае контраст ограничивается коэффициентами пропускания исходной пленки и стекла. Однако на практике полностью удалить хром не получается, так как в этом случае трудно обеспечить воспроизводимость формирования топологии ДПФИТП.

На рис. 4 показаны примеры микроизображений, сормированных по разработанной технологии.



Рис. 4. Примеры микроизображений на пропускание, записанные на пленках хрома: а – комбинация фрагментов положительной и отрицательной дифракционных линз, б - фотография собора Василия Блаженного начала 20 века, в – автор технологии записи полутоновых фотошаблонов на пленках хрома А. Г. Полещук

Эксперименты по применению ДПФИТП для полутоной литографии

Исследоваия применения хромовых ДПФИТП проводилась с использованием линейных тестовых решеток фрагмент которых показан на рис. 5.



Рис. 5. Фрагмент полутонового изображения тестовой решетки с периодом 100 мкм

На стеклянную подложку методом центрифугирования при частоте вращения 3000 об/мин и длительности вращения 40 секнд наносился фоторезист ФП-3535 (производства ФРАСТ-М). С целью увеличения толщины конечной пленки фоторезист наносился в два слоя после промежуточной сушки. Толщина пленки измерялась сравнением сдвига интерференционных полос света, отраженного от поверхности пленки и подложки в царапине, с помощью интерферометра белого света WLI (BMT).В результате были полученны пленки толщиной 9 мкм.

Экспонирование пленки фоторезиста осуществлялось через ДПФИТП на установке контактной фотолитографии, оснащенной светодиодным матричным источником с длиной волны 405 нм. Функция пропускания фотошаблона от заданного фазового уровня показана на рис. 6. Заметна нелинейность в пределах 10%.



Рис.6. Зависимости интенсивности прошедшего через ДПФИТП света от номера фазового уровня

После экспонирования засвеченные участки фоторезиста удаляются в результате проявления изображения в щелочном растворе КОН 0.8% в течение 2 минут, таким образом изображение ДПФИТП переносится в 3D распределение глубины на поверхности фоторезиса. В результате был получен пиилообразный дифракционный микрорельеф глубиной 4.3 мкм. Аппроксимированная глубина (красная линия) составила почти 5 мкм.



Рис. 7. Профилограмма пилообразного микрорельефа, сформированного на поверхности фоторезиста

С помощью сканирующего электронного микроскопа TM-3000 (Hitachi) был получен СЭМ-снимок микрорельефа на обратном скате пилообразных дифракционных зон (рис.9) в фоторезисте, нанесенном на кремниевую подложку. На скол фоторезиста напылялся тонкий слой золота толщиной 30 нм.



Рис.9. СЭМ-снимок скола микрорельефа

Анализ СЭМ-снимка показал, что величина обратного ската составляет 2.3 мкм, а угол его наклона, равен примерно 60°. Эти параметры необходимы для дальнейшей коррекции структуры ДПФИТП на границе дифракционных зон на основе метода приграничной оптимизации [12] с целью компенсации искажений рельефа, снижающих дифракционную эффективность.



Рис. 10. Примеры 3D профилограмм дифракционного микрорельефа (а) и микробарельефа храма Василия Блаженного (б), изготовленного по шаблона, показанному на рис. 4, б

Заключение

Исследован метод полутоновой термохимической записи действительно полутоновых фотошаблонов на тонких пленках хрома с максимальным контрастом до 10 раз. Исследовано применение пропускающих полутоновых фотошаблонов, сформированных термохимической лазерной записью на пленках хрома, для формирования многоуровневых ДОЭ путем полутоновой литографии. Впервые получены многоуровневые дифракционные оптические элементы контактным копированием хромового полутонового фотошаблона на фоторезист. Показана возможность получения многоуровневого рельефа в фоторезисте глубиной свыше 4 мкм. Экспериментально определен угол наклона обратных скатов пилообразных дифракционных зон. Метод может быть использован для создания 3D микрорельефов различного назначения.

Благодарность

Работа выполнена за счет средств субсидии на финансовую поддержку государственного задания (№ гос. регистрации 121041500060-2). В исследованиях использовано оборудование ЦКП «Спектроскопия и оптика» ИАиЭ СО РАН и ЦКП ВТАН НГУ.

Список источников

- Гочияев, В. З. Полутоновая оптическая запись на пленках а-Si / В. З. Гочияев, В. П. Корольков, А. П. Соколов, В. П. Чернухин // Квантовая электроника. — 1989. — Том 16. — № 11. — С. 23–43.
- [2] Chapman, G. H. Creating Direct-write Grayscale Photomasks with Bimetallic Thin Film Thermal Resists/ G.H. Chapman, Y. Tu, J. M. Dykes, M. Mio and J. Peng // SPIE Proc. – 2003. –5256.– P. 400-411.
- [3] Guo, C. F. Grayscale photomask fabricated by laser direct writing in metallic nano-films/ C. F. Guo, S. Cao, P. Jiang, Y. Fang, J. Zhang, Y. Fan, Y. Wang, W. Xu, Z. Zhao, and Q. Liu // Opt. Express. -2009. -Vol.17. - P.19981-19987.
- Korolkov, V. P. Application of gray-scale LDW-glass masks for fabrication of high-efficiency DOEs/
 V. P. Korolkov, A. I. Malyshev, V. G. Nikitin, A. G. Poleshchuk, A. A. Kharissov, V. V. Cherkashin, C. Wu,
 Proc. SPIE 3633. –1999. –P.129-138.
- Korolkov, V. P. Fabrication of gray-scale masks and diffractive optical elements with LDW glass/
 V. P. Korolkov, A. I. Malyshev, A. G. Poleshchuk, V. V. Cherkashin, H.J. Tiziani, C. Pruss, T. Schoder, J.
 Westhauser, C. Wu // Proc. SPIE 4440. -2001. -P.73-84.
- [6] **Morton, S. G.** Optical device bearing a pattern for representing at least one image that is capable of having microscopec detal/ Patent USA 5,567,573. –1995.
- [7] Mahamood, R. M. Laser-assisted additive fabrication of micro-sized coat-ings. In: Advances in Laser Materials Processing: Technology, Research and Application/ R.M. Mahamood, E.T. Akinlabi. Elsevier Inc., 2018. –P.635-664.
- [8] Lan, C.-J. Direct Silver Micro Circuit Patterning on Transparent Polyethylene Terephthalate Film Using Laser-Induced Photothermochemical Synthesis/ C.-J. Lan, S.-L. Tsai, M.-T. Lee // Micromachines. – 2017. –8. –P. 52. – DOI: 10.3390/mi8020052.
- [9] Korolkov, V. P., Nasyrov R.K., Sametov A.R., Malyshev A.I., Belousov D.A., Mikerin S.L., Kutz R.I. Direct laser writing of high–NA computer–generated holograms on metal films of the titanium group and chromium // Proceedings of SPIE: vol. 11188: Holography, Diffractive Optics and Applications IX. – 2019. – Paper. 111880R. – DOI 10.1117/12.2537269.
- [10] Коронкевич, В. П. Селективное травление экспонированных лазером тонких пленок хрома / В. П. Коронкевич, А. Г. Полещук, Е. Г. Чурин, Ю. И. Юрлов // Письма в ЖТФ, — 1985. — Том 11. — № 3. — С. 144–148.
- [11] Полещук, А. Г. Прямая лазерная запись в пленках хрома полутоновых микроизображений с большим динамическим диапазоном / А. Г. Полещук, В. П. Корольков, А. Г. Седухин, А. Р. Саметов, Р. В. Шиманский // Автометрия. — 2015. — Том 51. — № 3. — С. 87–93.
- [12] Korolkov, V. P. Zone-boundary optimization for direct laser writing of continuous-relief diffractive optical elements / V. P. Korolkov, R. K. Nasyrov, R. V. Shimansky // Applied Optics. – 2006. – Vol. 45. – No. 1. – P. 53-62.

New old technology of gray-scale lithography

V. P. Korolkov¹, R. I. Kuts¹, D. E. Zaitseva^{1,2}, S. K. Golubtsov¹, A. R. Sametov¹, V. V. Cherkashin¹

¹ Institute of Automation and Electrometry of the SB RAS, Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

Gray-scale lithography is widely used in the formation of a multilevel profile in the technologies of diffractive and microoptical elements by modulating the distribution of the photoresist exposure dose. Halftone (rasterized) masks require an expensive projection photolithography setup that has a limited light field size of 8-20mm, while true grayscale masks (GSMs) require a contact printer (typical light field >100mm) or even just a UV source radiation with a wide homogeneous beam. The report discusses the methods of manufacturing and using GSMs, both on the basis of changing the absorption coefficient and the formation of a 3D profile on an absorbing film. Examples of the implementation of DOEs fabricated using grayscale lithography are presented.

Keywords: Gray-scale lithography, Gray-scale masks, Direct laser writing, Chromium films, Laser oxidation, Diffractive optical elements.