

# 高能聚焦质子束无掩模刻写方法研究初步

刘江峰<sup>1,2</sup> 包良满<sup>1</sup> 李晓林<sup>1</sup>

1 (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2 (信阳师范学院 信阳 464000)

**摘要** 在中国科学院上海应用物理研究所的扫描质子微探针装置上,研制了图形化扫描器,同时研究了适合质子束刻写的光刻胶制备、显影、定影技术。在此基础上,开展高能聚焦质子束无掩模刻写实验,在厚度约11  $\mu\text{m}$  的 PMMA 光刻胶上刻写出高纵横比的任意图案,取得了初步质子刻写结果,为进一步开展质子纳米束刻写奠定基础。

**关键词** 微结构, 质子束刻写, 无掩模, 光刻胶

**中图分类号** TL99, TN305

质子束刻写(Proton beam writing, PBW),是利用聚焦高能质子束对光刻胶(PMMA, SU-8, HSQ等)等抗蚀剂材料直接刻写微米、纳米尺度结构的新技术。质子质量是电子的1840倍,MeV级能量的质子束穿透力强于keV级电子束,空间发散度也小,故质子束刻写得到的结构具有高深宽比,侧壁垂直光滑等特点。

质子束刻写技术具有广阔的应用前景。在生物物理或生物化学领域,用PBW可把不同的微小器件集成在微区域中,构成一个微型的试验平台,进行细胞、DNA分子等样品的制备、培养、样品分离、样品的注入和实验信号的探测,即Lab-on-a-chip<sup>[1]</sup>;用PBW可加工各种微波导管、菲涅尔波带片或其它光学元件,应用于光学、光电子等领域<sup>[2]</sup>;用PBW加工硅材料,可做成硅材料的波导管<sup>[3]</sup>,应用于光学集成电路;对p型硅进行质子束轰击,用电化学方法对蚀刻掉未照射区域,可做成硅针阵列<sup>[4]</sup>,应用于集成微电子器件、扫描探针等;用PBW还可做成发光多孔硅,控制发光的波长。利用MeV质子束穿透能力强的特点,可一步做成厚度达数十微米、横向分辨率为纳米尺度的X-ray光刻掩模,用于同步辐射X射线光刻。此外,在光子晶体、热解石墨中的铁磁性加工<sup>[5]</sup>、负折射率材料(Negative refractive index materials)<sup>[6]</sup>等当前的热点研究领域,PBW也具有潜在的应用优势。

PBW发展很快,新加坡国立大学的离子束应用中心(CIBA)<sup>[5]</sup>、德国LIPSON大学<sup>[7]</sup>、英国Surrey Ion

Beam Centre<sup>[8]</sup>、匈牙利<sup>[9]</sup>核探针实验室等都建立了PBW装置。CIBA的此领域研究据于领先水平,该中心利用PBW技术成功制造了X射线光刻掩模<sup>[10]</sup>、微流体通道<sup>[11]</sup>、光学波导<sup>[12]</sup>、纳米硅晶锥阵列<sup>[4]</sup>、多孔硅光致发光晶片<sup>[13]</sup>纳米微结构器件。美国<sup>[14]</sup>、日本<sup>[15]</sup>的多家研究机构也纷纷开展此领域的研究工作。我国具有开展PBW研究的重要设备基础,中国科学院上海应用物理研究所在1990年就建成了我国第一台长焦距扫描质子探针系统,且经数次技术改造,性能优良<sup>[16,17]</sup>,我们应抓住时机,系统地研究PBW技术。

## 1 PBW 特点

MeV质子束和物质的相互作用具有以下特性:

(1) 除少量末端加宽外(核作用概率增加),质子束沿直线运动,非常适合于制造高纵横比的结构。(2) 质子束穿透材料时与材料的作用剂量相对均匀(除在末端有约10倍的增加外),而光子刻蚀法的作用剂量会随入射深度的增加而呈指数下降。(3) 质子束的贯穿深度可由质子能量精确控制,可籍此在一层抗蚀剂中形成多层结构。(4) 质子束与抗蚀剂作用产生的二次电子能量很低,临近效应远小于电子束刻写。蒙特卡罗模拟和实验结果计算均表明,在PMMA覆层表面下35  $\mu\text{m}$ 处,3 MeV质子束径迹的扩展对分辨率的影响远大于因二次电子造成的临近效应<sup>[5]</sup>。对2 MeV质子束,在20  $\mu\text{m}$ 深处,二次电子造成的临近效应影响范围只有32 nm,对3.5 MeV

国家自然科学基金项目(10490182)、信阳师范学院青年基金(20080212)资助

第一作者:刘江峰,男,1970年出生,2008年于中国科学院上海应用物理研究所获博士学位,从事核技术应用研究

通讯作者:李晓林

收稿日期:2008-12-10,修回日期:2009-01-10

的质子,在  $21\text{ }\mu\text{m}$  处损失能量的 50%沉积在半径为  $100\text{ nm}$  的区域内。

正是 MeV 质子的上述物理性质,使 PBW 具有优于其它刻写技术(电子刻写 EBW,低能重离子刻写 FIB)的性能。图 1 显示,在电子束刻写中,电子束和抗蚀剂材料之间的一级相互作用是电子-电子碰撞,这导致电子束的大角度多次散射以及在材料中的“梨形”电离。基于蒙特卡罗方法的 Casino 程序计算表明<sup>[18]</sup>, $50\text{ keV}$  电子束在抗蚀剂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中射程为  $40\text{ }\mu\text{m}$ ,而电子束的横向散射范围可达  $20\text{ }\mu\text{m}$ 。尽管可通过附加步骤(如反应离子刻蚀)制作高纵横比的结构,但横向分辨率低于  $100\text{ nm}$  的结构电子束刻写只能在很薄的抗蚀剂上实现。在 FIB 技术中,主要作用机制是通过低能重离子和材料表面的原子之间的动量转移,表面原子被重新排列,导致抗蚀剂表面物质结构和化学性质的改变,以及表面原子和分子的溅射,但十分有限的刻写速度,使该技术的应用范围受到限制。

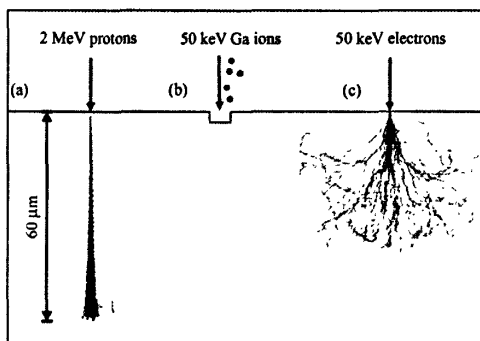


图 1 三种刻写技术比较

(a)  $2\text{ MeV}$  质子束刻写,由 SRIM 程序计算;(b)FIB 刻写, $50\text{ keV}$  镓离子;(c) $50\text{ keV}$  电子束刻写,由 CASINO 程序计算

Fig.1 Comparison of  $2\text{ MeV}$  proton-beam writing (PBW) with focused ion beam (FIB,  $50\text{ keV}$  Ga ions) and  $50\text{ keV}$  e-beam writing (EBW). The PBW and EBW images were simulated using SRIM and Cacino codes, respectively.

## 2 质子刻写实验装置与技术

中科院上海应用物理所的扫描质子探针系统(SPM)基于美国 NEC 公司的 4UH 型静电加速器,它可提供  $1\sim 4\text{ MeV}$  的质子束,质子束经物孔限流和四组合电磁四极透镜聚焦后,可形成束斑为  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,流强  $50\text{ pA}$  的质子束。为开展 PBW 研究,还需在现有的随机扫描系统上研制图形化扫描器,以实现任意图案的刻写。此外,在衬底上甩胶厚度为几十微米的均匀光刻胶覆层技术,以及刻写后的显影、定影、转印技术也是需要研究的内容。

### 2.1 图形化扫描器研制

通过偏转线圈的磁场对质子束的作用实现质子束刻写需要的任意图形扫描。为此在该 SPM 的扫描系统<sup>[16]</sup>上增加了图形化扫描输出卡(图 2)。该卡基于 PC 机的 ISA 总线,12 位的 D/A 芯片对数字信号进行数模转换后输出  $0\sim 10\text{ V}$  的电压信号到电压输入—电流输出的功率放大器转换为  $\pm 2.5\text{ A}$  的电流信号驱动扫描线圈,实现  $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}$  范围内的任意图形扫描,该系统的非线性误差小于  $0.1\%$ 。同时,该控制卡输出一个 TTL 电平的开关信号用于驱动束流快速闸门的通断,以及以中断方式输入的 I/O 信号,用于接收 Au(Si)探测器输出的计数脉冲,该探测器用于接收样品背散射质子,从而对辐照剂量作实时检测。

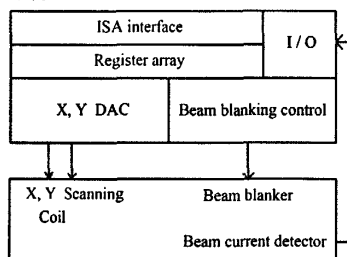


图 2 图形化扫描系统框图

Fig.2 Schematic diagram of the scanning card system.

结合该控制卡编写的扫描软件运行于 Windows 系统上,程序可接收位图和矢量图,并以光栅(raster scan)或矢量(vector scan)方式扫描。光栅扫描是控制电子束在既定的扫描范围内进行逐点逐行扫描,扫描的点距与行距由程序控制,扫描到有辐照图案的区域时,质子束闸开启进行曝光;扫描到无图案区域时,质子束被阻断。矢量扫描则将质子束移动到扫描范围内有图案的区域,开启质子束进行曝光,所需扫描时间较少,扫描效率高。

扫描过程中,质子束的开启与阻断是由束流闸门(beam blaster)控制。磁偏转线圈安装在束流管道外,所以束流闸门的执行部件采用安装在物孔与光阑孔之间的一组有铁芯的偏转线圈,扫描控制卡输出的开关信号经驱动电路放大后,由线圈产生一个大的偏转磁场而使质子束偏离束流轴线被光阑孔阻挡而无法到达样品。

### 2.2 光刻胶覆层的甩胶与显影

PBW 和 EBW 的原理相似,故 EBW 使用的 PMMA(poly-methyl methacrylate)、SU-8 等抗蚀剂材料很自然地用于 PBW 中。 $\text{MeV}$  质子束的射程较大,其对电子的能量传递效率低于电子束传递效率,

一些抗蚀剂产品针对 EBW 的标称剂量只能作为实验和计算的参考。

PMMA 为正胶，质子辐照使大分子键断裂，可用显影剂去除。对于 3 MeV 质子，可显影的辐照剂量窗口为 50–200 nC/mm<sup>2</sup>，入射质子的能量越高，所需剂量越大<sup>[19]</sup>；剂量过高会使断开的分子链重新交链而不可显影。SU-8 为负胶，质子辐照使其分子间产生横向键合，致使该区域不溶于显影剂。SU-8 所需剂量约为 PMMA 的十分之一。用 2 MeV 质子在 SU-8 上辐照出 36 μm 厚度的不溶区域，所需剂量为 20 nC/mm<sup>2</sup><sup>[19]</sup>，常用剂量为 10–40 nC/mm<sup>2</sup>。

将 500 mg 的 PMMA(ALDRICH, FW186, MW=996)粉末加入 5 mL 苯甲醚(anisole)中，加热振荡使其充分溶解(浓度约为 10 wt %)。硅片经清洗烘培、去污去水后作为衬底，将配置好的 PMMA 溶液甩制在硅片衬底上(典型的工作条件是在 1000 rpm, 100s)<sup>[20]</sup>，若环境温度较低，胶液粘度大，则须在硅片旋转起来后滴胶，转速也应相应提高(如

2000 rpm)。甩好的胶片需烘培(95℃)约 1h，使胶层充分固化。如果覆胶层的厚度不够，可进行多次甩胶，为防止“糖心”现象出现，每次甩胶烘培固化后方可甩制下一层胶。

刻写后的样品经甲基异丁基甲酮和异丙醇的混合溶液(1:3)显影 5 min，酒精冲洗后烘干。

3 PBW 实验初步结果与讨论

利用该图形化扫描系统进行了 PBW 的实验尝试：3 MeV 质子，束斑 1 μm，采用矢量扫描方式(束流闸门的驱动电源尚未调试成功，暂不能进行光栅扫描刻写)。质子能量随输电链的运动而波动，通过能量缝的约束，在物孔后的束线上获得能量稳定( $\Delta E < 2$  keV)的质子束，但束流强度有波动。为对图形区域作均匀辐照，实验中采用弱束流多遍重复扫描的方案，以使各像点获得均匀的辐照。

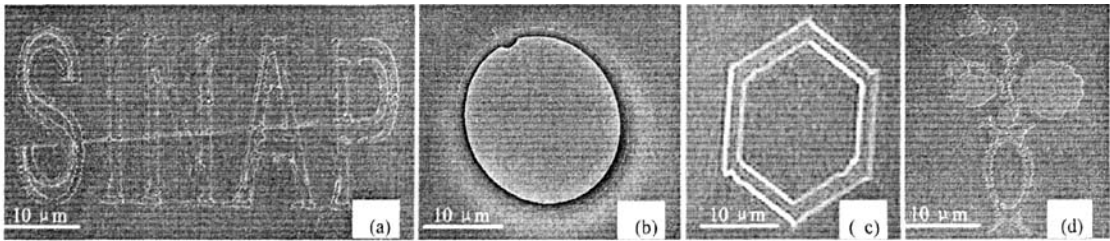


图 3 质子束在 PMMA 上直接刻写显影图像  
Fig.3 Microscopic image produced by 3MeV protons on PMMA.

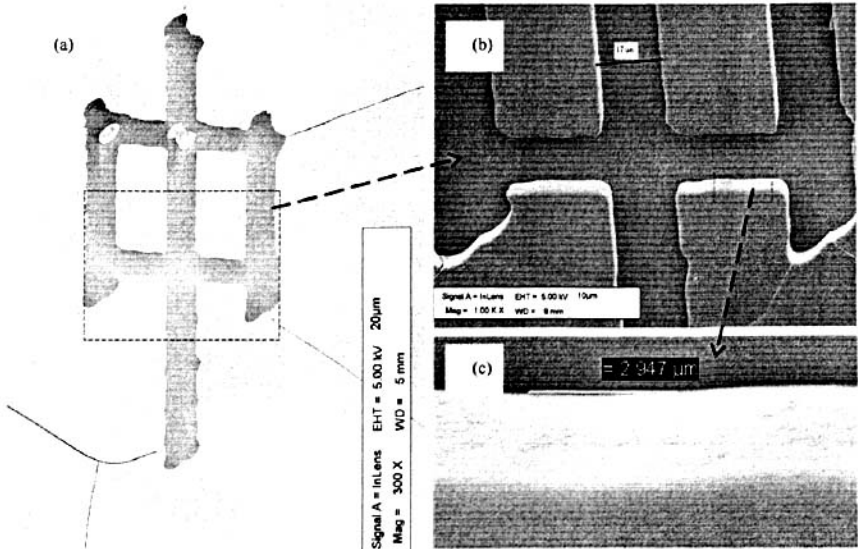


图 4 (a) PBW 技术在 PMMA 上刻写的汉字“中”的扫描电镜图像；(b) “中”字的局部放大图像；(c)在 15° 倾角下测得 PMMA 的厚度约为 11 μm

Fig.4 SEM image (a) of a Chinese characters “中” written on PMMA, and high resolution image (b) of the dashed region in (a). Thickness of the PMMA layer is about 11 μm measured by SEM (at 15° of visual angle), as shown in (c).

图 3 为质子束在 PMMA 上的刻写结果。实验以  $\Phi 6$  的 Au(Si)探测器以 15 mrad 的立体角探测背散射质子,每一背散射事件产生的计数脉冲引发一次中断,扫描系统软件对该中断进行计数,从而检测总的辐照剂量。对数据分析显示,平均每像点的背散射计数达到 8 个以上时,样品可在 5 min 内充分显影,且图像边沿光滑(图 3b);否则得延长显影时间,且图像边沿不齐。图 3(a)、(c)、(d)每像素点对应的 Au(Si)探测器平均计数分别是 3.8、5.1、4.6,尽管显影时间为 15 min,但由于辐照剂量不足,此三图中扫描轨迹上仍有未去除的 PMMA,同时也造成部分区域脱落(图 3d)中的花瓣脱落)。

图 4 显示了在厚胶上刻写的汉字“中”及其细部特征。图 4(b)中的放大图像显示出字体笔画边沿清晰、整齐,笔画转折处特征明显,说明扫描系统有较好的精度和重复稳定性。图 4(c)显示了 SEM 标度的刻写胶层断面的宽度为 2.95  $\mu\text{m}$ ,测量处胶层断面与电镜电子束成 15°角,由此计算出该处的胶层厚度约为 11  $\mu\text{m}$ 。由于样品在左右方向有约 5°的倾斜,SEM 可以观测到扫描边线左侧的胶层断面,而右侧的断面则不可见,说明该断面的倾斜角不大于 5°,显示了 PBW 技术制作高深宽比微结构的潜力。

#### 4 小结

上述实验结果证实了在该系统上开展 PBW 研究的可行性。为满足未来的科研需求,需要进一步完善束流扫描系统,在满足束流强度需要的情况下进一步减小物孔直径,获取满足纳米尺度刻写所需要的束斑。按照该扫描质子探针的离子光学设计,理想条件下,质子束斑是物孔孔径的二十分之一,即 1  $\mu\text{m}$  的物孔在质子束的焦平面上可得到 50 nm 的质子束。考虑实际情形中存在离子光学的像差,要获得斑径为 60 nm 的质子束,需要 1  $\mu\text{m}$  或更小的物孔。利用减小物孔方法,缩小质子束斑,会使束流强度大大减小,这在质子微束分析中是不可取的,如质子激发的 X 射线分析,一般需要  $10^{-10}\text{A}$  以上的质子流强,一味地减小物孔是不可取的。但在 PBW 中,所需要的束流强度很小,一般在  $10^{-13}\text{A}$  即可,这就使得可以通过缩小物孔来获得束斑径为 60 nm 的质子束流。所以拟采在现有的离子光学系统上更换物孔的方法来实现 60 nm 的束斑。同时,质子束与光刻胶的相互作用、厚胶的制备、显影、转印、以及质子束对硅等半导体材料的直接刻写等基础性问题都需要通过将来的实验研究来解决。

#### 参考文献

- 1 Wang L P, Shao P G, Van Kan J A, *et al.* Nucl Instr Meth Phys Res B, 2007, **260**: 450-454
- 2 Liu K, Pun E Y B, Sum T C, *et al.* Appl Phys Lett, 2004, **84**: 684-686
- 3 Teo E J, Bettiol A A, Breese M B, *et al.* Optics Express, 2008, **16**: 573-578
- 4 Van Kan J A, Bettiol A A, Ansari K, *et al.* Int Nanotechnology, 2004, **1**(4):464-479
- 5 Watt F, Mark B H, Breese A A, *et al.* Materials Today, 2007, **10**(6):20-29
- 6 Moser H O, Jian L K, Casse B D F, *et al.* Journal of Physics: Conference Series 34, 2006. 15-21
- 7 Menzel F, Spemann D, Petriconi S, *et al.* Nucl Instr Meth Phys Res B, 2007, **260**: 419-425
- 8 Mistry P, Gomez-Morilla I, Smith R C, *et al.* Nucl Instr Meth Phys Res B, 2007, **260**: 437-441
- 9 Rajta I, Szilasi S Z, Budai J, *et al.* Nucl Instr Meth Phys Res B, 2007, **260**: 400-404
- 10 Beettiol A A, Sum T C, Cheong F C, *et al.* Nucl Instr Meth Phys Res B, 2005, **231**: 364-371
- 11 Ansari K, Van Kan J A, Bettiol A A, *et al.* J Micromech Microeng, 2006, **16**: 1967-1974
- 12 Sum T C, Bettiol A A, Seng H L, *et al.* Appl Phys Lett, 2004, **85**: 1398-1400
- 13 Teo E J, Mangaiyarkarasi D, Breese M B H, *et al.* Appl Phys Lett, 2004, **85**: 4370-4372
- 14 Rout B, Kamal M, Dymnikov A D, *et al.* Nucl Instr Meth Phys Res B, 2007, **260**: 366-371
- 15 Naoyuki U, Takuya H, Masato M, *et al.* Nucl Instr Meth Phys Res B, 2007, **260**: 405-408
- 16 刘江峰, 岳伟生, 李晓林, 等. 核技术, 2007, **30**(1): 21-26  
LIU Jiangfen, YUE Weisheng, LI Xiaolin, *et al.* Nucl Tech, 2007, **30**(1): 21-26
- 17 刘江峰, 包良满, 李晓林, 等. 强激光与粒子束, 2008, **20**(3): 313-318  
LIU Jiangfeng, BAO Liangman, LI Xiaolin, *et al.* High Power Laser and Particle Beams, 2008, **20**(3): 313-318
- 18 Hovington P, Drouin D, Gauvin R, *et al.* Scanning, 1997, **19**: 29-35
- 19 Van Kan J A, Sanchez J L, Xu B, *et al.* Nucl Instr Meth, 1999, **B158**: 179-184
- 20 Van Kan J A, Sum T C, Osipowicz T, *et al.* Nucl Instr Meth Phys Res B, 2000, **161-163**: 366-370

## Proton beam writing of microstructures on Shanghai SPM system

LIU Jiangfeng<sup>1,2</sup> BAO Liangman<sup>1</sup> LI Xiaolin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

<sup>2</sup> (*Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China*)

**Abstract** Proton beam writing (PBW) is a direct writing technique allowing the creation of three-dimensional structures with a high aspect ratio in the micrometer and nanometer range in photoresist materials without the use of a templates. On the scanning proton microprobe (SPM) at Shanghai Institute of Applied Physics, this technique was established recently. In this paper, progresses in this area of research are presented. PBW was successfully performed with the positive resist polymethyl methacrylate (PMMA). With the new scanning system being commissioned, a new scan program was developed and tested which is dedicated to the creation of arbitrarily shaped structures.

**Key words** Microstructures, Proton beam writing, Maskless, Photoresist

**CLC** TL99, TN305