

УДК 539.216.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ЭКСПОНИРОВАННЫХ ПОЗИТИВНЫХ ФОТОРЕЗИСТОВ ОТ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© П. Е. Коношенко^{1,2}, С. Л. Микерин¹, В. П. Корольков¹

¹Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1

²Новосибирский государственный технический университет,
630073, г. Новосибирск, просп. К. Маркса, 20
E-mail: victork@iae.nsk.su

Знание показателя преломления фоторезиста полезно для ряда прикладных задач контроля технологических процессов микроэлектроники, а также для экспериментального исследования характеристик прототипируемых дифракционных и микрооптических структур с глубоким микрорельефом. Поскольку этот оптический параметр зависит от условий обработки фоторезиста, то спектральные зависимости, предоставляемые иногда производителями, могут быть недостаточны. Приведены результаты исследований по определению зависимости показателя преломления позитивных фоторезистов S1818 G2 (MICROPOSIT) и ФП-3535 (ФРАСТ-М) в диапазоне длин волн 500–1600 нм от условий режима предварительной термообработки длительностью в интервале 15–30 мин и экспонирования активным излучением. Представлен режим обработки исследуемых фоторезистов для получения показателя преломления в пределах 1,61–1,64 в видимом и 1,59–1,61 в инфракрасном диапазонах спектра излучения. Обнаружена аномальная зона дисперсии в диапазоне длин волн 570–640 нм в плёнках окрашенного фоторезиста S1818 G2, часто используемого в экспериментальном исследовании характеристик при прототипировании дифракционных оптических элементов. Зависимости показателя преломления российского фоторезиста ФП-3535 получены впервые.

Ключевые слова: показатель преломления, фоторезист, термообработка, экспонирование.

DOI: 10.15372/AUT20220613

Введение. Развитие современной микроэлектроники невозможно представить без применения фоторезистов (ФР), относящихся к одному из классов ключевых технологических материалов при производстве микро- и радиоэлектронных компонентов [1]. По определению [2], фоторезисты — это сложные полимерные композиции, в составе которых имеются плёнообразующие и фоточувствительные к ультрафиолетовому (УФ) излучению компоненты, растворители и специальные добавки. Растворители определяют стабильность свойств готовых фоторезистов, влияют на процесс нанесения и последующее высыхание плёнки. Спектральная чувствительность фоторезистов лежит в области 340–490 нм [3].

Фоторезисты и литографические процессы сегодня применяются в самых разных областях, начиная от разработки и исследования передовых технологий до крупносерийного производства микросхем, гибридной микроэлектроники, МЭМС, микрофлюидики, микрооптики, медико-биологической сенсорики и др. [4]. Учёт одного из основных оптических параметров фоторезиста — показателя преломления — является одной из важных задач при моделировании процесса фотолитографического экспонирования.

Показатель преломления, толщина плёнки и коэффициент поглощения фоторезиста также используются для контроля производства микрооптических компонентов. При про-

изводстве дифракционной оптики фоторезисты часто применяются в качестве конечной среды-носителя микрорельефа при промежуточной проверке сложного оптического расчёта или отработке технологии [5]. Фоторезисты также используют как конечную среду волноводных структур при создании фотонных устройств с использованием полимеров [6, 7]. В этих случаях важно знать показатель преломления плёнки фоторезиста и полезно иметь возможность управления им в определённых пределах для подгонки фазовой глубины рельефа к величине, оптимальной для получения максимума дифракционной эффективности или одномодового режима каналирования в планарном волноводе.

Для формирования таких дифракционных элементов часто используются фоторезистивные материалы при изготовлении шаблонов для рельефных микроструктур дисплеев и защитных голограмм [8]. Вместе с тем в настоящее время новое направление создания защитных голограмм представляет собой реализацию голограмм на основе градиента показателя преломления с использованием фотополимеров. В работе [9] представлены отечественные разработки голографических фотополимерных материалов, обеспечивающих путём постобработки высокую дифракционную эффективность готовой голограммы при малой толщине регистрирующего слоя.

Кроме этого, изготовление микрооптических и нанооптических элементов методом фемтосекундной 3D-печати и возможность изготовления многоэлементных микрообъективов требуют точных данных о дисперсии показателя преломления фоторезиста в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра. Задачи проектирования и прототипирования многопорядковых ахроматических линз с глубоким микрорельефом также требуют таких данных [10, 11].

В связи с вышеперечисленным экспериментальное исследование показателя преломления определённых широко используемых типов фоторезистов в зависимости от условий их предварительной обработки (сушки и экспонирования) является актуальной и практически важной задачей. Однако в литературе почти нет данных о том, как режим термообработки и экспонирования фоторезиста влияет на его показатель преломления. Кроме этого, в открытых источниках нет данных о показателе преломления российских фоторезистов, выпускаемых ООО «ФРАСТ-М» (г. Зеленоград). Данная работа представляет результаты экспериментальных исследований, направленных на восполнение этих пробелов.

Целью работы поставлено определение показателей преломления позитивных фоторезистов S1818 G2 (MICROPOSIT, Германия) и ФП-3535 (ФРАСТ-М) в диапазоне длин волн 500–1600 нм в зависимости от условий режима предварительной термообработки длительностью в интервале 15–30 мин и экспонирования актиничным излучением.

В отличие от известного подхода на основе эллипсометрии [12] в представленной работе были использованы методы согласования с волноводными модами в плоском слое и зеркальной спектроскопической рефлектометрии (ЗСР).

Приведены также условия режима предварительной термообработки и экспонирования для получения показателя преломления фоторезиста в определённом диапазоне. Данный режим был подобран для задачи характеристики дифракционных матриц, применяемых для тиражирования бифокальных дифракционно-рефракционных интраокулярных линз «МИОЛ-Аккорд» [13]. Покрытие матриц толстым слоем фоторезиста позволяет создать условия измерения распределения дифракционной эффективности, близкие к функционированию интраокулярной линзы в стекловидном теле глаза [14, 15].

Представленные исследования выполнены для позитивных фоторезистов, большинство из которых получено на основе нафтохинондиазида (НХД) [16]. Наиболее часто в настоящее время используются НХД-фоторезисты серии MICROPOSIT S1800. Получаемые из них плёнки характеризуются отсутствием механических напряжений, высокими адгезией и однородностью [17]. В качестве исследуемых фоторезистов были выбраны позитивные

фоторезисты S1818 G2 из серии MICROPOSIT S1800 G2 и ФП-3535, который является российским аналогом фоторезиста S1828 из серии MICROPOSIT S1800 [18, 19]. Сведений об оптических свойствах отечественного фоторезиста нет в открытых источниках, поэтому исследования по определению его показателя преломления имеют практическую важность.

Приготовление образцов плёнок фоторезиста. Плёнки позитивных фоторезистов S1818 G2 и ФП-3535 наносились на кремниевую подложку методом центрифугирования. Перед формированием плёнки фоторезиста кремниевые подложки проходили стандартный цикл очистки поверхности. После нанесения проводилась термообработка полученной плёнки в конвекционной печи при заданном режиме, определяемом температурой и длительностью.

В соответствии с [20] температурный диапазон сушки для НХД фоторезистов составляет 70–100 °С. Оптимальным временем сушки фоторезиста для заданного температурного диапазона считается 30 мин [20]. При превышении указанных параметров может произойти разложение фоточувствительного компонента фоторезиста [20].

Плёнки фоторезиста после термообработки экспонировались излучением с длиной волны 405 нм в установке контактной литографии. Источник излучения создавал плотность мощности 13 мВт/см². Чтобы обеспечить максимальную прозрачность фоторезиста, время экспонирования выбиралось в диапазоне 6–25 мин. Поэтому полученная фоторезистом доза экспонирования многократно превышала обычные дозы (~100 мДж/см²), используемые в фотолитографических процессах для формирования рельефа в проявленном фоторезисте.

Методы измерения. В настоящее время существует много способов измерения показателя преломления фоторезиста. Наиболее распространённым является спектроскопическая эллипсометрия [12], позволяющая получать данные в спектральном диапазоне 190–1700 нм. Для фоторезистов, экспонируемых в глубоком ультрафиолетовом диапазоне, разработан новый метод измерения показателя преломления по отражательной способности [21].

В представленной работе измерения показателя преломления фоторезиста проводились на приборе Prism Coupler System Metricon 2010/М (производство США) с применением встроенных лазерных источников с длинами волн: 517,1, 635,9, 846,4, 1309,6 и 1537,5 нм. Принцип работы этого прибора при измерении показателя преломления основан на возбуждении в плёнке фоторезиста волноводной моды излучения. Её возникновение сопровождается снижением отражения при определённых углах падения лазерного пучка. При измерении нескольких таких углов показатель преломления материала плёнки и её толщина вычисляются независимо друг от друга. Данная возможность метода составляет существенное преимущество перед эллипсометрическим и интерференционным методами, которые требуют независимого определения толщины плёнки. Погрешность измерений показателя преломления составляла не хуже 0,003. По измеренным данным с помощью аппроксимации Коши строились дисперсионные кривые в диапазоне 500–1600 нм.

Дополнительно для исследуемых фоторезистов был применён метод ЗСР [22], предоставляющий возможность определить показатель преломления или толщину прозрачной плёнки по колебаниям в спектре её отражения и рассчитать показатель преломления фоторезиста на большем количестве длин волн, что даёт более полные сведения о характере его поведения, в том числе вблизи полосы поглощения. Спектры отражения плёнок регистрировались с помощью спектрометра Avantes. Толщина плёнок измерялась независимо по интерференции волн, отражённых от ступеньки, образованной плёнкой и подложкой, с помощью модернизированного микроинтерферометра МИИ-4М [23].

Для анализа получаемых дисперсионных кривых окрашенного фоторезиста S1818 G2 были измерены спектры поглощения плёнок в проходящем свете в УФ-видимых областях с помощью двухканального спектрофотометра Shimadzu UV-2501РС (Япония). С этой целью приготавливались образцы плёнок на кварцевой подложке.

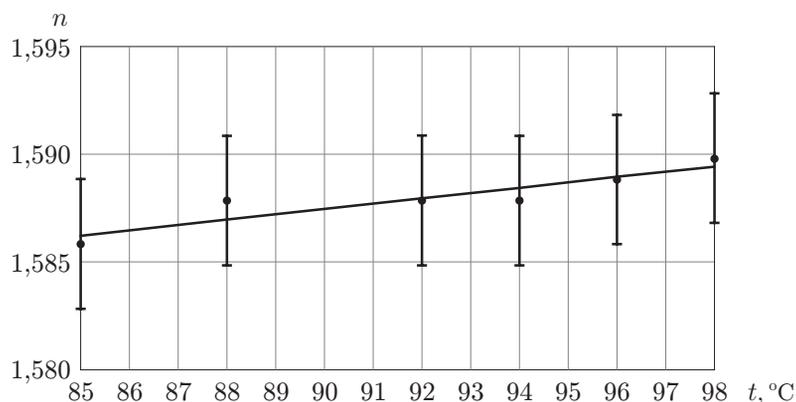


Рис. 1. Зависимость показателя преломления фоторезиста ФП-3535 от температуры сушки в печи. Прямая линия построена как линейная аппроксимация экспериментальных точек

Фоторезист ФП-3535. Для предварительной оценки показателя преломления были проведены измерения фоторезиста в жидком состоянии. Измерения выполнялись на рефрактометре ИРФ-454Б на длине волны 589,3 нм и показали, что среднее значение показателя преломления жидкого фоторезиста составляет $1,509 \pm 0,0006$.

Далее были проведены исследования зависимости показателя преломления ФП-3535 от температуры сушки в печи [15], результаты которых представлены в виде графика на рис. 1. Плёнки толщиной 4,5 мкм получены методом центрифугирования при частоте вращения 2000 об/мин и длительности вращения 40 с. Все измерения проводились на приборе Metricon 2010/М с использованием внешнего лазера с длиной волны 532 нм, которая была выбрана в связи с задачей, поставленной в [14]. Параметры термообработки и экспонирования для этих образцов плёнок фоторезиста были следующие: температурный диапазон 85–98 °С, время сушки в печи 9 мин, время экспонирования 6 мин.

На основании полученных данных удобно выбрать температуру сушки 93 °С для толстослойных фоторезистов (толщина 6–9 мкм), к которым относится ФП-3535. Такой выбор обоснован тем, что толстые плёнки необходимо сушить медленнее и при пониженной температуре, чтобы в процессе сушки верхний слой фоторезистивной плёнки не запёкся раньше и не мешал дальнейшей диффузии растворителя из глубины плёнки. При этом появляется возможность варьировать значение показателя преломления за счёт выбора длительности сушки.

В [14, 15] представлена задача получения показателя преломления в определённом диапазоне с подбором режима предварительной обработки плёнок фоторезиста. Параметры данного режима выбраны следующими: температура сушки в печи 93 °С, время сушки 15, 20, 25, 30 мин, время экспонирования 25 мин. Толщина плёнок составляла 6,2 мкм при нанесении методом центрифугирования с частотой вращения 1000 об/мин и временем вращения 40 с.

На рис. 2 показаны графики дисперсионных кривых зависимости показателя преломления ФП-3535 от длины волны при предложенном режиме термообработки и экспонирования. Уравнение аппроксимации Коши, в соответствии с которым были построены графики дисперсионных кривых, описывается следующим образом:

$$n = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4, \quad (1)$$

где A, B, C — коэффициенты уравнения аппроксимации Коши; λ — длина волны (в нм).

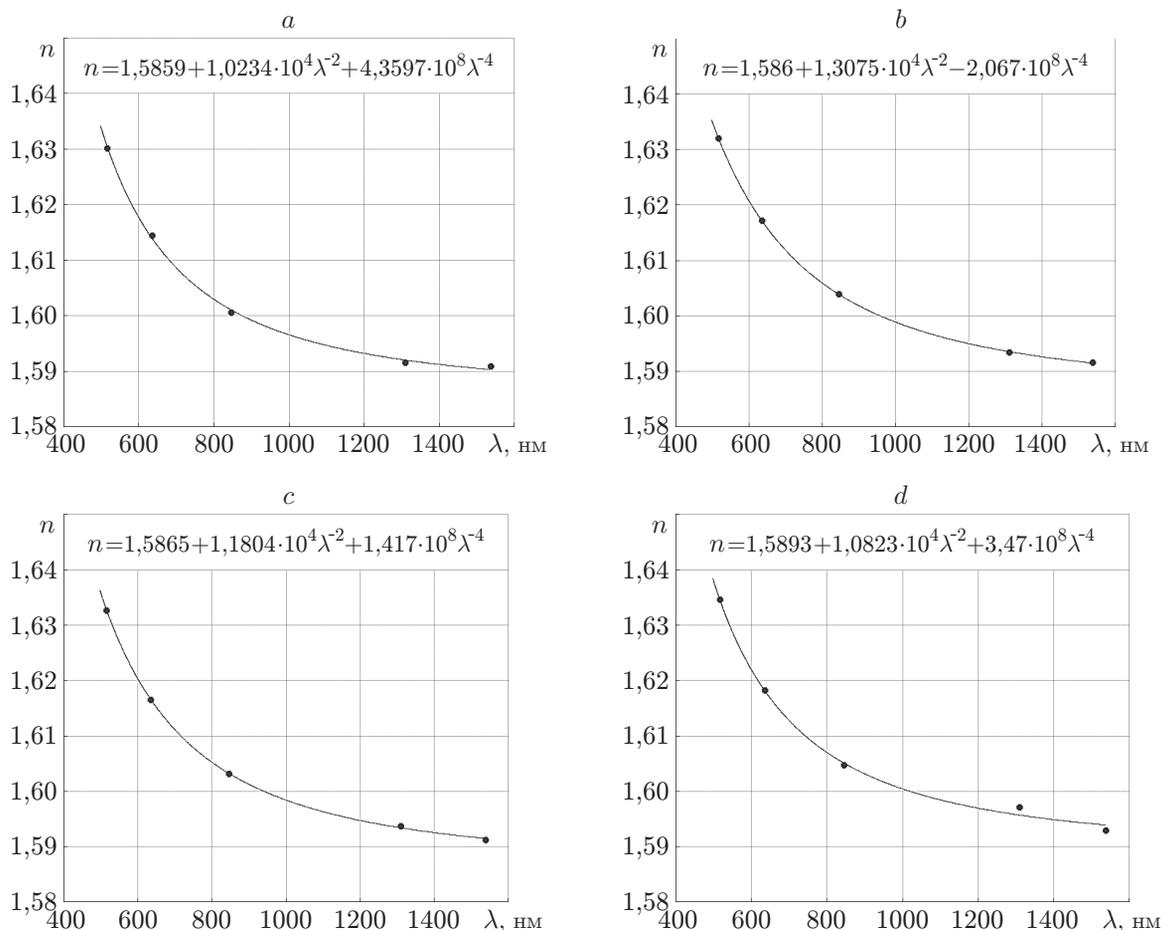


Рис. 2. Зависимости показателя преломления фоторезиста ФП-3535 от длины волны при различных временах сушки: 15 мин (а); 20 мин (б); 25 мин (в); 30 мин (д)

Ошибка определения коэффициентов Коши составила $\pm 0,003$ для коэффициента A , $\pm 0,1 \cdot 10^4 \text{ нм}^2$ — для B , $\pm 1 \cdot 10^8 \text{ нм}^4$ — для C .

Из рис. 2 видно, что для фоторезиста ФП-3535 при предложенном режиме обработки можно получить показатель преломления в диапазоне 1,61–1,64 в видимой области спектра и 1,59–1,61 в ИК-области спектра.

На рис. 3 представлены линейные зависимости показателя преломления от времени сушки в печи для каждой длины волны, на которой велись измерения. Уравнение линейной аппроксимации, используемое для построения приведённых графиков, имеет вид

$$n = A_1 t + A_0, \quad (2)$$

где A_1 , A_0 — коэффициенты уравнения линейной аппроксимации (указаны в табл. 1); t — время сушки фоторезиста в печи (в мин).

На рис. 3 прослеживается зависимость повышения значения показателя преломления при увеличении длительности сушки в печи. Исходя из приведённых уравнений линейной аппроксимации, было рассчитано приращение показателя преломления фоторезиста ФП-3535 на длине волны 635,9 нм (наиболее популярной для систем контроля) за 1 мин, которое составляет $\Delta n = 0,00022$. Подбором определённого времени сушки можно осуществлять подгонку показателя преломления фоторезиста в относительно небольших пределах.

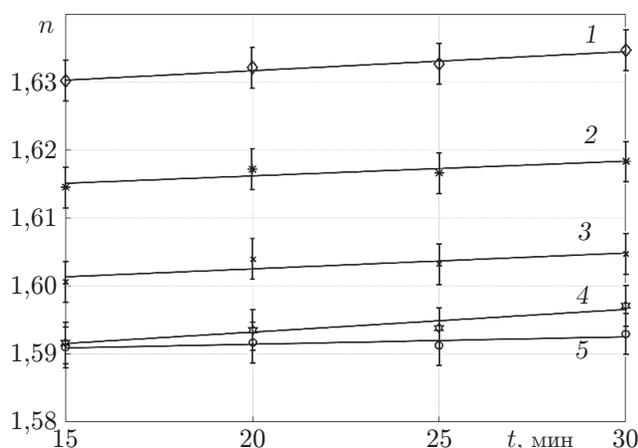


Рис. 3. Зависимости показателя преломления фоторезиста ФП-3535 от времени для различных длин волн: 1 — 517,1 нм, 2 — 635,9 нм, 3 — 846,4 нм, 4 — 1309,6 нм, 5 — 1537,5 нм

Таблица 1

Коэффициенты линейной аппроксимации зависимости показателя преломления фоторезиста ФП-3535 от времени термообработки

Длина волны, нм	Цифровое обозначение на графике	Коэффициенты линейной аппроксимации	
		$A_1, \text{мин}^{-1}$	A_0
517,1	1	0,00028	1,626
635,9	2	0,00022	1,618
846,4	3	0,00023	1,5978
1309,6	4	0,00033	1,5865
1537,5	5	0,00011	1,5892

Фоторезист S1818 G2. Фоторезист наносился методом центрифугирования с частотой вращения 1000 об/мин и временем вращения центрифуги 40 с. Толщина плёнок составляла 2,8 мкм. Фоторезист S1818 G2 также обрабатывался в соответствии с предложенным режимом термообработки и экспонирования. Параметры данного режима: температура сушки в печи 93 °С, время сушки 15, 20, 25, 30 мин, время экспонирования 25 мин. Графики дисперсионных кривых и уравнения аппроксимации Коши для каждого случая (длина волны в нм) отображены на рис. 4.

Измерения показали, что при предложенном режиме обработки фоторезист S1818 G2 может обеспечивать показатель преломления в диапазоне 1,61–1,65 в видимой области спектра и 1,59–1,62 в ИК-области спектра.

Фоторезист S1818 G2 относится к серии окрашенных фоторезистов MICROPOSIT S1800 G2. Следует отметить, что в красной области спектра у исследуемого фоторезиста наблюдается аномальная зона дисперсии (рис. 4, $a-c$), которая обычно возникает вблизи полосы поглощения.

На рис. 5 представлен спектр поглощения экспонированной плёнки фоторезиста S1818 G2. На графике можно выделить два пика поглощения в видимом диапазоне спектра с центром вблизи 470 и 570 нм; при этом поглощение практически пропадает на длинах волн свыше 630 нм. Поглощение, по нашим предположениям, вносят входящие в состав фоторезиста красители.

Как показало дальнейшее исследование, второй пик поглощения вносит заметно боль-

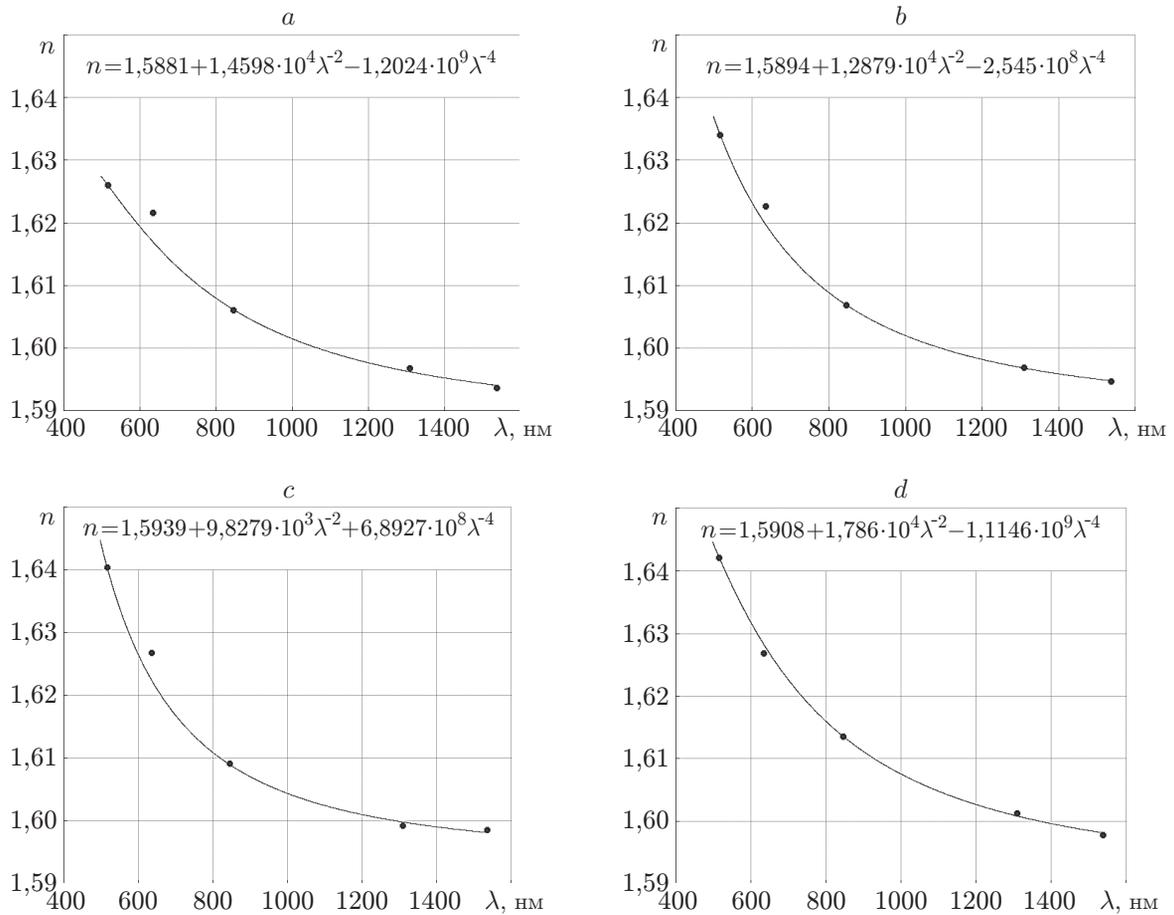


Рис. 4. Зависимости показателя преломления фоторезиста S1818 G2 от длины волны при различных временах сушки: 15 мин (a); 20 мин (b); 25 мин (c); 30 мин (d)

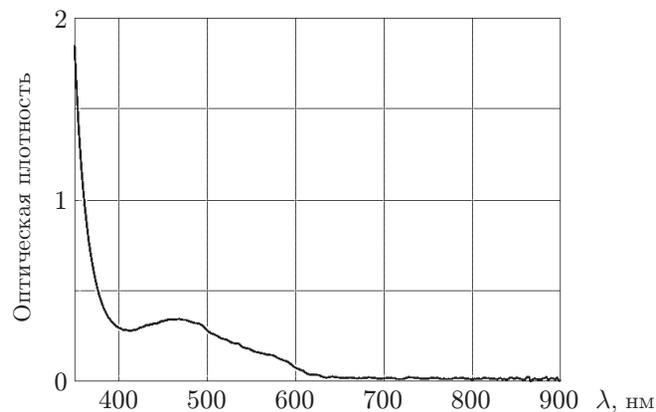


Рис. 5. Спектр оптической плотности плёнки фоторезиста S1818 G2 (время экспонирования 25 мин)

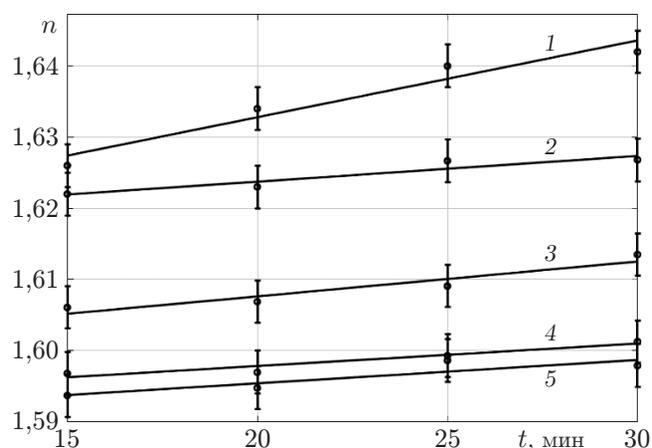


Рис. 6. Зависимости показателя преломления фоторезиста S1818 G2 от времени сушки для различных длин волн: 517,1 нм (1), 635,9 нм (2), 846,4 нм (3), 1309,6 нм (4), 1537,5 нм (5)

Таблица 2

Коэффициенты линейной аппроксимации зависимости показателя преломления фоторезиста S1818 G2 от времени термообработки

Длина волны, нм	Цифровое обозначение на графике	Коэффициенты линейной аппроксимации	
		$A_1, \text{мин}^{-1}$	A_0
517,1	1	0,0011	1,6112
635,9	2	0,00036	1,6165
846,4	3	0,00049	1,5978
1309,6	4	0,00032	1,5915
1537,5	5	0,00033	1,5888

шее возмущение в дисперсию по сравнению с первым. В связи с этим представленные на рис. 4 дисперсионные кривые строились, исключая данные на длине волны 635,9 нм. Без учёта этой точки возможно оценить характер изменения показателя преломления в аномальной области дисперсии при увеличении времени сушки в печи.

Как следует из рис. 4, чем дольше проводилась сушка, тем меньше показатель преломления на 635,9 нм отклоняется от кривой аппроксимации. Таким образом, более длительное время сушки позволяет снизить влияние поглощения в фоторезисте. Это объясняется тем, что по мере увеличения времени сушки в печи красители постепенно испаряются из плёнки фоторезиста или разлагаются.

На рис. 6 представлены зависимости показателя преломления фоторезиста S1818 G2 для каждой из длин волн лазерных источников. В табл. 2 отображены коэффициенты линейной аппроксимации. Приращение показателя преломления фоторезиста S1818 G2 на длине волны 635,9 нм за 1 мин термообработки составляет $\Delta n = 0,00036$, что на 64% больше, чем для фоторезиста ФП-3535.

Измерения фоторезиста S1818 G2 методом ЗСР. В целях прояснения влияния поглощения на дисперсионную кривую дополнительно были проведены измерения показателя преломления методом ЗСР. Исследовался образец плёнки фоторезиста из предыдущей серии, полученный при длительности сушки 20 мин.

На рис. 7 показан спектр отражения плёнки фоторезиста на кремниевой подложке. Для исключения влияния поглощения в подложке и корректного анализа был измерен и учтён спектр отражения от чистой подложки. Поскольку в экстремумах спектра отражения на

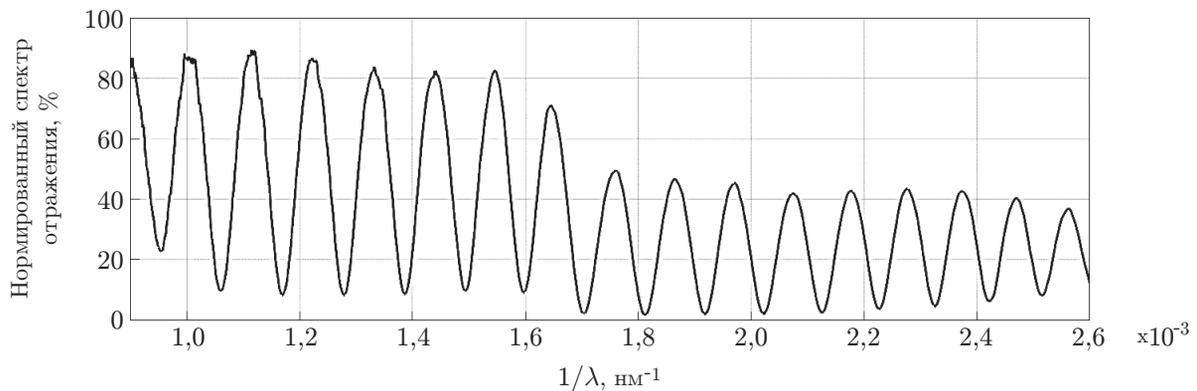


Рис. 7. Спектр отражения плёнки фоторезиста S1818 G2. Толщина плёнки 2,794 мкм

двойной длине оптического пути на толщине плёнки укладывается целое и полуцелое количество длин волн, для вычисления показателя преломления использовалось следующее соотношение:

$$2nd = k\lambda, \quad (3)$$

где n — показатель преломления фоторезиста на длине волны экстремума λ ; d — толщина плёнки фоторезиста; k — целое или полуцелое число (в зависимости от экстремума).

Показатель преломления фоторезиста S1818 G2 рассчитывался итерационно подбором параметров по следующему алгоритму:

1. Из спектра отражения плёнки фоторезиста определялись значения длин волн λ , при которых наблюдались экстремумы. Толщина плёнки фоторезиста, измеренная на МИИ-4М, составила 2,8 мкм.

2. Определялся порядок k на длине волны одного из экстремумов. Для привязки был выбран экстремум на длине волны 854,7 нм (минимум), где нет поглощения у исследуемого фоторезиста (наиболее близкий к длине волны прибора Metricon 2010/M 846,4 нм). С учётом измеренного показателя преломления на длине волны 846,4 нм и толщины плёнки из выражения (3) рассчитывался порядок k , который затем округлялся до полуцелого значения. Поскольку в спектре отражения нет пропусков экстремумов, то другие порядки легко восстанавливаются и показатели преломления на длинах волн всех экстремумов могут быть вычислены для данного значения толщины плёнки.

3. Далее толщина плёнки уточнялась методом подбора так, чтобы вычисленные из значения (3) показатели преломления в ближней ИК-области минимально отклонялись от кривой аппроксимации Коши, полученной из измерений Metricon 2010/M (см. рис. 4, б).

На рис. 8 приведены результаты расчёта показателя преломления методом ЗСР (обозначено крестиками). Хорошо заметны колебания вблизи 570 нм, что отвечает второму максимуму в спектре поглощения. Можно также заметить характерные возмущения вблизи 470 нм (первый пик поглощения). Они имеют заметно меньшую амплитуду, что оправдывает пренебрежение ими при характеристике хода дисперсии в целом. Поскольку экспериментальные точки, полученные как из спектра, так и с помощью прибора Metricon 2010/M, хорошо согласованы, можно построить общую аппроксимацию Коши в диапазоне длин волн 400–1600 нм (пунктирная кривая). Такая аппроксимация полезна для практики, так как даёт среднее значение показателя преломления с учётом спектральных особенностей фоторезиста S1818 G2.

Коэффициенты аппроксимации Коши для построенных дисперсионных кривых отображены в табл. 3.

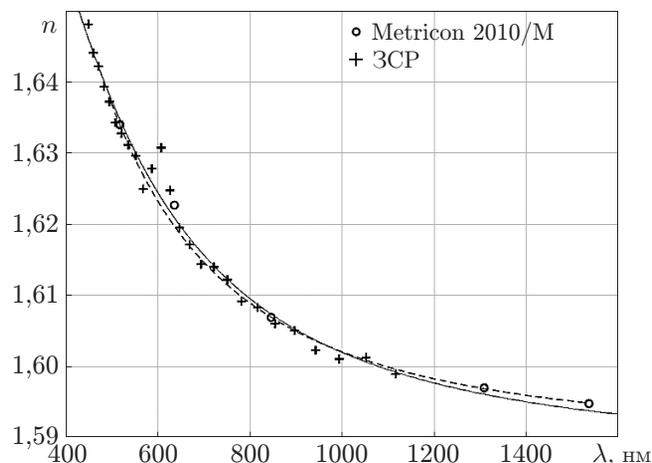


Рис. 8. Сравнение дисперсионных кривых фоторезиста S1818 G2 с учётом возмущений в результате поглощения и без него. Пунктирная кривая — аппроксимация по данным прибора Metricon 2010/M, сплошная кривая — общая аппроксимация

Таблица 3

Коэффициенты аппроксимации Коши дисперсионных кривых фоторезиста S1818 G2

Метод измерения	Обозначение аппроксимационной кривой	Коэффициенты Коши		
		A	B, нм ²	C, нм ⁴
Прибор Metricon 2010/M	пунктирная	1,5894	$1,2879 \cdot 10^4$	$-2,545 \cdot 10^8$
Metricon 2010/M+ЗСР	сплошная	1,5874	$1,5239 \cdot 10^4$	$-6,8772 \cdot 10^8$

Обсуждение результатов. Большинство фоторезистов имеет следующий состав [24]:

— полимер: твёрдый органический материал, изменяет растворимость при облучении, освещённый объём полимера полимеризуется или разлагается;

— растворитель: разбавляет полимер для получения необходимой вязкости, обеспечивает возможность получения слоёв с контролируемой толщиной.

Причина, по которой мы наблюдаем изменения значения показателя преломления фоторезиста в процессе предварительной термообработки при выбранных режимах, связана в первую очередь с диффузией и постепенным удалением растворителя из плёнки. В результате происходит уплотнение материала и меняются его оптические свойства, в том числе показатель преломления. Это поясняет постепенное повышение значения показателя преломления с увеличением длительности сушки в рассматриваемых случаях (см. рис. 3, 6).

Воздействие актиничного излучения также вызывает изменения в слое фоторезиста, которые приводят к изменению растворимости фоторезиста [8]. Эти изменения происходят вследствие протекающей во время экспонирования фотохимической реакции. Для позитивных фоторезистов это реакция фотолиза, при которой у молекул полимера под воздействием актиничного излучения происходит обрыв слабых связей и образуются молекулы менее сложной структуры, что приводит к упрощению химического состава, снижению плотности вещества, ведущего, в свою очередь, к изменению показателя преломления фоторезиста.

Однако возникает вопрос: как долго будут сохраняться значения показателя преломления фоторезиста, получаемые при выбранном режиме термообработки? Например, при сниженной длительности сушки происходит неполное удаление растворителя из плёнки.

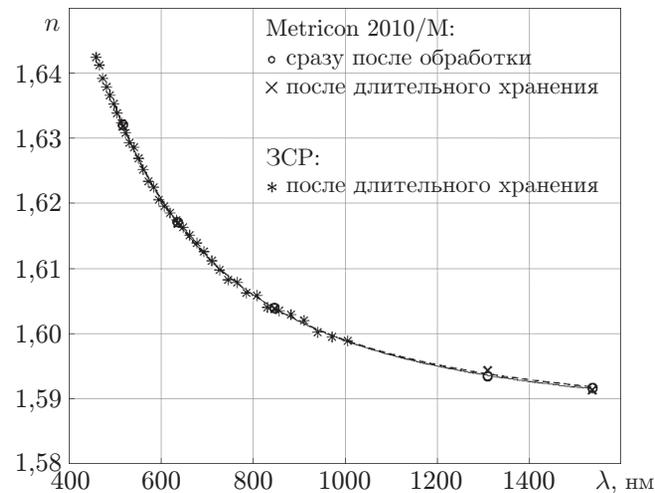


Рис. 9. Дисперсионные кривые показателя преломления фоторезиста ФП-3535 сразу после обработки

Таблица 4

Коэффициенты аппроксимации Коши дисперсионных кривых фоторезиста ФП-3535

Метод измерения	Обозначение аппроксимационной кривой	Период хранения	Коэффициенты Коши		
			A	B, нм ²	C, нм ⁴
Прибор Metricon 2010/M	пунктирная	сразу после обработки	1,586	$1,3075 \cdot 10^4$	$-2,067 \cdot 10^8$
	сплошная	после длительного хранения	1,5865	$1,266 \cdot 10^4$	$-1,4579 \cdot 10^8$

В процессе целевого использования растворитель может продолжать покидать плёнку фоторезиста и её оптические свойства будут постепенно меняться.

Проведён эксперимент по определению показателя преломления образца плёнки фоторезиста ФП-3535, который уже ранее измерялся на Metricon 2010/M. Фоторезист обрабатывался в соответствии с предложенным режимом: температура сушки в печи 93 °С, время сушки 20 мин, время экспонирования 25 мин. Исследуемый образец плёнки после обработки помещался в закрытый непрозрачный контейнер. Через 2 месяца хранения в условиях естественного освещения при комнатной температуре были вновь измерены показатели преломления на приборе Metricon 2010/M и методом ЗСР. Результаты измерений показаны на рис. 9. Коэффициенты аппроксимации Коши для дисперсионных кривых указаны в табл. 4.

На рис. 9 продемонстрировано постоянство значений показателя преломления фоторезиста с течением времени. Такой результат указывает на то, что диффузия растворителя из плёнки фоторезиста, прошедшей сушку, прекращается при комнатной температуре.

Обнаруженная высокая стабильность оптических свойств фоторезиста, обрабатываемого в предложенном режиме, представляет, прежде всего, практический интерес для макетирования микроструктурированных оптических элементов.

Заключение. Представленная работа была направлена на изучение показателя преломления позитивных фоторезистов ФП-3535 (отечественный фоторезист) и S1818 G2 (за-

рубежный окрашенный фоторезист) при изменении параметров предварительной обработки (термообработка, экспонирование) для предоставления данных о подборе этих параметров и их влиянии на получаемый диапазон значений показателя преломления фоторезиста.

В результате исследований были получены сведения о дисперсии показателя преломления плёнок позитивных фоторезистов ФП-3535 и S1818 G2 и её изменениях при вариации длительности и температуры в процессе термообработки. Построены аппроксимации Коши для серии параметров термообработки, в которых учтены особенности, вызванные наличием поглощения в окрашенном фоторезисте (S1818 G2). Обнаружено, что особенности в реальной кривой дисперсии у плёнок фоторезиста S1818 G2 существенно ослабляются и кривая приближается к построенной аппроксимации при максимальной длительности сушки из предложенного диапазона.

Показано, что управление показателем преломления плёнки фоторезистов можно осуществить путём выбора длительности сушки при фиксированной оптимальной температуре 93 °С. Увеличение длительности сушки или выдержки при экспонировании повышает показатель преломления, что объясняется постепенным удалением растворителя из плёнки фоторезиста в процессе сушки или фотохимической модификации компонентов в полимере в процессе экспонирования. Предложенные режимы термообработки и экспонирования позволяют получить плёнки с показателем преломления в диапазонах 1,61–1,65 и 1,61–1,64 в видимой области спектра, 1,59–1,62 и 1,59–1,61 в ИК-области спектра для S1818 G2 и ФП-3535 соответственно. Скорость приращения показателя преломления исследуемых фоторезистов с ростом установленной температуры термообработки при выбранном режиме на длине волны 635,9 нм лежит в диапазоне 0,00022–0,00036 в минуту. Выявлено, что плёнки с пониженным показателем преломления демонстрируют высокую стабильность оптических характеристик при хранении в непрозрачном контейнере.

Параметры предложенных режимов термообработки и экспонирования:

- 1) температура сушки в печи 93 °С;
- 2) временной диапазон сушки в печи 15–30 мин с интервалом 5 мин;
- 3) выдержка при экспонировании 25 мин при плотности мощности 13 мВт/см² на длине волны 405 нм.

Благодарность. В исследованиях использовалось оборудование ЦКП «Спектроскопия и оптика» ИАиЭ СО РАН и ЦКП ВТАН НГУ.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 121041500060-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Сайт** научно-производственной компании ООО «ФРАСТ-М». URL: https://frast.ru/frast_new/fotorezist.html (дата обращения: 01.09.2022).
2. **Лапшинов Б. А.** Технология литографических процессов. Уч. пособие. М.: Московский гос. ин-т электроники и математики, 2011. С. 13-14.
3. **Козенков В. М., Барачевский В. А., Гапоненко И. Е.** Необратимые органические светочувствительные среды для голографии // Матер. VII Всесоюзной школы по голографии (январь 1975 г.). Л.: ЛИЯФ, 1975. URL: <http://bsfp.media-security.ru/school7/24.htm> (дата обращения: 01.09.2022).
4. **Henderson C. L.** Photoresists and advanced patterning // Polymer Science: A Comprehensive Reference. 2012. 8. P. 37–76.
5. **Никоноров А. В., Петров М. В., Бибииков С. А. и др.** Реконструкция изображений в дифракционно-оптических системах на основе сверточных нейронных сетей и обратной свертки // Компьютерная оптика. 2017. 41, № 6. С. 875–887.

6. Микерин С. Л., Плеханов А. И., Симанчук А. Э. и др. Компактный амплитудный электрооптический модулятор на основе хромофорсодержащих полиимидов // *Автометрия*. 2018. **54**, № 4. С. 78–83. DOI: 10.15372/AUT20180410.
7. Микерин С. Л., Симанчук А. Э., Якиманский А. В. и др. Разработка перспективных органических материалов для создания планарных полимерных модуляторов // *Прикладная фотоника*. 2018. **5**, № 3. С. 198–210.
8. **Vjelhagen H. I.** Holographic Recording Materials and Their Processing // *Encyclopedia of Modern Optics*. 2005. P. 47–57.
9. Деревянко Д. И., Пен Е. Ф., Шелковников В. В., Алиев С. И. Тонкослойные голографические фотополимерные материалы с большим изменением показателя преломления // *Автометрия*. 2021. **57**, № 6. С. 29–37. DOI: 10.15372/AUT20210603.
10. **Gissibl T., Wagner S., Sykora J. et al.** Refractive index measurements of photo-resists for three-dimensional direct laser writing // *Opt. Mater. Express*. 2017. **7**, Iss. 7. P. 2293–2298.
11. Скиданов Р. В., Ганчевская С. В., Васильев В. С., Подлипов В. В. Экспериментальное исследование изображающего объектива на основе дифракционных линз, корректирующих аберрации // *Оптика и спектроскопия*. 2021. **129**, № 4. С. 443.
12. **Synowicki R. A., Hilfiker J. N., Dammel R., Henderson C. L.** Refractive-index measurements of photoresist and antireflective coatings with variable angle spectroscopic ellipsometry // *Proc. of SPIE*. 1998. **3332**. DOI: 10.1117/12.308747.
13. **Коронкевич В. П., Ленкова Г. А., Корольков В. П. и др.** Новое поколение бифокальных дифракционно-рефракционных интраокулярных линз // *Компьютерная оптика*. 2008. **32**, № 1. С. 50–54.
14. **Korolkov V., Konoshenko P., Mikerin S. et al.** Development of method for measuring a light energy distribution over foci for mould of diffractive component of bifocal intraocular lens // *Proc. of SPIE*. 2021. **11873**. 118730G.
15. **Корольков В. П., Коношенко П. Е., Микерин С. Л.** Применение планаризации микрорельефа фоторезистом для характеристики дифракционных матриц при производстве бифокальных интраокулярных линз «МИОЛ-АККОРД» // *Интерэкспо Гео-Сибирь*. 2021. **8**. С. 17–24.
16. **Почтарь А. А., Чистоедова И. А.** Влияние термообработки на свойства позитивных фоторезистов // *Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. трудов: в 9 ч. /под ред. А.В. Гадюкиной*. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2018. Ч. 3. С. 246–249.
17. **Зеленцов С. В., Зеленцова Н. В.** Современная фотолитография. Учебно-методич. материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». Нижний Новгород: ННГУ, 2006. С. 17–21.
18. **ShipleY_S1800_DataSheet**. URL: https://amolf.nl/wp-content/uploads/2016/09/datasheets_S1800.pdf (дата обращения: 01.09.2022).
19. **ShipleY_S1813_DataSheet**. URL: https://www.mri.psu.edu/sites/default/files/file_attach/ShipleY_S1813_DataSheet.pdf (дата обращения: 01.09.2022).
20. **Моро У.** Микролитография: в 2 ч. Ч. 1: пер. с англ. М.: Мир, 1990. С. 434–463.
21. **Ohta Y., Sekiguchi A., Harada T., Watanabe T.** The measurement of the refractive index n and k value of the EUV resist by EUV reflectivity measurement method // *Journ. Photopolymer Sci. and Technol.* 2021. **32**, N 1. P. 105–110.
22. **Корольков В. П., Конченко А. С., Черкашин В. В., Миронников Н. Г.** Разработка методов формирования и контроля заданного распределения толщины фоторезиста при изготовлении конформальных корректоров // *Компьютерная оптика*. 2016. **40**, № 4. С. 482–488.

23. **Корольков В. П., Качкин А. Е., Шиманский Р. В.** Модернизация микроинтерферометров МИИ-4 и МИИ-4М // Мир измерений: в 12 ч. 2012. Ч. 10. С. 37–41.
24. **Родионов Ю. А.** Производство гибридных интегральных схем. Уч. пособие. Москва; Вологда: Инфа-Инженерия, 2020. С. 158–162.

Поступила в редакцию 01.09.2022

После доработки 21.10.2022

Принята к публикации 08.11.2022
