

Рентгенолитографический процесс изготовления рентгеновских преломляющих линз для жесткого спектра синхротронного излучения

Неустроева Арина Андреевна // a.neustroeva@g.nsu.ru



Институт ядерной физики
имени Г. И. Будкера СО РАН

Новосибирский
государственный
университет
*НАСТОЯЩАЯ НАУКА

Новосибирский национальный исследовательский государственный Университет, факультет естественных наук,
Институт ядерной физики имени Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

Аннотация

Прогресс в современных методах исследования структуры вещества с использованием рентгеновского излучения невозможен без развития рентгеновской оптики в общем и создания оптических структур для фокусировки пучков жесткого рентгеновского излучения в частности. В данной работе рассмотрен рентгенолитографический процесс изготовления рентгеновских преломляющих параболических длинных многоэлементных линз с применением негативного фоторезиста марки SU-8 в качестве материала линз для фокусировки пучков жесткого рентгеновского излучения энергией 15–50 кэВ и в качестве матрицы для гальванического создания металлических линз из алюминия, никеля и золота для фокусировки не только жесткого рентгеновского, но и гамма-излучения энергией 50–500 кэВ. Задача настоящего исследования – определение рентгенооптических характеристик для отдельных партий многокомпонентного резиста SU-8, которые могут отличаться друг от друга по процентному содержанию элементов и иметь индивидуальные особенности. Исследование включает определение дозы поглощенного рентгеновского излучения и длины свободного пробега фотоэлектронов в зависимости от используемого спектра СИ. Для количественной оценки степени полимеризации материала на всех стадиях литографических процессов проводится анализ слоев резиста методом ИК-Фурье-спектроскопии.

Преломляющие рентгеновские линзы

Элемент линзы:
a – апертура,
R – радиус кривизны,
d – длина перемычки.
 $n = 1 - \delta - i\beta$ – показатель преломления элемента линзы

Составная длинная преломляющая рентгеновская линза: L – длина линзы, p – элемента линзы.

Долгое время фокусировка жесткого рентгена считалась невозможной: для него коэффициент преломления почти равен 1, а коэффициент поглощения не равен 0. Эта проблема решается с помощью увеличения числа линз.

Фокусное расстояние F₁ для одной алюминиевой линзы с R = 0,2 мм, δ = 8,643·10⁻⁷ при E = 25 кэВ и F для N = 116 линз:

$$F_1 = \frac{R}{\delta} = 116 \text{ м}, \quad F = \frac{F_1}{N} = \frac{R}{\delta \cdot N} = 1 \text{ м}$$

Фазовая скорость рентгеновских лучей в веществе больше скорости света в вакууме, длина поглощения превышает толщину перемычки => **двоковыгнутая линза фокусирует жесткий рентгеновский пучок.**

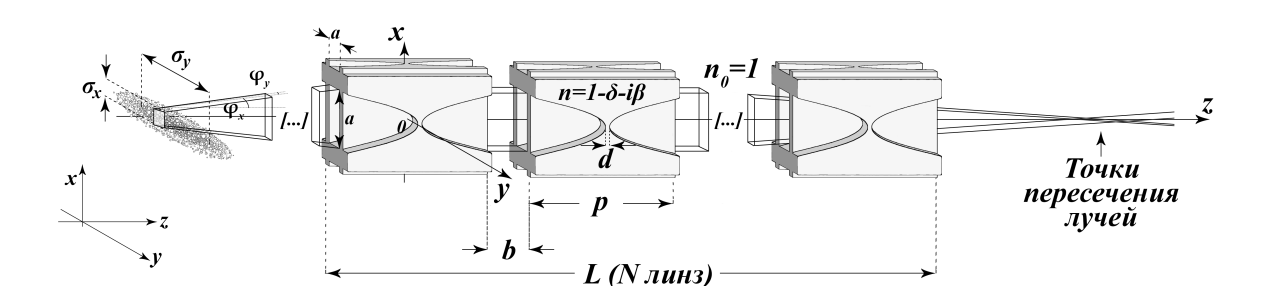
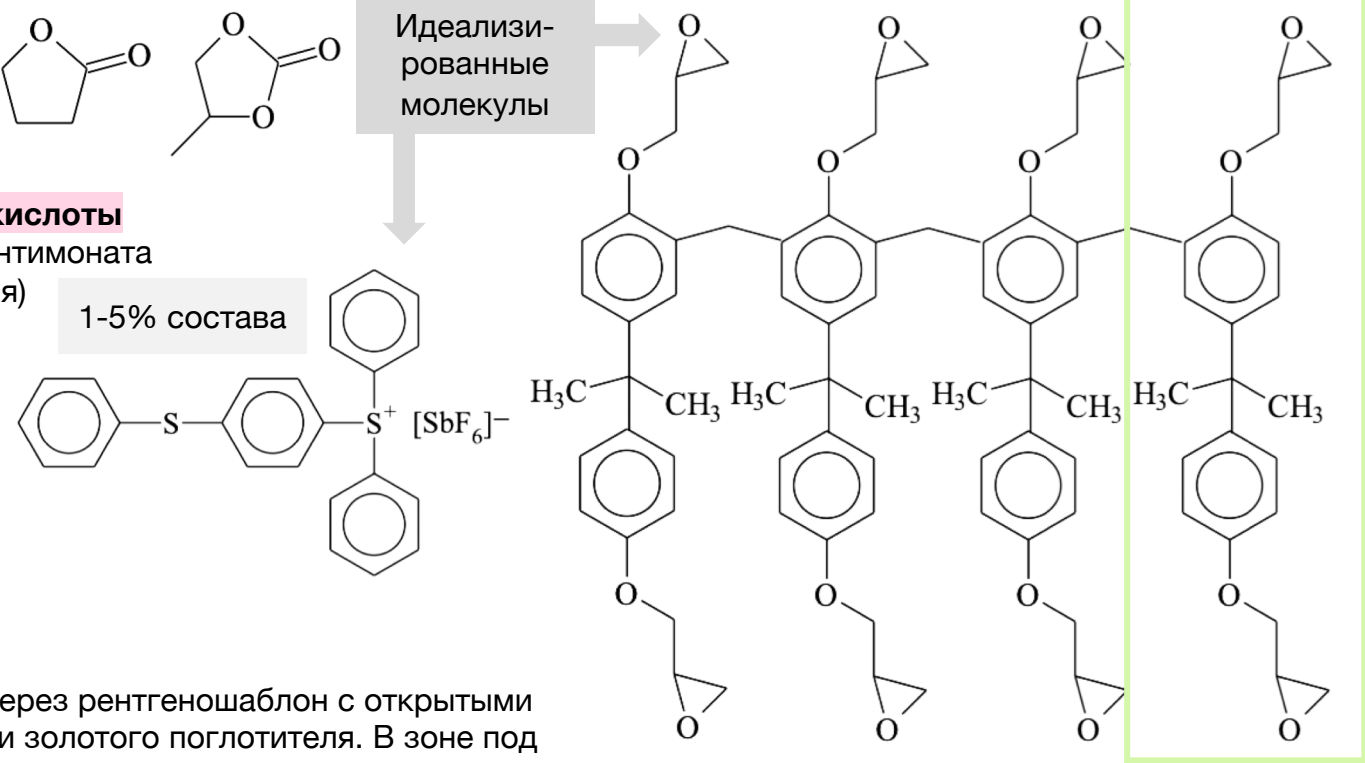


Схема прохождения пучка от объемного источника с размерами σ_x и σ_y и угловой расходимостью ϕ_x и ϕ_y распределения интенсивности СИ на половине максимума в преломляющей системе из N совмещенных ортогонально-скрещенных линейных двояковыгнутых элементов линз.

Химизм рентгенолитографического процесса изготовления линз из фоторезиста SU-8

Фоторезист SU-8 состоит из **растворителя** γ-бутиролактона (оксолан-2-он), **эпоксидной смолы** с мономером – диглицидиловым эфиром бисфенола А (2,2-бис(4-глицидилоксибензил)пропан) – и **фотогенератора кислоты** – соли гексафторантимоната триарилсульфония. При воздействии синхротронного излучения с дозой не менее 60 Дж/см² в зоне облучения образуется сильная кислота, инициирующая при последующей термической обработке формирование неразвораемого твердого материала с высокой степенью полимеризации.

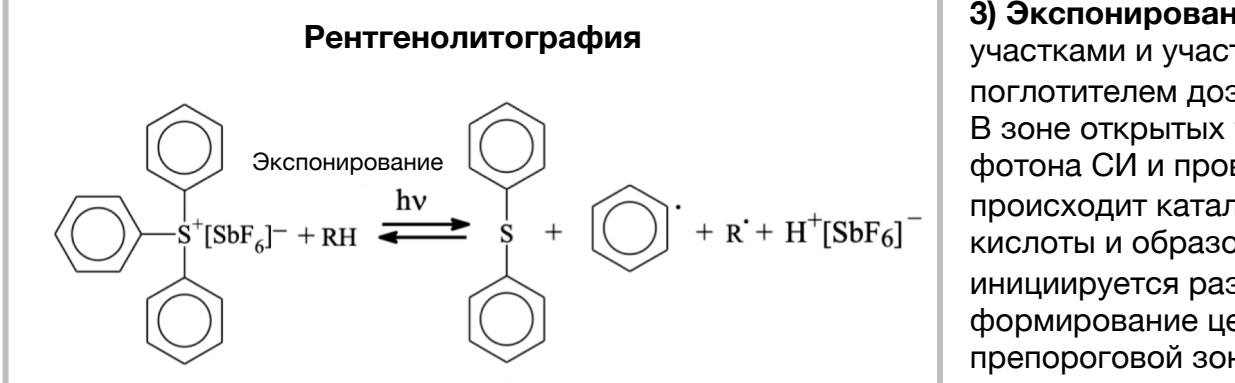
Растворитель γ-бутиролактон (оксолан-2-он)
Эпоксидная смола с мономером – диглицидиловым эфиром бисфенола А (2,2-бис(4-глицидилоксибензил)пропан)



Этапы рентгенолитографического процесса для фоторезиста SU-8:

Нанесение 1) Нанесение на подложку слоя жидкого многокомпонентного раствора фоторезиста.

Сушка при 95°C 2) Сушка – нагревание при 95°C. Испарение растворителя. Растворитель, испаряясь, легко отделяется от материала, позволяя сформироваться твердому слою.



Рентгенолитография 3) Экспонирование через рентгеношаблон с открытыми участками и участками золотого поглотителя. В зоне под поглотителем доза поглощенного излучения близка к нулю. В зоне открытых участков рентгеношаблона под воздействием фотона СИ и провоцируемых им вторичных процессов происходит каталитическая реакция активации фотогенератора кислоты и образование активного протона. Этим протоном инициируется разрыв глицидиловых связей эпоксидных групп и формирование цельной полимерной сети в зоне облучения при пороговой зоне.

Полимеризация при нагревании 4) Задубление облученных участков фоторезиста при нагревании: дополнительно повышаем степень полимеризации материала. При нагревании необлученной области полимеризации не происходит – в зоне геометрической тени активной кислоты нет.

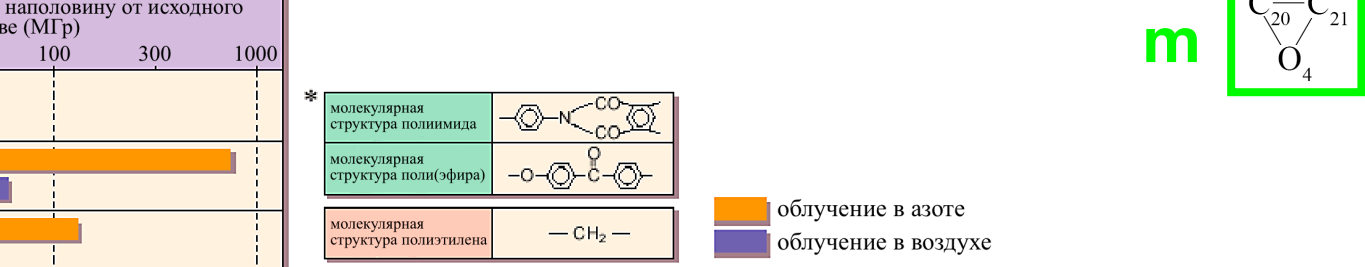
Проявление (растворение) 5) Проявление преполимера, находящегося в зоне геометрической тени, соответствующей необлученным участкам фоторезиста в ацетате монометилового эфира пропиленгликоля.

Промывка 6) Промывка в изопропиловом спирте с целью удаления непрореагировавших компонентов.

Структура полимера SU-8:

Характеристики SU-8 [1]:

- $\rho_{SU-8} = 1,24 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$
- $\delta_{SU-8}(\lambda) = 1,7564 \cdot 10^{-6} \lambda^2$ (для E = 15–35 кВ)
- $\mu_{SU-8}(\lambda) = \sum_i \mu_i \rho_i V_i$
- $\mu(\lambda) = \mu(\lambda) \rho$
- $\beta(\lambda) = \frac{\mu(\lambda)}{4\pi}$
- $\nu_i = \text{C} : \text{O} : \text{H} : \text{Sb} : \text{F} : \text{S} = 72,4 : 17,9 : 6,9 : 1,326 : 1,242 : 0,349$
- $\delta_{SU-8} = 4,32 \cdot 10^{-7}$, $\beta = 2,61 \cdot 10^{-10}$
- $\mu = 0,66 \text{ 1/м}$, $\mu\rho = 0,543 \text{ см}^2/\text{г}$ (E = 25 кВ)



Радиационная устойчивость ароматических полимеров (комнатная температура, гамма-излучение). Y. Morita et al., Polymer Materials under Severe Radiation Environment, Genshiryoku eye, 44 (5), 40 (1998), перевод.

Определение дозы поглощенного рентгеновского излучения

Механизм химических превращений в молекулах вещества определяется поглощением рентгеновского кванта с последующими вторичными явлениями и не зависит от длины волны излучения в исследуемом диапазоне. Параметром, влияющим на химические превращения, считается **удельная доза поглощенного излучения D**.

Массовый коэффициент поглощения (A – атомный вес, σ_a – сечение поглощения): $\mu = \frac{\sum_i x_i \sigma_{ai}}{\sum_i x_i A_i} = \frac{N_A}{MW} \sum_i x_i \sigma_{ai}$

Поглощенная в веществе интенсивность (закон Бугера-Ламберта-Бера, ρ – плотность, d – толщина): $I = I_0(1 - e^{-\mu \rho d})$

Количество радиационных повреждений вещества, облученного СИ в течение времени t, зависит от **дозы поглощенного рентгеновского излучения D(λ)** (ξ(λ) – угловая геометрическая функция СИ):

$$D(\lambda, t) = t \frac{I_0(\lambda)}{s} \mu(\lambda) \xi(\lambda) \rho e^{-\mu(\lambda) \rho d}$$

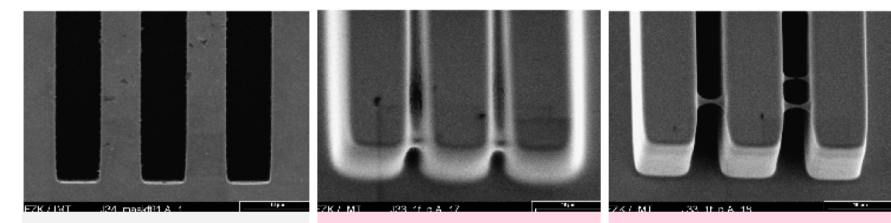
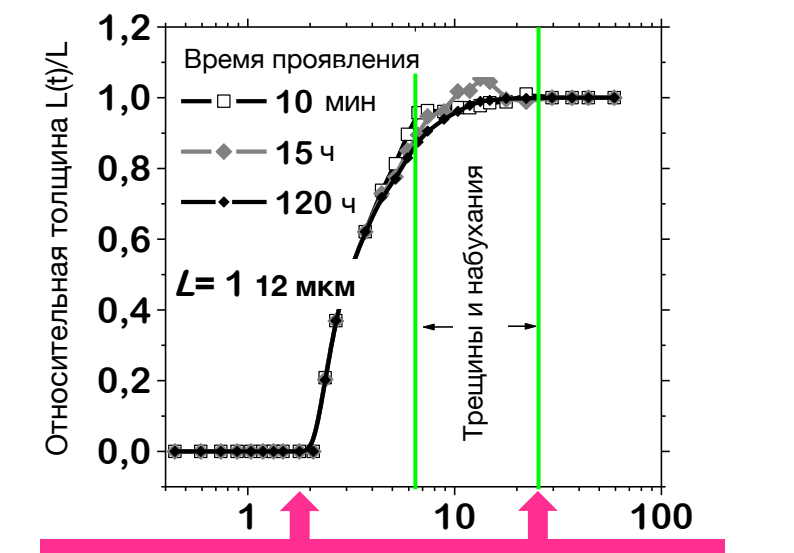
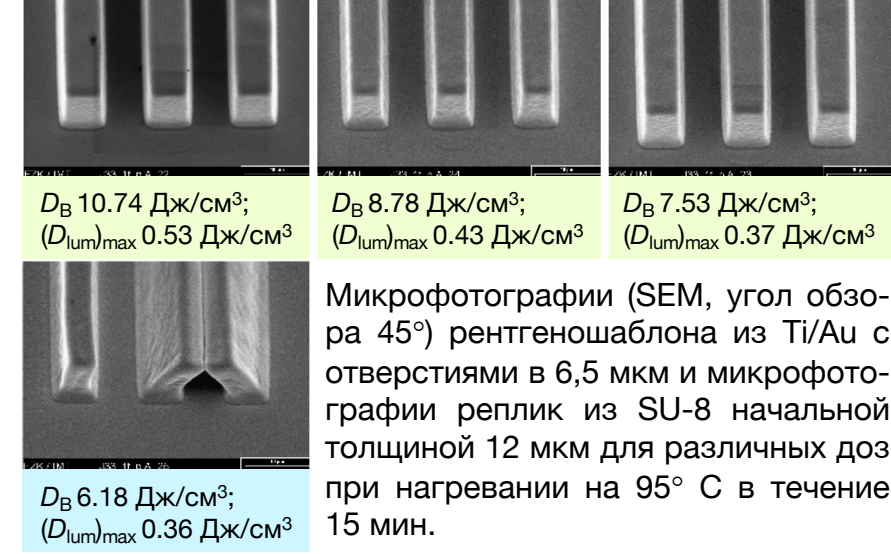
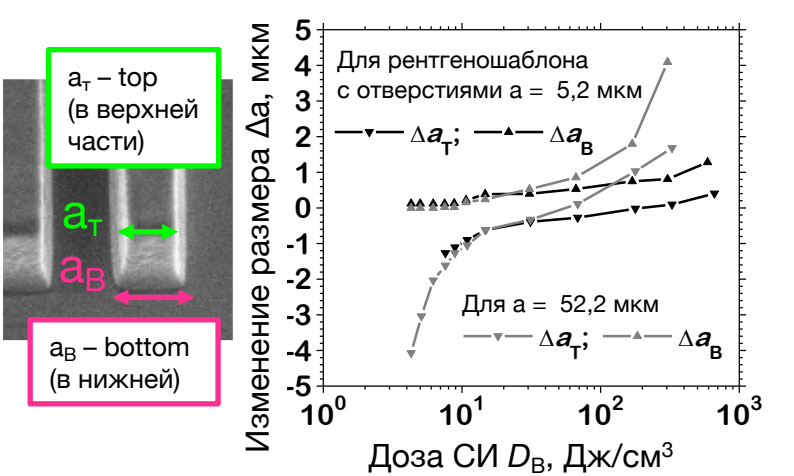
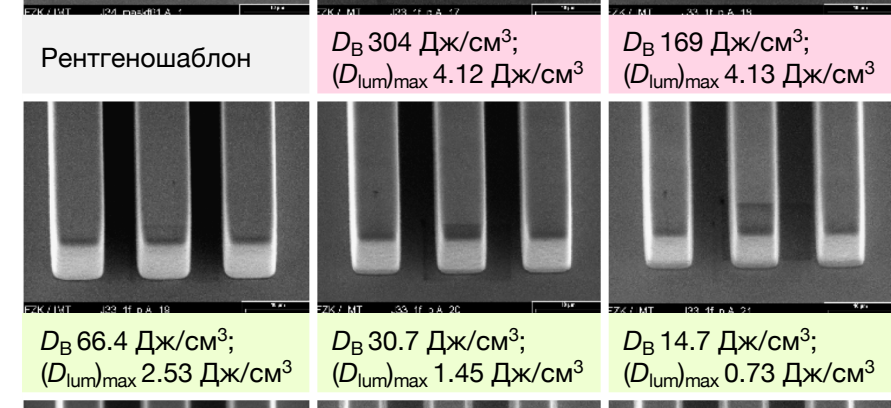
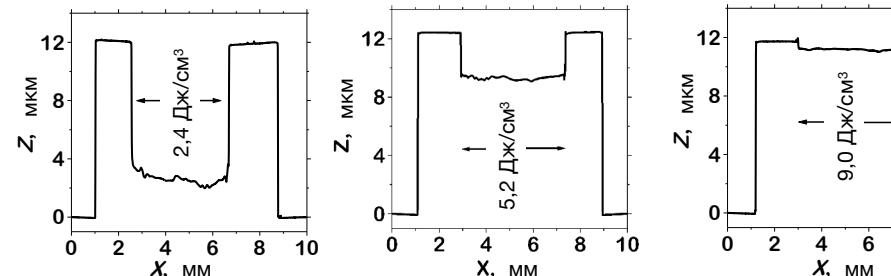


График зависимости μ(E) для углерода, сечение фотопоглощения показано прерывистой линией. Gullikson, E. M.: X-ray data booklet. Lawrence Berkeley National Laboratory (2009), перевод с изменениями.



Профили тестовых структур SU-8 для разных доз:



В ходе эксперимента воспроизводятся тестовые структуры для различных значений доз, снимается их профиль и определяется относительное изменение размера в верхней и нижней частях структуры. **Первая пороговая доза** соответствует началу полимеризации, когда облака оже-электронов перекрываются, но в сетке имеются непрореагировавшие компоненты (легко вымываются в изопропиловом спирте). **Вторая доза** достаточна для полной полимеризации объема.



Оценка полимеризации материала методом ИК-Фурье-спектроскопии

Исследование слоев многокомпонентного резиста SU-8 методом ИК-Фурье-спектроскопии проводится для контрольного образца и после каждого шага фото- и рентгеновской литографии: нанесения покрытия, сушки, облучения, сушки после облучения, проявки и промывки. Анализ ИК-спектров позволяет провести количественную оценку степени полимеризации материала на всех стадиях литографических процессов.

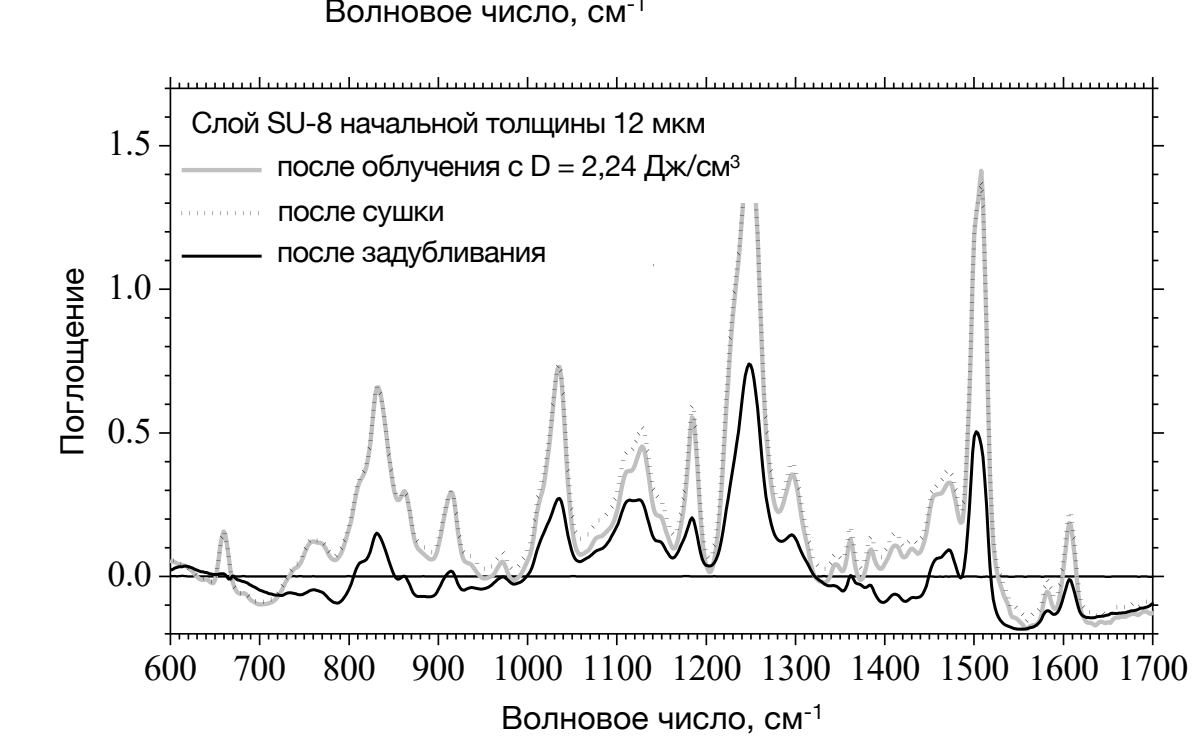
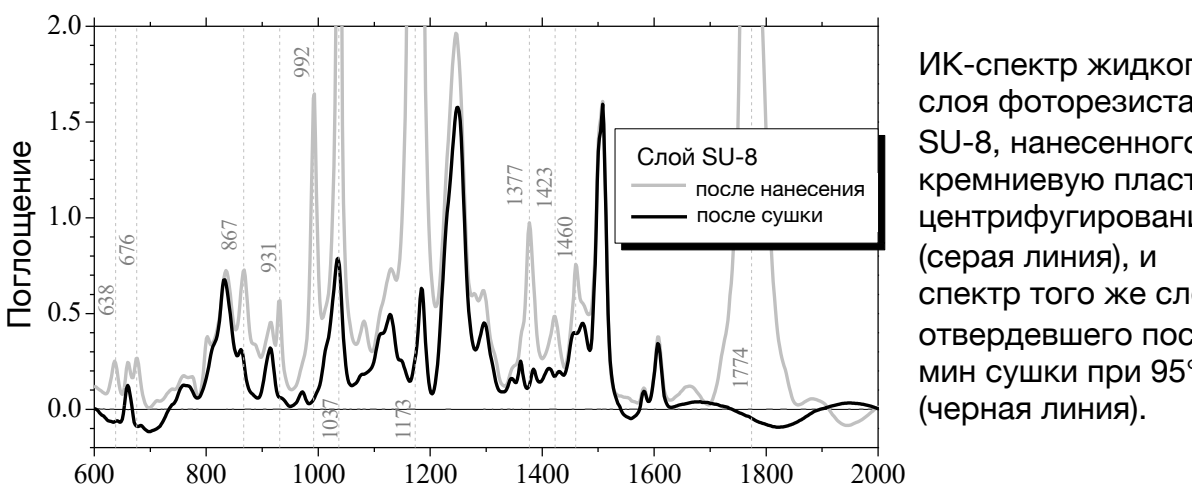
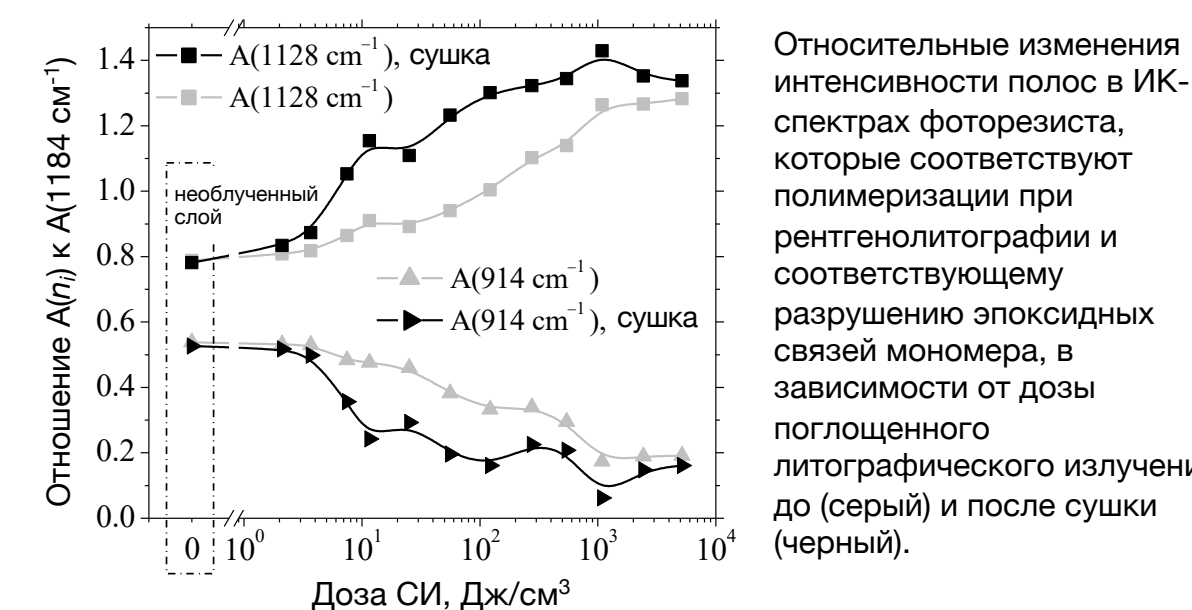


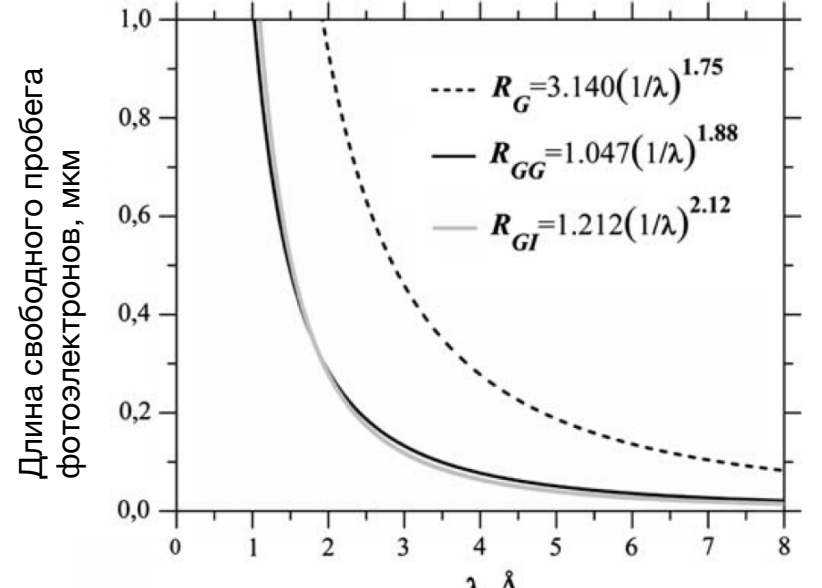
Иллюстрация уменьшения интенсивности ИК спектров полимерного материала, оставшегося после проявления участков дополнительно нагретого (задубленного) фоторезиста, облученных с малыми дозами СИ.



Определение длины свободного пробега фотоэлектронов

Диапазон спектра СИ, используемого для рентгенолитографии соответствует длинам волн 0,05–1,2 нм. Энергия таких фотонов превышает К-край поглощения атомов, входящих в состав исследуемых полимерных материалов. Это приводит к вторичным явлениям: фотоэффекту электрона с К-уровня атома и комптоновскому рассеянию, а далее – оже-эффекту электронов из различных уровней соседних атомов. Реакция – возбуждение фотогенератора кислоты и образование кислоты – происходит в пределах облаков оже-электронов и определяется **длиной свободного пробега фотоэлектронов**. Степень перекрывания облаков оже-электронов определяет степень полимеризации материала.

Функции для нахождения длины свободного пробега фотоэлектронов в ПММА для длин волн в рентгеновском диапазоне [2]:



R_G: Формула Грюна для длины свободного пробега электронов (путь фотоэлектронов до их полной остановки) – не подходит.

R_{GG}: Длина свободного пробега фотоэлектронов в ПММА (подходит для SU-8, поскольку также состоит из углерода и кислорода).

R_{GI}: Формула с учетом стандартного отклонения для интеграла Гаусса.

Литература

1. E. Reznikova et al. Investigation of phase contrast hard X-ray microscopy using planar sets of refractive crossed linear parabolic lenses made from SU-8 polymer. // Phys. Stat. Sol. 204 (a) 2811–2816 (2007).
2. E. Reznikova, J. Mohr et al. Soft X-ray lithography of high aspect ratio SU8 submicron structures // Microsystem Technologies 14, 1683–1688 (2008).
3. V. Nazmov, E. Reznikova, et al. X-ray Lenses Fabricated by LIGA Technology, AIP Conf. Proc. 879, 770 (2007), DOI:10.1063/1.2436174