

Г. Є. Положій*, **О. Г. Пономарьов**, **С. В. Колінько**, **В. А. Ребров**, **Р. О. Шуліпа**,
О. М. Калінкевич, **О. В. Калінкевич**

Інститут прикладної фізики НАН України, Суми, Україна

*Відповідальний автор: polojiy_ge@ipflab.sumy.ua

ПРОТОННА ЛІТОГРАФІЯ: СВІТОВИЙ ДОСВІД ТА ПЕРСПЕКТИВИ В УКРАЇНІ¹

Протонна літографія – перспективний метод літографії, над яким проводяться роботи в багатьох країнах. Цей метод має суттєві переваги над іншими методами літографії, зокрема у відсутності необхідності в попередньо виготовлених масках-шаблонах та високому аспектному відношенню отриманих структур. Численні публікації демонструють перспективні застосування протонної літографії в різних галузях, пов'язаних з виготовленням мікро- та наноструктур. Ця технологія може бути використана і для наноелектроніки, і для тривимірних мікроструктур з високим аспектним відношенням. В Інституті прикладної фізики НАН України розробляються технології протонної літографії. Останніми роками було впроваджено векторний метод літографії та систему електростатичного прибирання протонного пучка, а також проведено експерименти з протонної літографії по плівках хітозану, в тому числі вкритим тонкими плівками металів та сполук металів.

Ключові слова: літографія, протонна літографія, нанолітографія, мікролітографія, тривимірна літографія, малорозмірна структура, хітозан.

1. Вступ

Протонна літографія – спосіб виробництва мікро- та наноструктур через опромінення окремих ділянок оброблюваного матеріалу протонним пучком, сфокусованим у точку або лінію мікронного або нанометрового розміру. Протонна літографія порівняно з іншими методами літографії має суттєві переваги, а також дає змогу в перспективі розробити компактні та дешеві мікророзонди.

Україна наразі не має розвинутої наноелектроніки. Розгортання «з нуля» наноелектроніки на технології жорсткого ультрафіолету (установки ASML, які використовуються, зокрема, на Тайвані компанією TSMC для 5-нанометрової літографії) потребує інвестицій у мільярди доларів США.

Крім електроніки, протонна літографія добре підходить для виробництва малорозмірних структур спеціального призначення. Визначальною перевагою протонної літографії є можливість виготовлення структур з високим аспектним відношенням (aspect ratio), тобто таких, в яких висота елементів структури в 100 разів більше, ніж ширина. Це корисно, зокрема, для рідинних мікроструктур (microfluidics) та інших можливих застосувань тривимірної літографії.

В Інституті прикладної фізики (ІПФ) НАН України на каналі протонного мікророзонда у

складі аналітичного прискорюючого комплексу (АПК) на базі малогабаритного електростатичного прискорювача «Сокіл» розробляються технології протонної літографії малорозмірних структур спеціального призначення. Зокрема, в останні роки налагоджено векторну літографію та проводяться роботи над компактным мікророзондом. Таким чином, в Україні розробляються технології, потенційно корисні для розгортання мікро- та наноелектронного виробництва, а також інших мікроструктур спеціального призначення.

2. Переваги протонної літографії та світовий досвід

Протонна літографія – метод прямої дії. Сфокусований у мікро- або нанометровому розмірі на мішені пучок протонів з енергією сотні кілоелектронвольт – одиниці мегаелектронвольт опромінює матеріал мішені. Глибина проникнення протонів залежить від їхньої енергії і моделюється в програмах SRIM та TRIM. Опромінені ділянки стають більш розчинними (наприклад, в поліметилметакрилаті (ПММА)) або навпаки менш розчинними (наприклад, в SU-8) в спеціальному розчиннику, завдяки чому отримується об'ємна структура.

Сінгапурські вчені з Центру іонно-пучкових застосувань (Center of Ion Beam Application –

© Г. Є. Положій, О. Г. Пономарьов, С. В. Колінько, В. А. Ребров, Р. О. Шуліпа, О. М. Калінкевич, О. В. Калінкевич, 2023

¹ Доповідь на XXIX Щорічній науковій конференції Інституту ядерних досліджень НАН України, Київ, 26 - 30 вересня 2022 р.

СІВА) Національного університету Сінгапура займаються протонною літографією з другої половини 1990-х років (рис. 1). Вони з тих пір досліджували технології протонної літографії малорозмірних структур різного призначення (зокрема виготовляли фотонні та рідинні мікро-

структури). Також вони працюють над збільшенням роздільної здатності. У 2000-х роках ними були зроблені структури розміром 40 нм (рис. 2), що демонструє можливість виготовлення наноструктур.

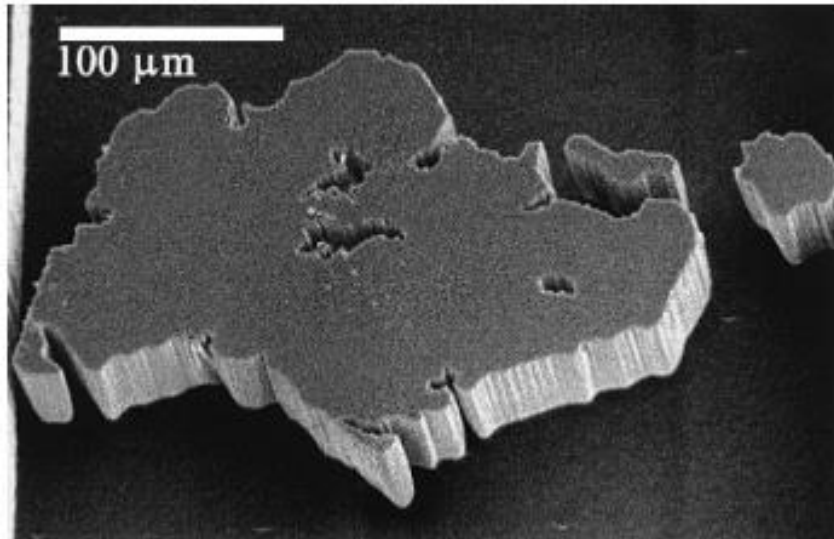
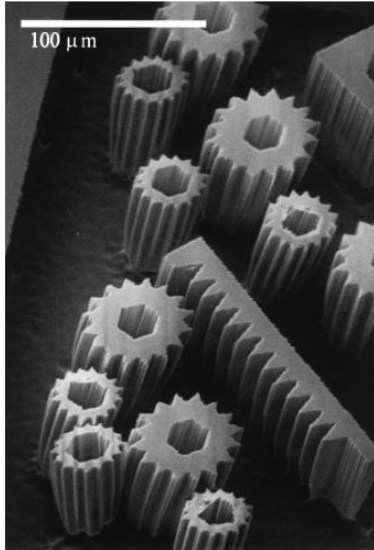


Рис. 1. Мікроструктури, отримані вченими із СІВА в другій половині 1990-х років методом протонної літографії [1].

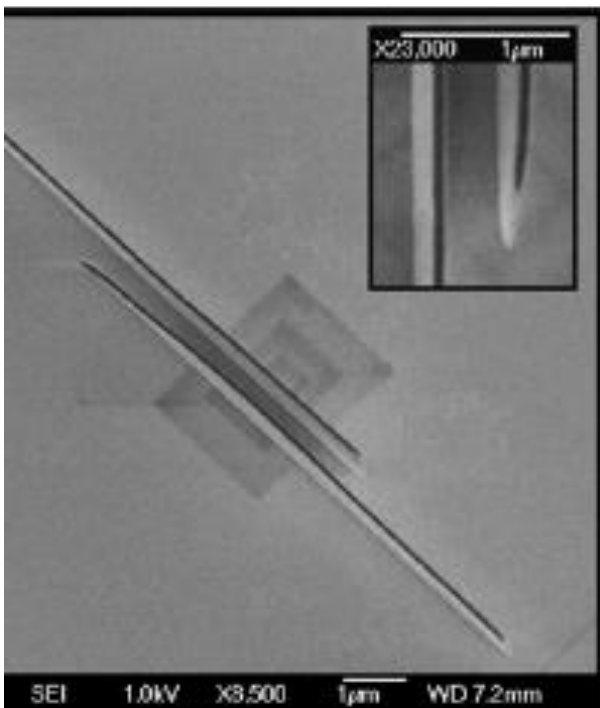


Рис. 2. Структури шириною 40 нм, отримані в СІВА в 2000-х роках методом протонної літографії [2].

Можливість робити складні малорозмірні структури з високим аспектним відношенням демонструється вченими із СІВА на прикладі Стоунхендж-подібної мікроструктури (рис. 3). Для виготовлення цієї структури використовувався матеріал SU-8, що полімеризується та стає менш розчинним при опроміненні протонами.

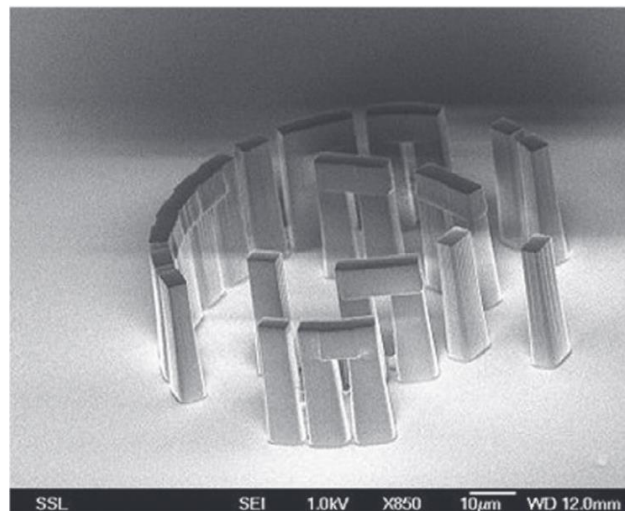


Рис. 3. Стоунхендж-подібна мікроструктура висотою десятки мікрометрів, отримана в СІВА [3].

Ця структура (рис. 4) виготовляється через опромінення протонами з енергією 2 MeV (колонни, *a*) та 1 MeV (верхні перемички, *b*) [4]. Непромінені об'єми SU-8 розчиняються (*в*), у результаті чого отримується структура з перемичкою, яка підтримується колонами (*г*). Подібним чином можна виготовляти структури з мікроканалами та інші тривимірні мікроструктури. Подібні структури значно важче виготовляти іншими методами.

Протони з енергією 1 і 2 MeV проникають у ПММА на глибину десятків мікрометрів з мінімальним відхиленням від осі пучка.

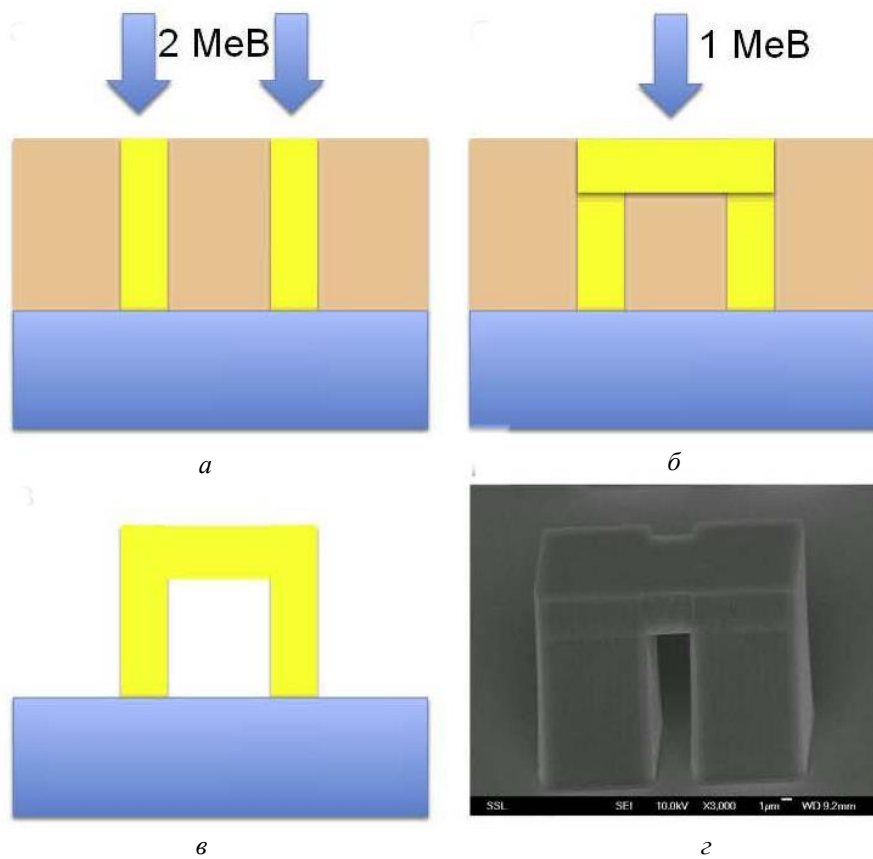


Рис. 4. Виготовлення тривимірної структури [4].
(Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Електрони натомість мають властивість розсіюватись у широку «хмару» всередині мішені через свою низьку масу та взаємодію з електронними оболонками атомів мішені, що обмежує глибину застосування електронної літографії тонкими плівками. Сфокусованими пучками важких іонів (наприклад, галію) можна робити ерозію приповерхневих шарів, але це тривалий процес, не так добре придатний для виробництва структур з високим аспектним відношенням як протонна літографія. Літографія жорстким ультрафіолетом (наразі основна в мікро- та наноелектроніці) або рентгеном, на відміну від протонної, електронної та іонної літографії, вимагає попереднього виготовлення масок-шаблонів. До того ж, досягнення роздільної здатності в одиниці нанометрів або виробництво структур з високим аспектним відношенням вимагає дуже складного та дорогого обладнання: одиниці нанометрів – літограф ASML, високе аспектне відношення – синхротронне джерело монохроматичного рентгена (рис. 5).

Наразі недоліком протонної літографії порівняно з електронною є низький струм, що значно збільшує необхідний час експозиції, особливо при літографії структур розміром в одиниці нанометрів [5]. Також недоліком є те, що використовуються великі прискорювачі, які

дорого коштують, займають значний простір та важкі в транспортуванні.

Сінгапурські вчені із СІВА розробляють компактнішу систему протонної літографії [6], покликану вирішити обидві ці проблеми: забезпечити високий струм при роздільній здатності одиниці нанометрів та мати компактний розмір. Джерело протонів на наноотворах (рис. б) покликане забезпечити високий протонний струм і, відповідно, швидку літографію при роздільній здатності одиниці нанометрів. Між двома тонкими мембранами знаходиться щілина, в яку напускається водень. Коли молекули водню доходять до отворів, сфокусований пучок електронів енергії порядку 1 кеВ розкладає молекули на атоми і іонізує атоми водню, тобто перетворює молекулярний водневий газ на протони.

Отримані протони витягуються напругою 1 В, прикладеною на металізовані поверхні джерела протонів. Через малу товщину структури електричне поле сягає 10 МВ/м. Енергетичний розкид такого джерела протонів залишається в межах 1 еВ, що практично виключає хроматичні аберації, немінучі при використанні радіочастотного джерела протонів. Позбавлення від хроматичних аберацій знімає пов'язане з ними обмеження роздільної здатності.

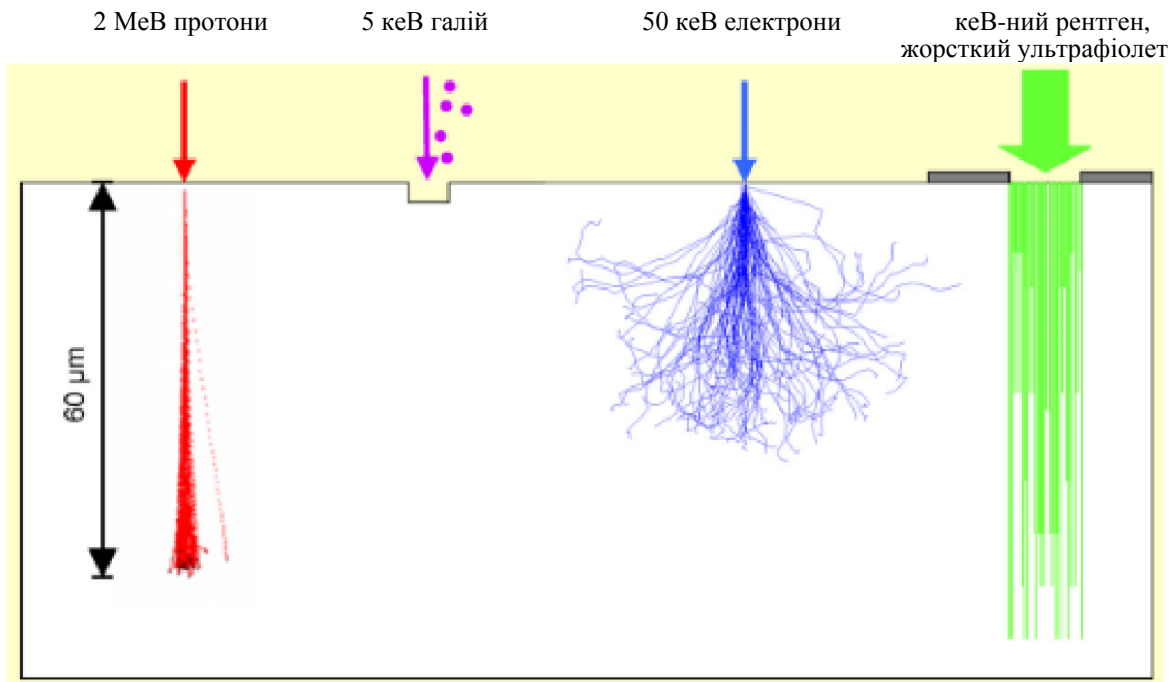


Рис. 5. Порівняння протонної літографії з іншими методами літографії [5].
(Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

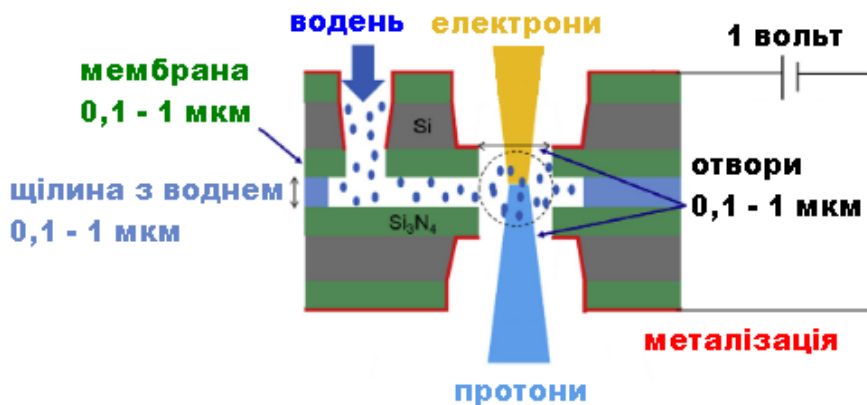


Рис. 6. Джерело протонів (іонів) на наноотворах (NAIS) [6].
(Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Компактна установка для протонної літографії (рис. 7) містить у собі електронний інжектор (а), завдяки якому працює джерело протонів на наноотворах (б). Далі екстрактор (в) витягує протони із джерела та направляє в збиральну лінзу (г) перед прискорювальною трубкою (і). Протони в прискорювальній трубці розганяються високостабільною напругою 200 кВ. Розігнані протони проходять через електростатичну скануючу систему (д), яка відхиляє протонний пучок по осях x та y згідно із заданим з комп'ютера двовимірним шаблоном. Фокусуючі лінзи (е) фокусують протонний пучок до розміру кількох нанометрів, після чого пучок потрапляє на мішень (є). Ця установка має розмір кілька метрів, тобто може легко поміститись у невеликий укріплений бункер або вантажний автомобіль.

Крім перспективи застосування в нанoeлектроніці протонна літографія може бути застосова-

на і для мікроструктур спеціального призначення. У світі є багато прикладів застосування протонної літографії в рідинних мікроструктурах (microfluidics). Яскравим прикладом є виготовлена угорськими вченими кремнієва мікротурбіна (рис. 8), здатна рухатися під дією потоку рідини [7].

Мікротурбіна (а) розташована в ємності між двома резервуарами. В один резервуар рідину вводять під тиском, з іншого виводять (б), що змушує турбіну рухатися. Стінки лопаток турбіни мають непряму форму (в), яка сприяє її взаємодії з рідиною. Така форма отримується завдяки тому, що, як видно з моделі (г), протонний пучок при заглибленні в товщу кремнію поступово розсіюється по боках. Пучки різних енергій заглиблюються на різну глибину, що дало змогу створити центральний елемент, який підтримує турбіну по осі.

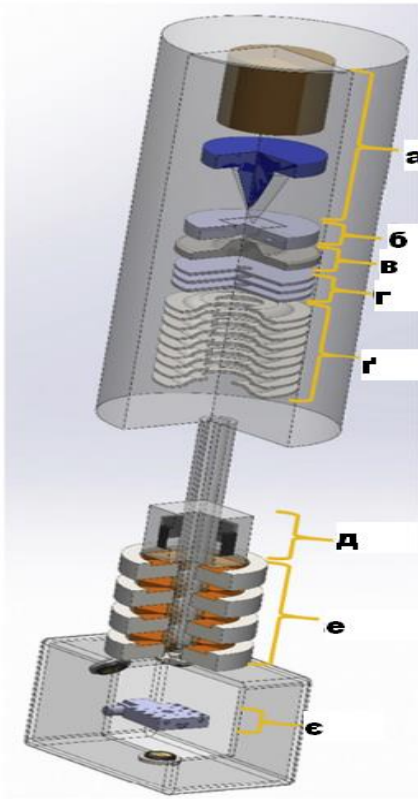
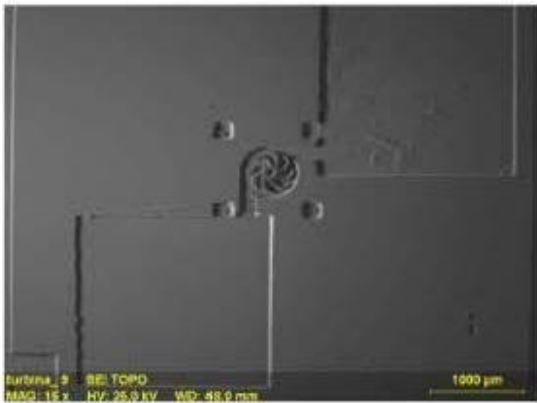
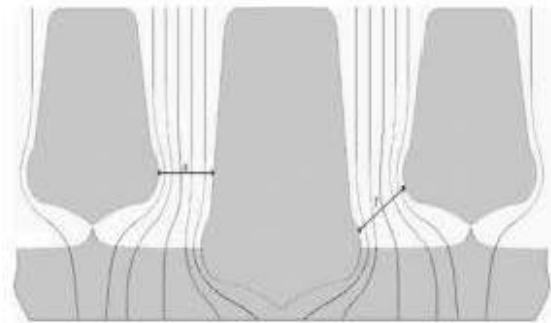


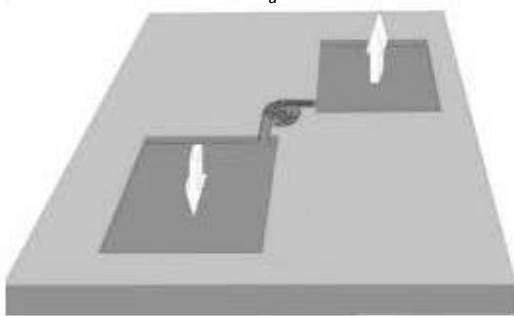
Рис. 7. Схема перспективно компактної установки для протонної літографії [6]. (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)



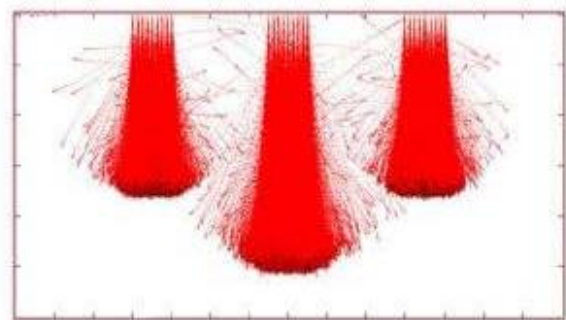
а



б



б



в

Рис. 8. Рухлива мікротурбіна, виготовлена з кремнію [7].

У протонній літографії є багато можливих застосувань, усі з яких неможливо докладно описати в одній статті. Очевидним є те, що протонна літографія (англійською Proton Beam Writing) цікавить вчених з багатьох країн. Їхні дослід-

ження, описані в сотнях публікацій, показують, що Україні слід розвивати цю технологію, адже вона дає змогу підкорювати мікросвіт у численних практичних застосуваннях.

3. Протонна літографія в Україні

В Україні протонна літографія розробляється в ІПФ НАН України на каналі протонного мікророзонду АПК «Сокіл» [8, 9]. Робота проводиться з протонним пучком з енергією 1 МеВ, сфокусованим у точку розміром кілька мікрометрів.

Протонна літографія здійснюється електромагнітним сканером, який відхиляє протонний пучок магнітними полями [10]. Магнітні поля задаються струмом котушок електромагніту,

керуваним з комп'ютера. Було відпрацьовано протонну літографію як з растрових файлів, так і з векторного формату [11]. На рис. 9 очевидна перевага растрового методу: лінії мікроструктури значно плавніші. Кількість кроків сканування підбирається відповідно до пропорції кожної лінії (прямої або дуги).

На рис. 10 видно ключову перевагу векторного методу літографії над растровим: «піксельні» артефакти (а) на растровій мікроструктурі та гладкі лінії (б) на векторній мікроструктурі.

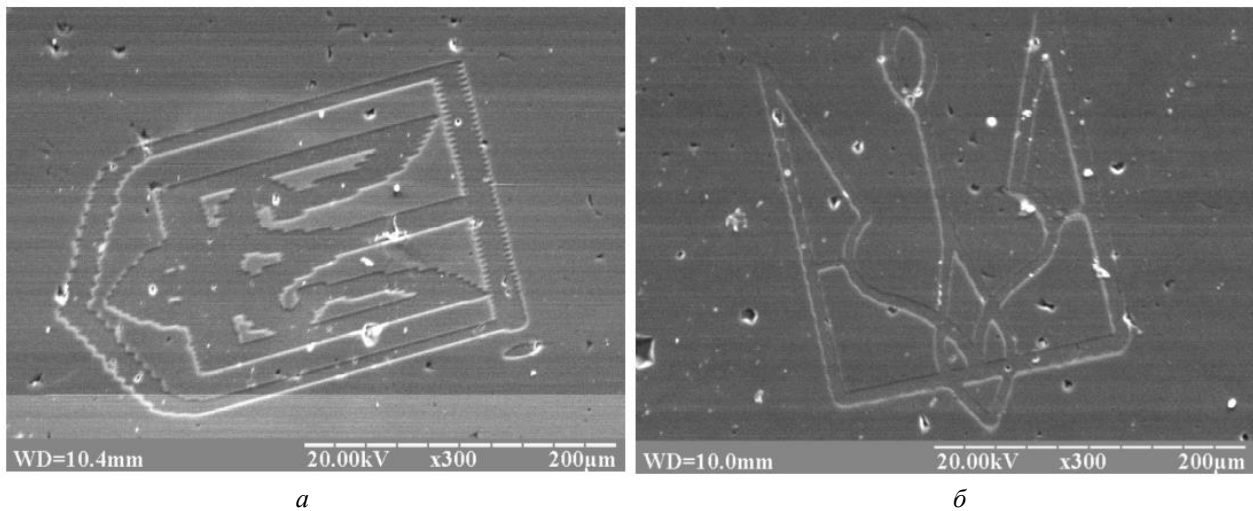


Рис. 9. Електронно-мікроскопічне зображення герба України, отримане растровим (а) та векторним (б) методами [11].

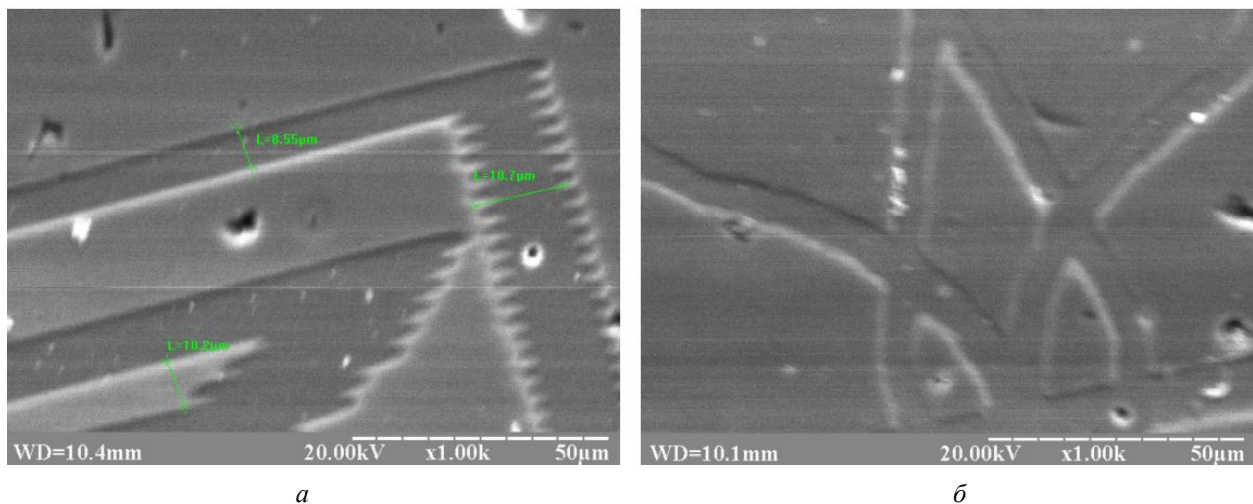


Рис. 10. Збільшені ділянки мікроструктур, отриманих растровим (а) та векторним (б) методами під електронним мікроскопом [11].

Визначення параметрів протонного пучка перед векторною літографією (рис. 11, а) здійснюється за допомогою сканування протонним пучком калібрувальної сітки для електронної мікроскопії з отриманням її зображення через детектор вторинних електронів. За кроком сітки робиться висновок про крок скануючої системи, а за розмітністю країв лінії сітки – про розмір пучка. Шаблони для векторної протонної літографії зада-

ються в спеціальному векторному редакторі (б), результат літографії наочно показано на електронно-мікроскопічному зображенні отриманої мікроструктури (в).

Вагомою перевагою векторної літографії є простота масштабування розміру мікроструктур. На рис. 12 показано мікроструктури з двократною різницею в розмірі, отримані з одного і того самого векторного шаблону.

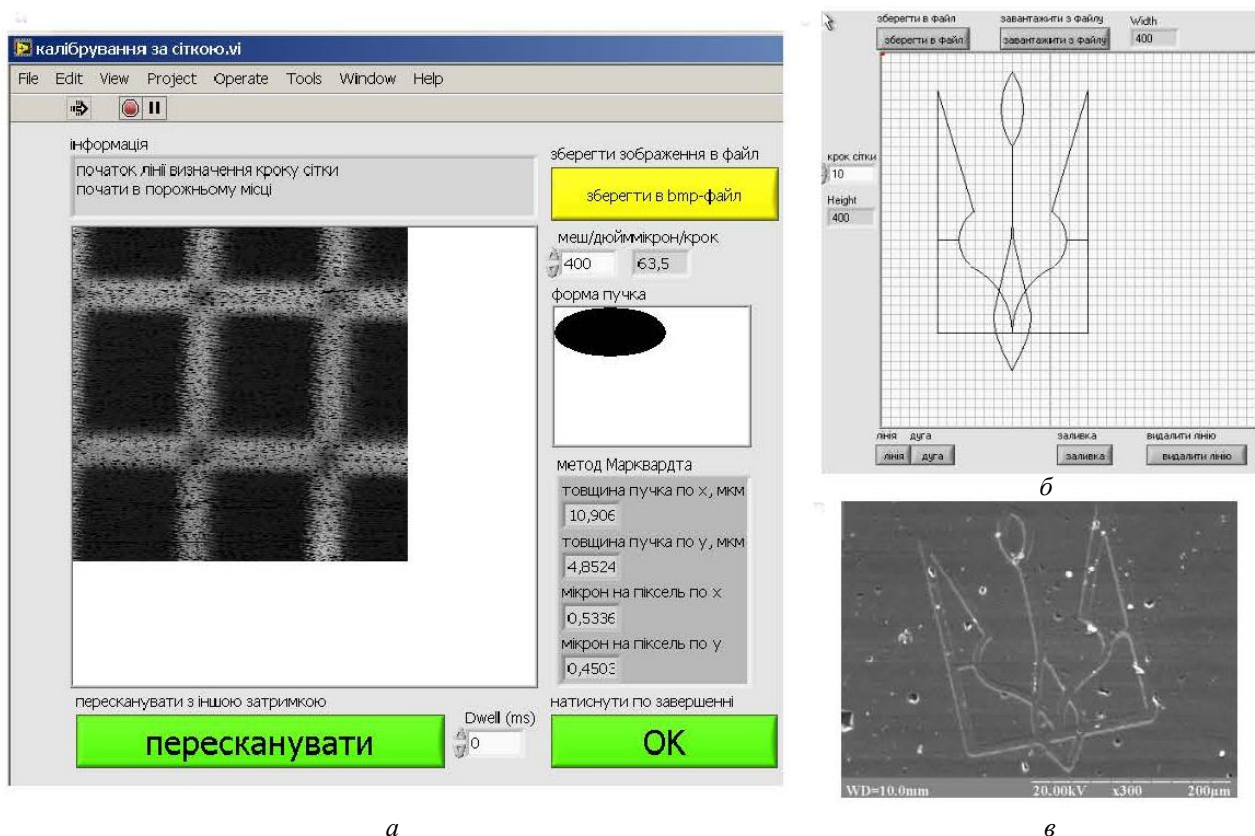


Рис. 11. Визначення розміру пучка та кроку скануючої системи (а), редактор векторних шаблонів (б) та отримана мікроструктура під електронним мікроскопом (в).

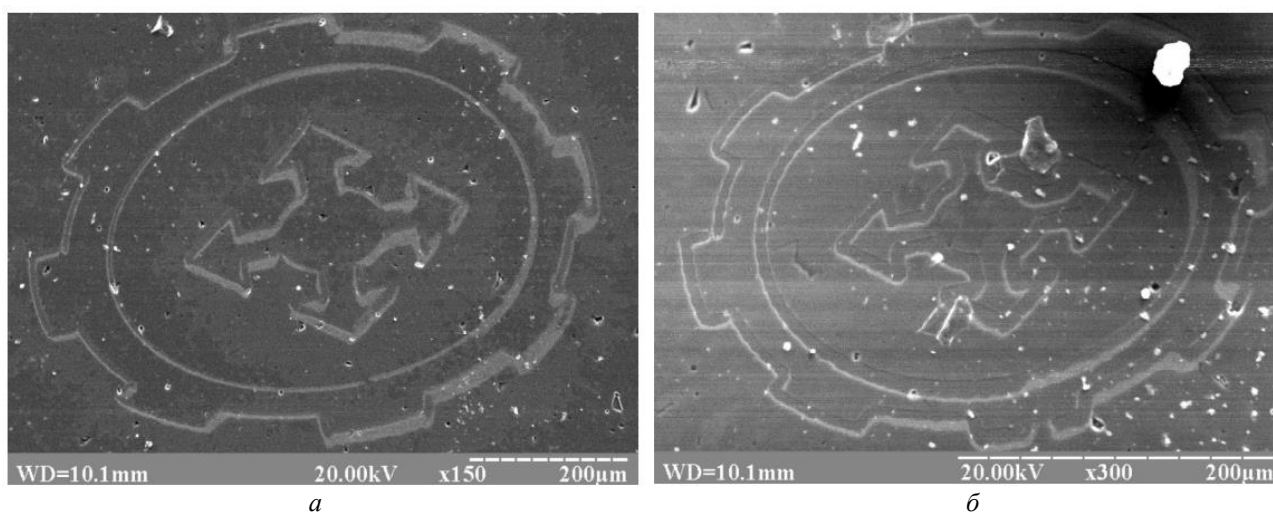


Рис. 12. Векторні мікроструктури більшого (а) та меншого (б) масштабів того самого шаблону під електронним мікроскопом [11].

За останні роки було проведено експерименти, в ході яких було виготовлено мікроструктури на ПММА (класичний матеріал для літографії) та хітозані – новому матеріалі для протонної літографії. Хітозан – матеріал, який отримується з хітину (відходу харчової промисловості), який вже було успішно використано в ультрафіолетовій та електронній літографії [12]. В ІФ НАН України було вперше в світі проведено пілотні експерименти з протонної літографії по плівках хітозану [13]. Також було проведено експериме-

нти з векторної протонної літографії по плівках хітозану, вкритих тонкими плівками різних матеріалів [14], зокрема титаном (рис. 13), оксидом титану, цинком та оксидом цинку. Результати експериментів показують можливість виготовлення мікроструктур з біополімерів, що може бути корисним, зокрема, в медицині та рідинних мікроструктурах.

Електромагнітне сканування можливо використати для виготовлення малорозмірних структур розміром порядку 1 мм. Втім, відхилення

протонного пучка від нульової точки на понад 300 мкм вже може призвести до суттєвої втрати фокусу.

У перспективі можливо виготовляти великі мікроструктури (більше 1 мм) через розбиття великої структури на підструктури розміром залежно від вимоги до фокусування, наприклад 1 мм або 300 мкм. Єдина велика структура досягається суміщенням підструктур, виготовлених окремо на своїх місцях методом електромагнітного сканування. Таким чином, розмір мікроструктури обмежується лише розміром підклад-

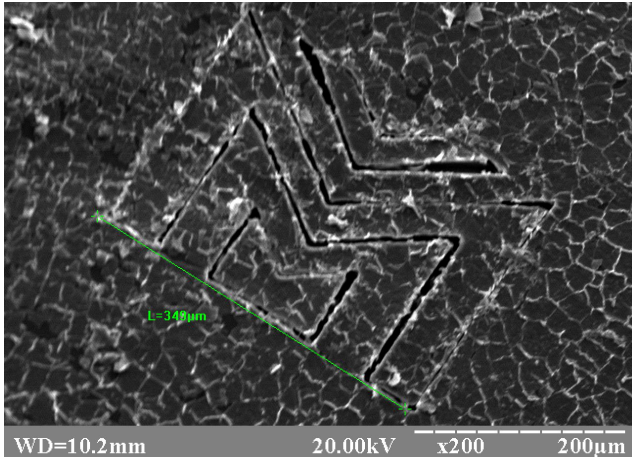


Рис. 13. Електронно-мікроскопічне зображення мікроструктури, отриманої методом векторної протонної літографії в плівці хітозану, покритій тонкою плівкою титану.

Крім зазначених досліджень на АПК «Сокіл», в ПФ НАН України розробляється компактний мікрозонд, у перспективі здатний досягти роздільної здатності в одиниці нанометрів. Втім, для прискорення розробки та повноцінного застосування цієї технології на практиці необхідні інвестиції в розробку та вдосконалення апаратної частини обладнання. Обсяг цих інвестицій орієнтовно знаходиться в межах від сотень тисяч до мільйонів доларів США. Це на кілька порядків менше, ніж інвестиції, необхідні для будівництва з нуля наноелектронного виробництва на базі літографів ASML, як у провідній тайванській фірмі TSMC, яка виготовляє мікрочіпи за технологією 5 нм.

При цьому протонна літографія, яка не потребує масок-шаблонів, ідеально підходить для одиничного та дрібносерійного виробництва мікросхем та інших малорозмірних структур, що добре підходить для такого малого ринку як Україна. Таким чином, Україна зможе з мінімальними вкладеннями розгорнути власне виробництво наноелектроніки та інших малорозмірних структур спеціального призначення.

котримача (кілька сантиметрів).

Для реалізації виготовлення великих мікроструктур останнім часом було впроваджено систему електростатичного відхилення протонного пучка (blanker). Ця система необхідна для прибирання пучка на час роботи механічної системи переміщення. Також планується модернізація системи механічного переміщення тримача зразків, адже нинішня система механічного переміщення має непередбачувані люфти (рис. 14), що робить її непридатною для точного суміщення підструктур великої мікроструктури.

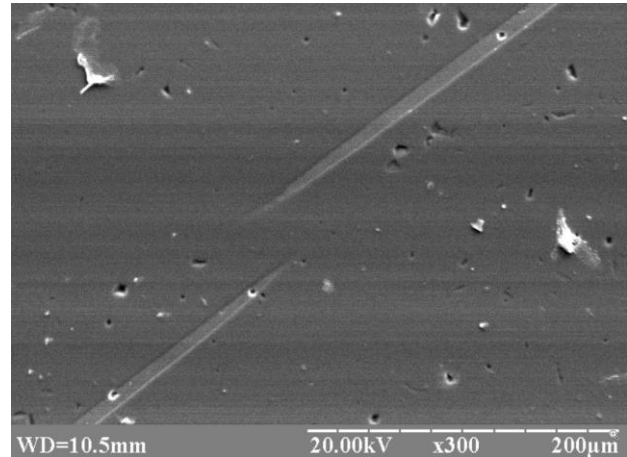


Рис. 14. Непередбачувані люфти механічної системи переміщення підкладкотримача на краях підструктур великої мікроструктури.

Літографію на компактних протонних мікрозондах можна порівняти з 3D-друком. Дешеві та масові 3D-принтери друкують порівняно повільно, але ідеально підходять для індивідуального та дрібносерійного виробництва пластикових деталей, на відміну від штампування та інших більш масових методів. Так само протонні мікрозонди значно спростять індивідуальне та дрібносерійне виробництво мікро- та наноструктур.

4. Висновки

Протонна літографія – технологія виробництва малорозмірних структур високої роздільної здатності. За її допомогою можливе виготовлення одиничних та дрібносерійних виробів за практично будь-яким програмно заданим шаблоном (відсутня потреба в спеціальних масках-шаблоні). Протонна літографія застосовується вченими з багатьох країн світу для виробництва мікро- та наноструктур різного призначення, в тому числі тривимірних. Подальший розвиток протонної літографії в світовій науці спрямований на досягнення роздільної здатності в одиниці нанометрів, підвищення швидкості літографії і розробку компактного, дешевого та транспортного обладнання.

В Україні розробка технології протонної літографії проводиться в ПФ НАН України. Останніми роками було відпрацьовано векторну літографію та проведено експерименти з літографії по плівках хітозану – біоматеріалу, який виготовляється з відходів харчової промисловості. Для подальших розробок необхідна модернізація

обладнання.

В українських умовах протонна літографія може стати ключовою технологією для розгортання наноелектроніки «з нуля». Це особливо актуалізується через світову політичну нестабільність, яка може в будь-який момент порушити глобальні ланцюги постачання електроніки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. J.A. Van Kan et al. Micromachining using focused high energy ion beams: Deep Ion Beam Lithography. *Nucl. Instr. and Meth. B* 148 (1999) 1085.
2. J.A. Van Kan, A.A. Bettiol, F. Watt. Hydrogen silsesquioxane a next generation resist for proton beam writing at the 20 nm level. *Nucl. Instr. and Meth. B* 260 (2007) 396.
3. F. Watt et al. Proton beam writing. *Materials Today* 10(6) (2007) 20.
4. A.A. Bettiol et al. Three-dimensional metamaterials fabricated using Proton Beam Writing. *Nucl. Instr. and Meth. B* 306 (2013) 271.
5. F. Watt et al. Ion beam lithography and nanofabrication: A review. *International Journal of Nanoscience* 4(3) (2005) 269.
6. X. Xu et al. Design considerations for a compact proton beam writing system aiming for fast sub-10 nm direct write lithography. *Nucl. Instr. and Meth. B* 404 (2017) 243.
7. I. Rajta et al. Si micro-turbine by proton beam writing and porous silicon micromachining. *Nucl. Instr. and Meth. B* 267 (2009) 2292.
8. V.E. Storizhko et al. The Sumy scanning nuclear microprobe: Design features and first tests. *Nucl. Instr. and Meth. B* 260 (2007) 49.
9. D.V. Magilin et al. Performance of the Sumy nuclear microprobe with the integrated probe-forming system. *Nucl. Instr. and Meth. B* 267 (2009) 2046.
10. S.V. Kolinko et al. Beam scanning control system for proton-beam writing. *East Eur. J. Phys.* 3 (2021) 134.
11. H.E. Polozhii et al. Vector proton beam writing system. *Problems of Atomic Science and Technology* 3(139) (2022) 52.
12. M. Caillau et al. Sub-micron lines patterning into silica using water developable chitosan bioresist films for eco-friendly positive tone e-beam and UV lithography. *Proc. of SPIE* 10587 (2018) 105870S.
13. O.V. Kalinkevich et al. Proton Beam Writing on Chitosan Films for Bionanomedicine and Microfluidics: Pilot Experiments. In: *Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2020), IEEE 10th Int. Conf., Sumy, Ukraine, 9 - 13 Nov. 2020 (Sumy, 2020) 02BA03.*
14. O.V. Kalinkevich et al. Controllable structures on the surface of natural polymers made by proton beam writing and femtosecond laser treatment. *Low Temperature Physics* 48(4) (2022) 393.

**H. Ye. Polozhii*, A. G. Ponomarev, S. V. Kolinko, V. A. Rebrov, R. O. Shulipa,
O. M. Kalinkevich, O. V. Kalinkevich**

Institute of Applied Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Sumy, Ukraine

*Corresponding author: polojijy_ge@ipflab.sumy.ua

PROTON BEAM WRITING: WORLD EXPERIENCE AND PROSPECTIVES IN UKRAINE

Proton beam writing is a promising lithography method that is being developed in many countries. This method has significant advantages over other lithography methods, amongst all, there is the absence of the need for prefabricated pattern masks and a high aspect ratio of fabricated structures. Numerous publications demonstrate prospective applications of proton beam writing in different fields related to micro- and nanostructures fabrication. Proton beam writing may be used both for nanoelectronics and three-dimensional microstructures with a high aspect ratio. Work on proton beam writing technology is being conducted at the Institute of Applied Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. Last years there were introduced vector proton beam writing method, an electrostatic blanker system for proton beam distortion, and experiments on proton beam writing on chitosan films were conducted, including the films covered with thin films of metals and metal compounds.

Keywords: lithography, proton beam writing, nanolithography, microlithography, three-dimensional lithography, small-sized structure, chitosan.

Надійшла/Received 22.12.2022