

**В.А. Данько, І.З. Індутний, М.В. Луканюк, В.І. Минько,
С.С. Пономарьов, П.Є. Шепелявий, В.О. Юхимчук**

ФОТОЛІТОГРАФІЯ НА РЕВЕРСИВНИХ ТА ПЕРЕХІДНИХ ФОТОСТИМУЛЬОВАНИХ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕННЯХ У ХСН (ОГЛЯД)

Описано розроблені фотолітографічні процеси на базі реверсивних та перехідних фотоструктурних змін у відпалених плівках халькогенідних скловидних напівпровідників (ХСН). Показано, що негативні протравлювачі на основі амінів розчиняють експоновані ділянки відпалених халькогенідних плівок, тобто діють як позитивні протравлювачі. Представлено переваги нових процесів над традиційними. Наведено приклади різноманітних мікрорельєфних структур, виготовлених з використанням нових технологій, та можливості їх застосування. Розглянуто фізичні механізми фотостимульованих структурних перетворень, що приводять до зміни розчинності плівок ХСН у селективних протравлювачах.

Ключові слова: халькогенідні стекла, тонкі плівки, фотостимульовані процеси, фотолітографія.

ВСТУП

Халькогенідні аморфні стекла, для яких характерні напівпровідникові властивості, вперше були синтезовані в середині 50-х років співробітниками ФТІ ім. А.Ф. Іоффе АН СРСР під керівництвом Б.Т. Коломійця та Н.А. Горюнової і ввійшли в науку як новий клас напівпровідників – халькогенідні скловидні напівпровідники (ХСН), що проявляють яскраву палітру унікальних явищ [1]. Відкриття нового типу напівпровідників, які не мають кристалічної структури і відповідно «неможливі» як напівпровідникові матеріали, викликало у той період значний науковий інтерес, який віддзеркалився великою кількістю досліджень, що були, в основному, спрямовані на вивчення методів отримання ХСН та характеристизацію їх структурних, оптичних та електричних властивостей [2, 3].

У середині 60-х років минулого сторіччя співробітниками Інституту напівпровідників НАН України були опубліковані роботи [4, 5], в яких описувались відкриті авторами нові явища, що спостерігаються при опроміненні ХСН, а саме: явище fotocутливості аморфних скловидних халькогенідних плівок [4] та явище фотостимульованої дифузії металів у скловидних халькогенідних плівках [5]. Ці відкриття ще більше підіграли увагу до ХСН та стали першими в цілій низці фотоіндукованих змін у скловидних халькогенідних плівках, які були виявлені та описані пізніше, і поклали початок різноманітного використання ХСН, у тому числі, а може і в першу чергу, як неорганічних фоторезистів для широкого спектра випромінювань, включаючи видимий спектральний інтервал [4-6], ультрафіолет [7], електронні [8] та іонні потоки [9, 10].

Як вже відзначалось вище [4], вперше явище світлочутливості шарів ХСН спостерігалось на термічно напилених на кварц або скло плівках As_2S_3 , Sb_2S_3 , As_2Se_3 та ін. товщиною від декількох сотень ангстрем до декількох мікрометрів при їх опроміненні світлом від ртутних чи ламп розжарювання. Ці явища вважались аналогічними фотографічній чутливості в шарах галогенідів свинцю, добре вивчених на той час [11]. Значно пізніше було показано, що в плівках ХСН, у залежності від способу їх отримання та попередньої обробки, спостерігаються різні види світлочутливих змін, в тому числі реверсивні та неревверсивні. Використання халькогенідних плівок як фоторезисту було пов'язано саме з неревверсивними змінами їх розчинності. Після експонування швидкість розчинення плівок змінюється, і залежно від складу плівки та типу використовуваного розчинника (в наших дослідженнях ми використовували селективні протравлювачі негативного типу на основі амінів) можна отримати різну величину селективності, тобто відношення швидкостей розчинення експонованих і неекспонованих ділянок плівки.

Нереверсивні фотоіндуковані зміни в ХСН спостерігаються, у першу чергу, в свіжоосаджених у вакуумі за допомогою термічного випаровування плівок. У таких плівках навіть стехіометричного складу спостерігається значний вміст «неправильних», гомополярних зв'язків, присутні також пори та пустоти. В результаті освітлення чи відпалу відбувається фотополімеризація молекулярних груп в основну матрицю халькогенідного скла і кількість гомополярних зв'язків та пустот зменшується. Чим більш розупорядкованою є плівка ХСН після виготовлення, тим більші зміни в її характеристиках (оптичних, механічних і т.п.) спостерігаються при її фотоекспонуванні. Фотополімеризація приводить до зміни фізико-хімічних властивостей плівок, зокрема і розчинності в різноманітних протравлювачах, що й дозволяє використовувати такі плівки ХСН, як неорганічний фоторезист.

Неорганічні фоторезисти на основі ХСН, які використовувались у традиційному фоторезистивному процесі (в основному подвійні і потрійні сполуки складу As-S-Se), характеризуються виключно високою роздільною здатністю (до одиниць нанометрів) [12], світлочутливістю в широкому спектральному діапазоні [4-7]. Крім того, неорганічні халькогенідні фоторезисти є досить технологічними, оскільки плівки ХСН можна наносити у вакуумі на будь-які підкладки (у тому числі неплоскі), використовуючи ті ж технології та обладнання, що і для нанесення функціональних шарів у мікроелектроніці. Показник заломлення плівок ХСН істотно вищий, ніж органічних резистів, і дорівнює 2,5–3 у видимій області спектра. Це зумовлює перспективність використання халькогенідних резистів в імерсійній фотолітографії.

Поєднання переваг фоторезистів на базі плівок ХСН з інтерференційною фотолітографією дало можливість створювати різноманітні рельєфні періодичні структури на значних площах, які обмежувались величиною інтенсивності та довжини когерентності експонуючого лазера. Так, зокрема, застосовуючи інтерференційну фотолітографію, вдалося виготовити рельєфні структури з рекордними значеннями просторової частоти, які важко досягти навіть за допомогою електронної літографії. Таким чином, використовуючи випромінювання гелій-кадмієвого лазера (440 нм) і твердофазну імерсію (фоторезист наносили безпосередньо на одну з граней призми з оптичного скла марки СТФ з $n = 2,2$), було отримано голографічну ґратку з просторовою частотою порядку 8000 мм^{-1} на шарі As-S-Se (рис. 1). Просторовий період рельєфу цієї ґратки становить 125 нм [13]. У цьому ж огляді [13] досить детально описано застосування ХСН як неорганічного вакуумного фоторезисту на основі нереверсивних фотоструктурних перетворень для отримання періодичного рельєфу на підкладках різного складу. Проте помітні нереверсивні перетворення, а отже, і достатньо висока селективність травлення (тобто світлочутливість фоторезисту), яка спостерігається лише в термічно осаджених халькогенідних плівках на основі миш'яку (склади із розрізу As-S, As-Se та As-S-Se). І саме наявність в складі цих речовин миш'яку стримує процес поширення розробленої технології для широкого застосування.

Плівки ж на основі халькогенідів германію малочутливі і для їх використання в ролі фоторезистів необхідно нанесення додаткового шару срібла, що значно ускладнює технологічний процес [6]. Крім того, в такому «класичному» резистивному процесі нечутливими є також відпалені плівки ХСН,

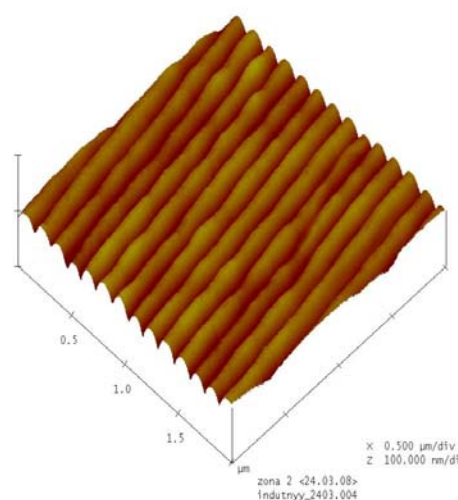


Рис. 1. АСМ зображення ґратки з просторовою частотою 8000 мм^{-1} , отриманої на шарі As-S-Se за допомогою імерсійної літографії.

у яких уже відбулась термостимульована полімеризація дефектної структури, а також плівки, нанесені нетермічним способом (лазерне чи магнетронне розпилення у вакуумі, нанесення із розчинів і т.п.).

У напиленних та відпалених при T_g (температура розм'якшення даного халькогеніду) шарах вищеописані нереверсивні зміни відсутні. В таких плівках спостерігаються лише незначні перехідні фотостимульовані структурні зміни, які існують тільки під час освітлення і швидко релаксують після вимкнення світла [14, 15], та малі реверсивні зміни, що можуть бути ліквідовані відпалом при T_g .

У наших попередніх дослідженнях вперше було показано, що як реверсивні, так і перехідні структурні зміни супроводжуються зміною швидкості розчинності плівок у селективному протравлювачі, при цьому досить висока селективність спостерігається і у відпалених плівках на основі халькогенідів германію, які мають переваги перед сполуками миш'яку з екологічної точки зору. Короткий огляд досліджень резистивних процесів, що базуються на реверсивних та перехідних змінах у плівках ХСН, представлено в даній роботі.

ФОТОТРАВЛЕННЯ

Ефект фототравлення у відпалених плівках ХСН різних складів вперше було описано в роботах [16, 17]. Для демонстрації нового ефекту було проведено наступні експерименти, зразки для яких готували шляхом послідовного термічного випаровування у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па та осадження на підкладки адгезійного шару Сг товщиною 40 нм і шарів ХСН з товщинами від 300 нм до 3 мкм. Як підкладки використовувались поліровані скляні та кремнієві (орієнтація {111}) пластини. Контроль товщин під час нанесення плівок здійснювали за допомогою кварцового вимірювача товщини (КИТ-1), після осадження – мікроінтерферометра МІІ-4. Після осадження плівки відпалювали при температурі від $(T_g - 15)^\circ\text{C}$ до $(T_g - 5)^\circ\text{C}$ протягом 0,5–2 год. Дослідження проводились на плівках ХСН цілого ряду складів: подвійні та потрійні стекла з розрізу As-S-Se ($\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{20}\text{Se}_{40}$ та $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$) та різні склади Ge-Se ($\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$, GeSe_4 і т.п.).

На рис. 2 та 3 наведено залежності швидкостей травлення плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ та $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ відповідно, які одержано за допомогою високочутливого метода кварцового осцилятора [18] в кварцовій кюветі, заповненій селективним протравлювачем на основі безводного розчину органічного луку [19]. Експонування в процесі травлення здійснювалось інтегральним випромінюванням ртутної лампи ДРШ-250. Початкова товщина плівок d_0 становила 300 нм, d – товщина відповідного шару, що залишилась після травлення у селективному протравлювачі, t – час травлення. Як можна бачити з рис. 2, вибраний безводний протравлювач на основі органічних лугів характеризується доброю селективністю для відпаленого шару $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ (величина селективності, тобто відношення швидкостей розчинення експонованого і неекспонованого шарів, сягає 35). Але на відміну від традиційної літографії з використанням термічно осаджених (і невідпалених) шарів ХСН, де спостерігається негативна селективність (неекспоновані ділянки фоторезисту розчиняються швидше, ніж експоновані), у випадку фототравлення значно швидше розчиняються ті шари ХСН, які експонуються в процесі травлення (криві 3 і 4 порівняно з кривою 2).

Що ж стосується плівок $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (рис. 3), то можна помітити суттєву різницю у порівнянні з миш'яковмісними стеклами. Якщо для плівок $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ відпал приводить до зміни негативного типу травлення на позитивний, то для $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ після відпалу змінюється тільки величина селективності, а тип травлення залишається тим же (в нашому випадку позитивним).

Вимірюючи кінетичні залежності травлення шарів при експонуванні випромінюванням різної довжини хвилі λ (за допомогою фільтрів виділялись спектральні лінії випромінювання лампи ДРШ-250), було визначено спектральні залежності ефекту

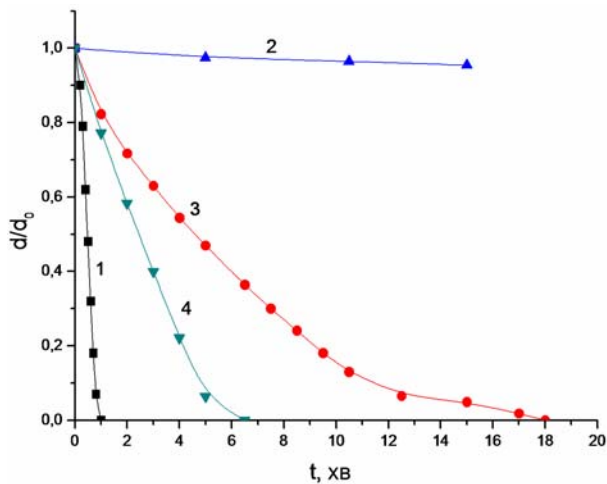


Рис. 2. Кінетичні залежності травлення шарів $As_{40}S_{30}Se_{30}$ у селективному протравлювачі на основі амінів: крива 1 відповідає свіжоосадженому неекспонованому шару, крива 2 – відпаленому і неекспонованому шару $As_{40}S_{30}Se_{30}$, крива 3 – відпаленому і експонованому в процесі травлення інтегральним випромінюванням ртутної лампи ДРШ-250 з енергетичною густиною падаючого випромінювання $p = 8,8 \text{ мВт/см}^2$, крива 4 – $p = 54,4 \text{ мВт/см}^2$.

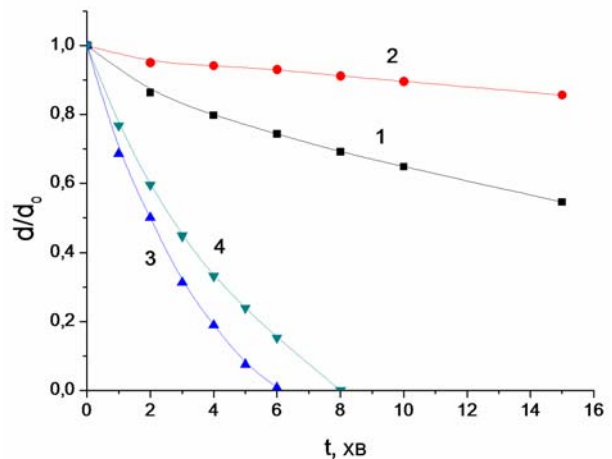


Рис. 3. Кінетики розчинення шарів $Ge_{25}Se_{75}$ у селективному протравлювачі на основі амінів: крива 1 відповідає свіжоосадженому неекспонованому шару, 2 – відпаленому і неекспонованому шару, 3 – свіжоосадженому й експонованому в процесі травлення інтегральним випромінюванням ртутної лампи ДРШ-250 з енергетичною густиною падаючого випромінювання $p = 8,8 \text{ мВт/см}^2$, 4 – відпаленому й експонованому в процесі травлення інтегральним випромінюванням тієї ж лампи.

фототравлення. Виявилось, що швидкість фототравлення суттєво залежить від спектрального складу випромінювання, корелюючи із відповідною залежністю коефіцієнта поглинання досліджуваного ХСН. Однак у короткохвильовому спектральному діапазоні ефективність фототравлення трохи зменшується, що може бути викликане поглинанням короткохвильового випромінювання травильним розчином [16].

Механізм явища фототравлення обговорювався в [20], де припускалось, що при достатній освітленості генерується значна концентрація фотозбуджених носіїв, що приводить до певних структурних змін у плівці. Це підтверджується *in-situ* EXAFS, ЕПР і КР дослідженнями фотоструктурних змін у плівках ХСН [14, 21, 22], де було показано, що початковим етапом процесу є формування динамічних міжланцюгових зв'язків шляхом фотоіндукованого розпарування електронів неподіленої пари. Наступні релаксації зв'язків (у тому числі і їх розриви) приводять до метастабільних структурних змін.

Перехідні зміни структури в ХСН спостерігаються також в широко досліджуваному явищі фотостимульованої текучості (фотоіндукованої пластичності) у плівках бінарних халькогенідів та селену [23, 24]. Це явище характеризується зниженням в'язкості і підвищенням текучості плівок ХСН при їх освітленні з достатньою інтенсивністю і спостерігається тільки під час експонування цих плівок. Було запропоновано кілька мікроскопічних механізмів фотоіндукованої пластичності [21, 25]. Фріцше [25] вважає, що фотоіндукована пластичність пов'язана з фотогенерацією пар змінної валентності та рекомбінаційно-стимульованим переміщенням атомів. І така перебудова зв'язків триває до тих пір, поки плівка ХСН піддається освітленню. Такий динамічний стан порівняний зі структурою скла при температурі поблизу температури склування. Інші автори [21], базуючись на результатах EXAFS і комбінаційного розсіювання (КР), запропонували два можливих механізми: по-перше, це зміна сітки ковалентних зв'язків шляхом розриву і нового їх утворення (що підтверджується результатами EXAFS [26]) і, по-друге, це ослаблення міжмолекулярних і міжланцюгових зв'язків (що узгоджується з результатами КР

[27]). Такі перехідні зміни структури, з нашої точки зору, можуть бути відповідальними і за зміну розчинності плівок ХСН у селективних травильних розчинах під час їх освітлення.

Отримані результати свідчать про можливість використання ефекту фототравлення ХСН для формування літографічних масок чи інтерференційних рельєфних структур. Повне розчинення плівки ХСН товщиною 100 нм при експонуванні короткохвильовим випромінюванням (365–436 нм) потребує експозиції 0,3–0,6 Дж/см², тобто чутливість порівнянна з чутливістю плівок ХСН у традиційному використанні в ролі фоторезисту. Водночас фототравлення ХСН має ряд переваг. Воно реалізується на відпалених шарах халькогенідів, які, зберігаючи всі експлуатаційні параметри, властиві фоторезистам на невідпалених плівках ХСН (див. вступ), характеризуються значно меншою дефектністю порівняно з тими ж термічно осадженими і невідпаленими плівками. Це досить наглядно демонструється рис. 4, на якому зображено результати досліджень шорсткості поверхні підкладки і плівки As₄₀S₃₀Se₃₀ до і після травлення (і фототравлення) в селективному протравлювачі. Середньоквадратична шорсткість поверхні (RMS) підкладки і плівки була визначена за результатами досліджень частини поверхні площею 100 мкм² на кожному зразку за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) (мікроскоп атомних сил Dimension 3000 Scanning Probe Microscope фірми Digital Instruments). Крива 1 відображає профіль поверхні кремнієвої підкладки. Значення середньоквадратичної шорсткості підкладки становить 0,3 нм. Після нанесення на неї тонкого адгезійного шару хрому (ефективна товщина приблизно 6 нм) і As₄₀S₃₀Se₃₀ (товщина 360 нм) шорсткість поверхні плівки у порівнянні з підкладкою збільшується (крива 2), і RMS шорсткості досягла значення 1,1 нм. Це збільшення шорсткості, на наш погляд, пов'язане зі структурою тонкої адгезивної плівки Cr, яка має острівцеву структуру.

Крива 3 відображає профіль поверхні свіжонанесеної плівки As₄₀S₃₀Se₃₀, яка експонувалась випромінюванням ртутної лампи протягом 2 хвилин, а потім протравлювалася (за час травлення товщина плівки зменшується приблизно на 30 нм). Видно, що шорсткість поверхні протравлених плівок значно вища, ніж вихідних (крива 2), а RMS шорсткості сягає 3,7 нм. Це узгоджується з результатами роботи [28], де було показано, що таке зростання шорсткості викликане початковою кластерною структурою плівки ХСН, що приводить до просторової неоднорідності швидкості її травлення у травильних розчинах.

Профіль поверхні відпаленої і фототравленої протягом 2 хвилин плівки As₄₀S₃₀Se₃₀ наведено кривою 4 на рис. 4. RMS шорсткості цієї плівки становить порядку 2,6 нм, тобто шорсткість поверхні істотно менша, ніж свіжонапиленої і протравленої у тому ж селективному протравлювачі. Цей результат пояснюється тим, що відпалені плівки ХСН більш однорідні і характеризуються нижчою концентрацією дефектів у порівнянні з термічно осадженими і невідпаленими шарами, що дає можливість отримувати якісніші літографічні маски чи періодичні рельєфно-фазові структури саме на відпалених плівках ХСН.

При одночасному експонуванні і травленні достатню світлочутливість проявляють також і халькогеніди на

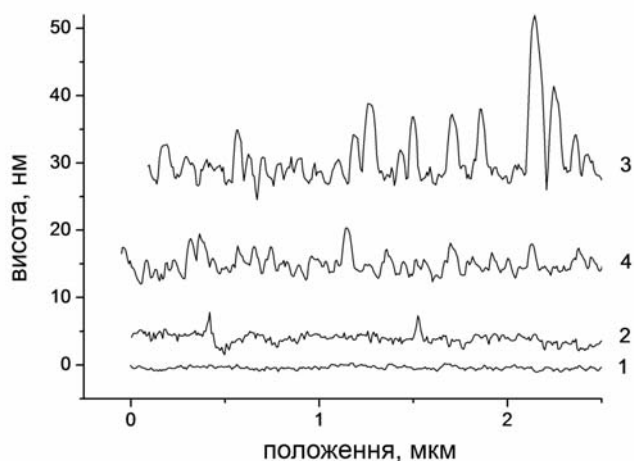


Рис. 4. Профіль поверхні зразків: 1 – кремнієва підкладка, 2 – адгезійний шар хрому та свіжонанесена плівка As₄₀S₃₀Se₃₀, 3 – свіжонанесена експонована та протравлена плівка As₄₀S₃₀Se₃₀, 4 – відпалена та фотопротравлена плівка As₄₀S₃₀Se₃₀.

основі германію, що робить можливим використовувати ці більш екологічно прийнятні сполуки як фоторезисти. Процеси травлення та експонування в даному способі суміщені, що зменшує кількість технологічних операцій у фотолітографічному процесі. При фототравленні для нанесення плівок халькогеніду можна використовувати різні технологічні методи осадження тонких плівок: електронно-променево випаровування, лазерне чи високочастотне магнетронне розпилення, нанесення на підкладку із розчинів. Після відпалу при температурі, близькій до температури розм'якшення, властивості всіх плівок халькогенідів, незалежно від способу нанесення, наближаються до властивостей халькогенідного скла відповідного складу.

Цей ефект було використано для виготовлення дифракційних ґраток на халькогенідах на основі германію – сполуках більш прийнятних для доквілля, ніж традиційні халькогеніди миш'яку. Для збільшення просторової частоти ґраток ми застосовували скляну призму з $n = 1,5$, яку притискали до кварцової кювети за допомогою імерсійної рідини. Рис. 5 демонструє AFM зображення отриманої методом фотоіндукованого травлення дифракційної ґратки на плівці $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ з використанням імерсії [20]. Просторова частота записаної ґратки становить 4330 мм^{-1} ; глибина рельєфу – 25 нм. Форма профілю штрихів сформованої ґратки (рис. 5б) близька до синусоїди. Час запису ґратки – 20 хвилин, розміри $30 \times 30 \text{ мм}$ при потужності лазера 25 мВт. Під час експонування поглинаючим випромінюванням гелій-кадмієвого лазера, яке викликає фототравлення, здійснювався *in situ* контроль дифракційної ефективності сформованої ґратки за допомогою нефотоактивного випромінювання гелій-неонового лазера ($\lambda = 632 \text{ нм}$). Збільшення часу фототравлення дає можливість отримувати ґратки з більшою глибиною рельєфу.

Фотостимульоване розчинення халькогенідів відбувається лише в освітлених місцях, що дозволяє отримувати маски та рельєфні структури з глибоким рельєфом завдяки відсутності бокового ізотропного підтравлювання, яке має місце в традиційній літографічній технології при використанні рідинного травлення. Тобто рідинне фототравлення є аналогом більш затратного сухого анізотропного травлення в традиційній технології. Щоб реалізувати цю можливість, на поверхні відпаленого шару $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ за допомогою традиційної інтерференційної фотолітографії [13] була сформована маска у вигляді смужок золота з просторовою частотою 1300 мм^{-1} . Потім крізь цю маску було здійснено фотостимульоване травлення шару ХСН з використанням того ж селективного протравлювача на основі амінів та інтегрального випромінювання ртутної лампи.

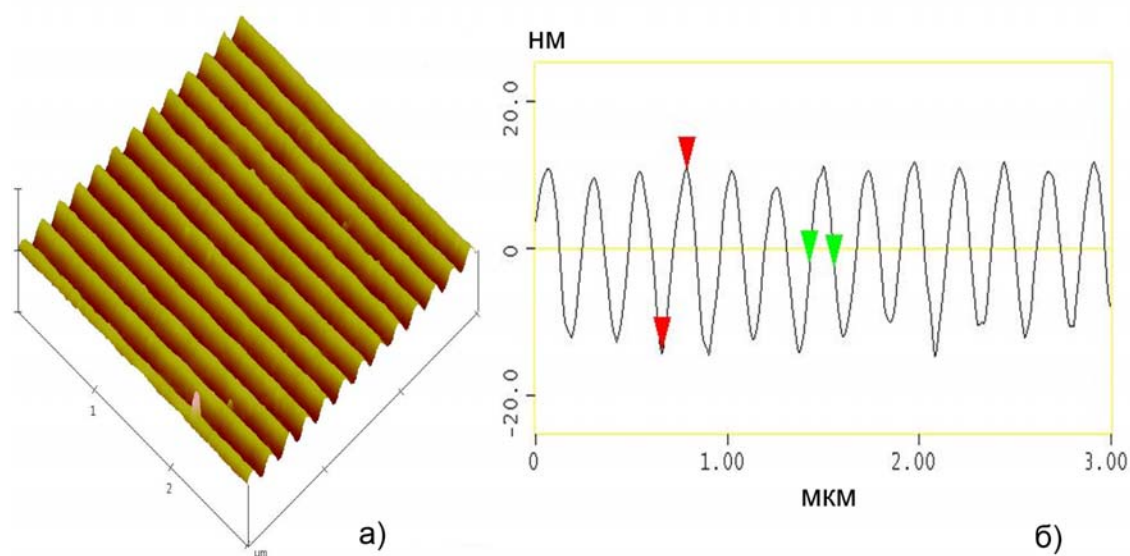


Рис. 5. АСМ зображення дифракційної ґратки, записаної в шарі $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ методом фототравлення з використанням імерсії (а) та її профіль (б).

На рис. 6 наведено АСМ зображення отриманої дифракційної структури, сформованої на плівці $As_{40}S_{30}Se_{30}$ методом фототравлення крізь металеву маску, та її профіль. Структура має вигляд дифракційної ґратки з глибиною рельєфу, яка досягає 0,22 мкм, а форма профілю штриха є трапецієподібною, достатньо близькою до прямокутної. Спостерігається значна глибина модуляції рельєфу ($\approx 0,3$), а також якісна поверхня штрихів.

Метод інтерференційної фотолітографії дає можливість формувати на поверхні твердих тіл рельєфні структури і більш складних конфігурацій, ніж ґратки, за рахунок декількох експонувань інтерференційною картиною від двох когерентних пучків або ж за рахунок експонування складною інтерференційною картиною, сформованою декількома когерентними пучками. Можлива також комбінація цих двох методів. Ми об'єднали цей метод з методом стимульованого металом хімічного травлення кремнію [29, 30] для отримання макропористого кремнію. Для цього шар Au (20 нм) і шар ХСН ($As_{40}S_{30}Se_{30}$) (100 нм) наносили на кремнієву пластину. За допомогою інтерференційної літографії та методу фототравлення була створена халькогенідна маска, крізь яку протравлювався шар золота. Після видалення залишків халькогеніду кремнієва пластина протравлювалась в розчині NF/H_2O_2 . Ділянки кремнію, які контактували з металом у цьому хімічному процесі, протравлювалися значно швидше, фактично метал занурювався в пластину кремнію. Результат цього процесу зображено на рис. 7, глибини отриманих пор достатньо великі, а їх профіль близький до прямокутного.

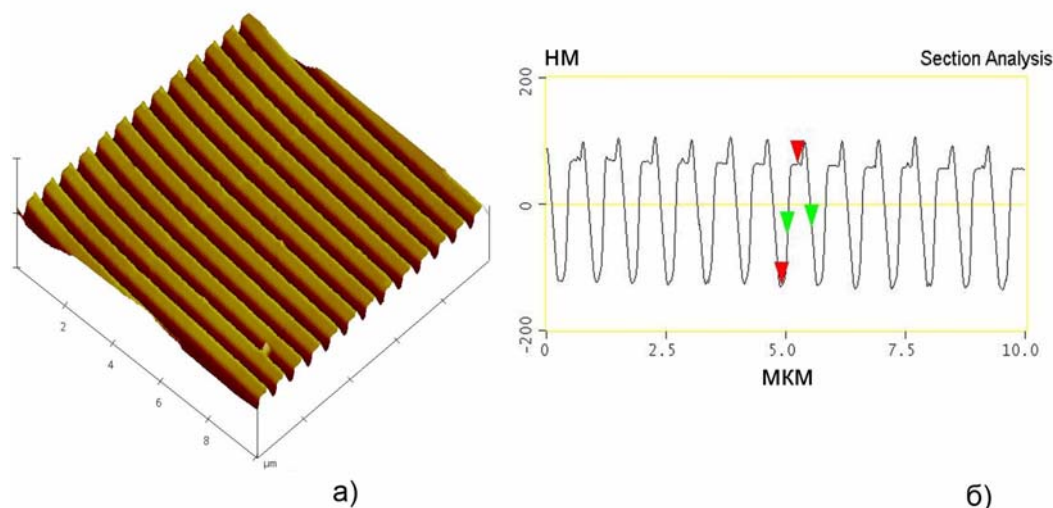


Рис. 6. АСМ зображення дифракційної структури, створеної в шарі $As_{40}S_{30}Se_{30}$ методом фототравлення крізь Au маску, (а) та її профіль (б).

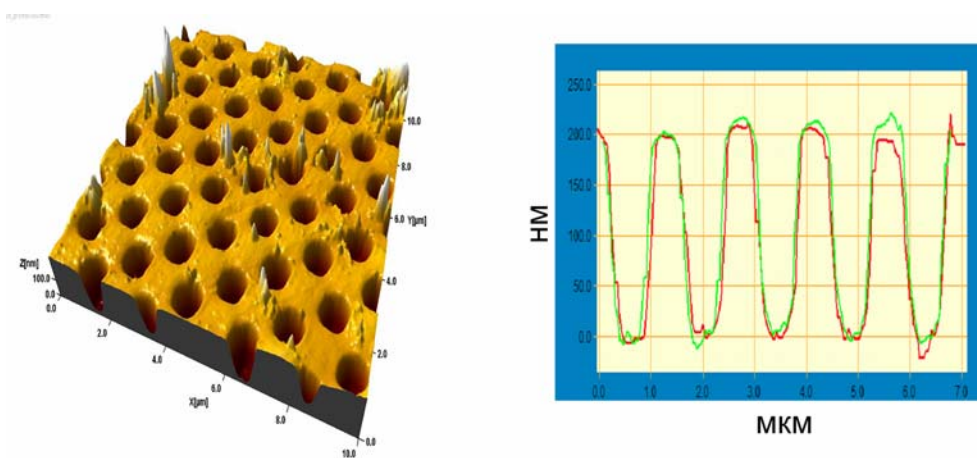


Рис. 7. АСМ зображення макропористого кремнію, отриманого методом стимульованого металом травлення, (а) та профіль діагонального перерізу зразка (б).

ПОЗИТИВНЕ ТРАВЛЕННЯ

У відпалених плівках ХСН спостерігаються невеликі реверсивні фотостимульовані структурні зміни, які можуть бути ліквідовані (плівка повертається до вихідного стану) відпалом плівки при температурі поблизу температури склування даного ХСН. У наших дослідженнях було показано, що реверсивні структурні зміни також супроводжуються зміною розчинності плівок ХСН і що безводні протравлювачі на основі амінів діють як протравлювачі позитивного типу [31, 32].

Потрібно зазначити, що подібні результати на склі складу $As_{42}S_{58}$ були отримані авторами [33]. Для того щоб отримати відповідний рельєф на $As_{42}S_{58}$ пластині, автори проекспонували квадратну ділянку зразка зі стороною 200 мкм випромінюванням $Yb:YAG$ лазера (довжина хвилі 1048 нм, частота повторень 1,5 МГц, довжина імпульсу ~ 400 фс). Після такого експонування зразок протравлювався протягом 12 хвилин в 0.1М водному розчині КОН, який діяв як позитивний протравлювач, тобто протравлював модифіковану лазерним випромінюванням ділянку зразка зі швидкістю 270 нм/хв. Після виходу процесу протравлювання на насичення була виміряна глибина утвореного рельєфу, яка дорівнювала 3.2 мкм. Оскільки при продовженні процесу травлення глибина рельєфу не зростала (верхня і нижня поверхні зразка протравлювались з тією ж швидкістю), автори зробили висновок, що заглиблення рельєфу визначалась глибиною фотомодифікованого матеріалу.

У вищеописаному процесі деяка селективність спостерігається і у відпалених плівках халькогенідів на основі германію (див., наприклад, криві 2 і 4 на рис. 3). При оптимізації травильного складу і величини експозиції значення селективності вдалося значно підвищити, що дало змогу реалізувати позитивний резистивний процес на відпалених халькогенідних плівках складу Ge-Se.

Нижче ми наводимо результати порівняльних досліджень реверсивних змін і позитивного резистивного процесу на відпалених плівках $Ge_{25}Se_{75}$ [34, 35].

Для запису дифракційних структур експонування зразків з нанесеними та відпаленими халькогенідними плівками здійснювалось періодичним світловим полем (інтерференційною картиною), створеним лазерним випромінюванням (ЛГН-503, $\lambda = 476,5$ нм) з енергетичною густиною 25 мВт/см² протягом 30 хв. Після кожного етапу обробки один зразок відкладали, а решту піддавали повторному відпалу та експонуванню за тих же умов, повторюючи цикли відпал-експонування кілька разів. Відкладені після кожного технологічного процесу експоновані та відпалені зразки одночасно протравлювались в розчині на основі амінів при температурі 25 °С протягом 15 хв.

Отримані після протравлювання структури являли собою різновид голографічної дифракційної ґратки. Тому для порівняння їх характеристик ми досліджували дифракційну ефективність структур, сформованих на плівках $Ge_{25}Se_{75}$ в результаті кожного вищеописаного циклу (перед вимірюванням дифракційної ефективності ґратки попередньо покривали відбиваючим шаром Al товщиною 50 нм). Спектральний розподіл дифракційної ефективності отриманих ґраток наведено на рис. 8 (*a* – перпендикулярне, *b* – паралельне розташування електричного вектора світлової хвилі відносно штрихів ґратки). Номер кривих на рисунках відповідає номеру циклу, в якому було сформовано відповідну дифракційну структуру. Як видно з рисунка, характеристики отриманих ґраток майже не відрізняються, що вказує на фактично повну реверсивність фоторезистивного процесу. Це також може бути підтверджене тим, що на відпалених зразках жодних структур не було отримано (відпал повністю стирає записану інформацію), а швидкості їх протравлювання не залежали від кількості відпалів.

Ця технологія позитивного резистивного процесу, відмінність якого від фототравлення полягає в послідовності експозиції і травлення, була використана для виготовлення одно- і двовимірних періодичних структур з просторовою частотою до 5000 мм⁻¹. Як приклад цього, на рис. 9 подано АСМ зображення нанодротів Cr (період

330 нм, ширина дроту приблизно 120 нм, товщина 40 нм) на поверхні кремнієвої пластини, а на рис. 10 – 2-D структури Au на скляній підкладці. Обидва зразки було отримано шляхом інтерференційної літографії на відпалених плівках $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ та травленням металевих шарів крізь халькогенідні маски. Отримані високочастотні структури використовуються як субхвильові оптичні елементи, а також в оптичних сенсорах на основі поверхневого плазмонного резонансу [35].

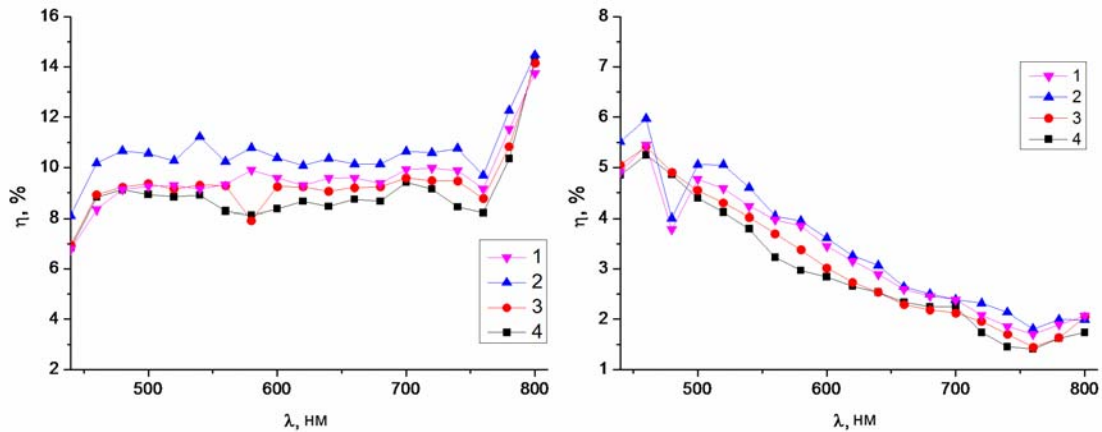


Рис. 8. Спектральний розподіл дифракційної ефективності ґраток, сформованих на плівках $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$: номер кривих відповідає номеру циклу, в якому було сформовано відповідну дифракційну структуру (*a* – перпендикулярне та *b* – паралельне розташування електричного вектора світлової хвилі відносно штрихів ґратки).

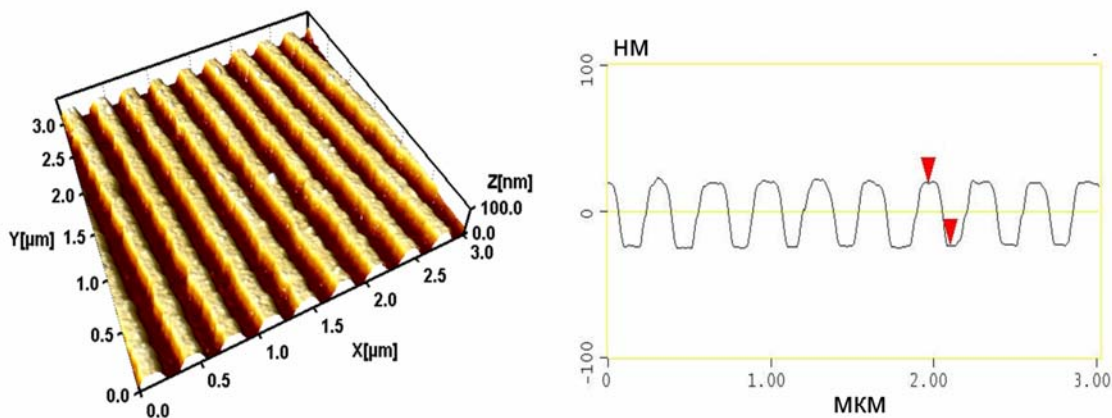


Рис. 9. АСМ зображення і профіль нанодротів Sr на поверхні кремнієвої пластини.

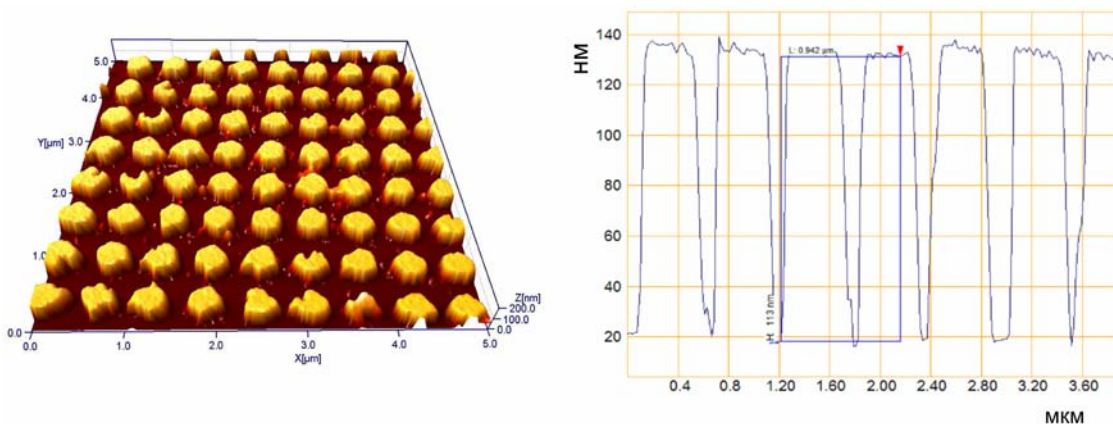
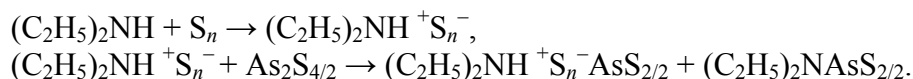


Рис. 10. АСМ зображення і профіль 2-D структур золота на скляній підкладці.

У роботі [31] продемонстровано можливість використання позитивного фотолітографічного процесу для запису рельєфних структур сфокусованим лазерним випромінюванням на відпалених шарах халькогенідів германію. На рис. 11 показано АСМ зображення мікрорельєфних структур, сформованих на неорганічному фоторезисті $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$. При всіх досліджених потужностях експонуючого випромінювання в місцях засвічення відбувається розчинення шару фоторезисту до підкладки, при цьому глибина рельєфу для всіх зразків становить 120 нм (вихідна товщина шару 200 нм). Проведені дослідження впливу режимів запису показали, що при збільшенні потужності випромінювання в межах 0,15–0,50 мВт на виході мікрооб'єктива ширина доріжок поступово збільшується від 390 до 740 нм. У поперечному розрізі доріжки мають форму, близьку до рівнобедреної трапеції. Отримані параметри відповідають вимогам до запису як звичайних, так і DVD компакт-дисків.

І насамкінець, ще раз повертаємось до механізму селективного розчинення плівок ХС, який вивчався багатьма авторами [36-39]. Для безводних протравлювачів на основі амінів найбільш детальні дослідження виконано в роботі [36]. Автори вважають, що розрив полімерної сітки свіжонапиленої плівки халькогенідів відбувається по гомополярних (дефектних) зв'язках у вигляді двостадійного процесу – спочатку реагує халькоген, на другій стадії – структурні одиниці з атомами миш'яку:



Така реакція більш швидка, ніж взаємодія цього ж протравлювача з бездефектним стехіометричним склом, яке містить, в основному, гетерополярні зв'язки:

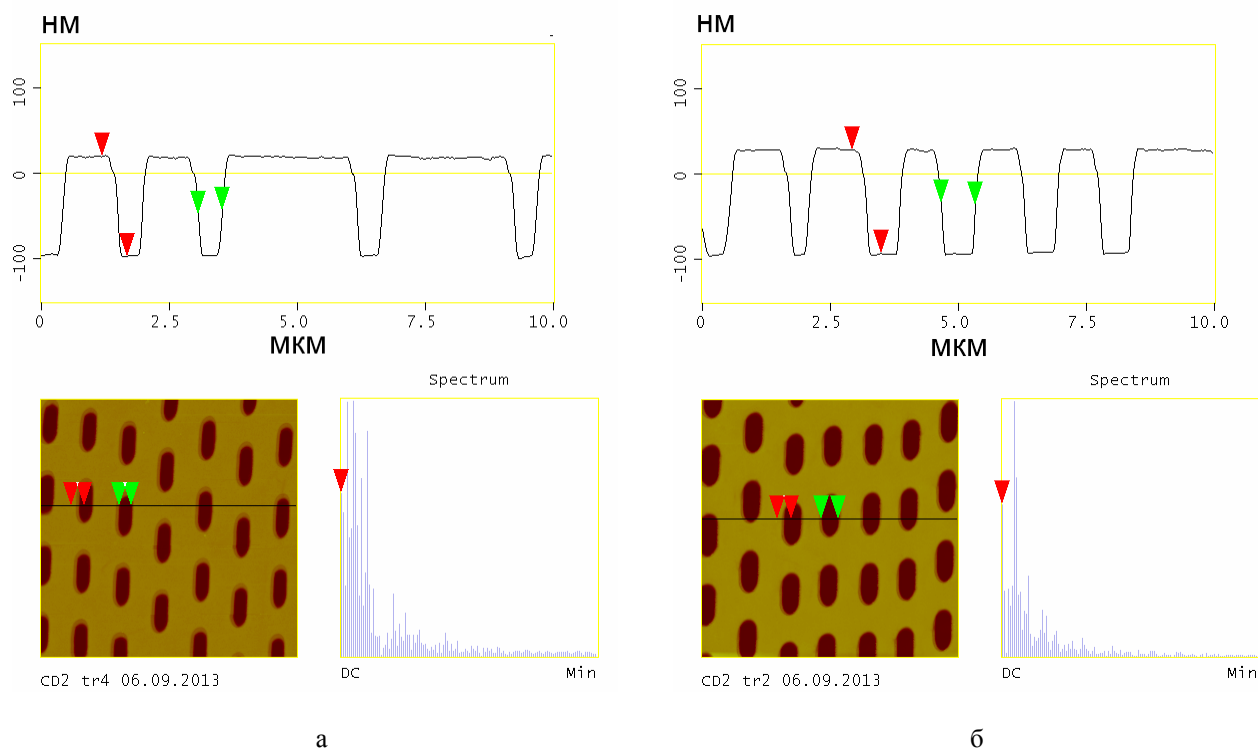
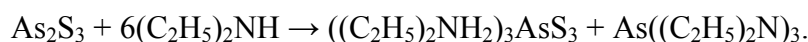


Рис. 11. Мікрорельєфні структури, записані на неорганічному фоторезисті $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ при різних потужностях експонуючого випромінювання: а) 0,26 мВт, б) 0,42 мВт.

Тому, коли експонування або відпал свіжонапиленої плівки ХС зменшує кількість гомополярних зв'язків, це приводить до суттєвого сповільнення швидкості розчинення халькогеніду (криві 1 і 2 на рис. 2 і 3). Якщо ж говорити про відпалену плівку, структура якої наближається до структури скла відповідного стехіометричного складу, то її експонування фотоактивним світлом приводить до зростання кількості гомополярних зв'язків. Це досить наочно продемонстровано дослідженнями динаміки раманівських спектрів відпалених плівок $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ при їх експонуванні лазерним випромінюванням ($E_{30} = 2,33$ еВ). На рис. 12 наведено раманівський спектр $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ плівок, осаджених на кремнієву підкладку, відпалених в атмосфері повітря при температурі 300°C протягом 15 хвилин (крива 1) та експонованих протягом 10, 20 та 30 хвилин (криві 2, 3, 4 відповідно).

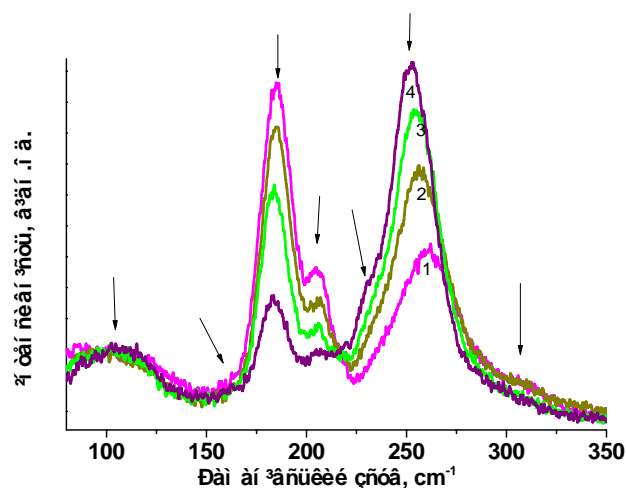


Рис. 12. Спектри комбінаційного розсіювання плівки $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$: відпаленої (1), відпаленої та експонованої протягом 10, 20 та 30 хвилин (2, 3, 4 відповідно).

Віднести смуги, що проявляються в раманівському спектрі вихідного зразка (крива 1) до певного типу коливань, можна на основі моделі неупорядкованої сітки, запропонованої в роботі [40], яка складається з тетрадрів $\text{GeSe}_{4/2}$ зі спільною вершиною та бітетрадрів $\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$ зі спільним ребром, які мають також частку «неправильних» зв'язків. Згідно з цією моделлю смуга з частотою $\sim 185\text{ cm}^{-1}$ відповідає «дихаючим» модам тетрадрів $\text{GeSe}_{4/2}$, які складаються з чотирьох атомів Se і одного атома Ge, причому в цій сітці тетрадри мають спільний атом Se. Смуга, що має частотне положення 205 cm^{-1} , відповідає «дихаючій» моді бітетрадрів $\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$. Інтенсивна смуга з частотою $\sim 260\text{ cm}^{-1}$ відповідає Se-Se коливанням у Se_n ланцюжках.

Слабкоінтенсивні смуги, що спостерігаються як плечі з низькочастотного боку в смугах із частотами ~ 260 та 185 cm^{-1} , відповідають Se-Se та Ge-Ge коливанням у нанокластерах, які збагачені на Se та Ge відповідно.

Як видно з рис. 12, дія лазерного випромінювання ($E_{30} = 2,33$ еВ) на плівку приводить до суттєвих змін як в інтенсивності основних смуг, так і їх частотного положення. Зокрема, інтенсивність смуги з частотою 260 cm^{-1} , що відповідає Se-Se коливанням, зростає зі збільшенням часу лазерного опромінення, а сама смуга поступово зміщується в низькочастотний бік і після 30-хвилинної обробки її частота вже становить 252 cm^{-1} . Інтенсивності смуг з частотами 185 та 205 cm^{-1} , навпаки, поступово зменшуються, водночас низькочастотні зсуви в них незначні $\sim 1,5\text{ cm}^{-1}$. Тому найбільш ймовірно, що в локальній точці, яку опромінювали лазерним випромінюванням, відбулися структурні перетворення в неупорядкованій сітці, а саме: зруйнувалася певна кількість тетрадрів $\text{GeSe}_{4/2}$ зі спільною вершиною та бітетрадрів $\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$ зі спільним ребром, водночас при цьому збільшилася кількість ланцюжків Se_n і відповідно Se-Se коливань, причому зсув смуги з максимумом при 260 cm^{-1} у бік менших частот, швидше за все, вказує на те, що зі збільшенням кількості ланцюжків Se_n деякі з них замикаються, формуючи селенові кільця [41, 42]. Потрібно також відмітити, що після припинення дії лазерного випромінювання на плівку вже через 12 годин її структура повертається до початкового стану і раманівський спектр знову описується кривою 1 (рис. 12). Якщо ж тепер врахувати те, що зростання експозиції приводить до збільшення швидкості травлення відпалених стекол у безводних протравлювачах на основі амінів, то це вказує на підтвердження припущення, вказаного авторами [36].

ВИСНОВКИ

- Всі фотоіндуковані перетворення, що спостерігаються в плівках ХСН, супроводжуються зміною їх розчинності в селективних протравлювачах, а отже, можуть бути основою літографічного процесу: традиційний процес фотолітографії базується на нереверсивних змінах, процес фототравлення – на перехідних змінах, а послідовний фоторезистивний процес у відпалених шарах ХСН – на реверсивних змінах.

- Реверсивні фотостимульовані зміни у плівках GeSe₃ полягають у руйнуванні основних структурних одиниць, а саме: тетраєдрів зі спільною вершиною та спільним ребром, – і збільшенні концентрації гомополярних зв'язків халькогену, що й веде до росту розчинності шарів. Відпал приводить до повернення структури цих плівок до вихідного стану.

- На основі фотостимульованих змін структури шарів халькогенідних стекел розроблено технологію інтерференційної нанолітографії для формування періодичних наноструктур з просторовою частотою до 8000 мм⁻¹.

- У розробленій технології використовуються фоторезисти на основі халькогенідів германію, які більш прийнятні з екологічної точки зору у порівнянні з традиційними халькогенідними фоторезистами на основі сполук миш'яку.

Нанолітографія на базі реверсивних та перехідних змін у ХСН здійснюється на відпалених шарах халькогенідів, що зменшує у два рази шорсткість поверхні виробів після селективного травлення та дозволяє підвищити якість отриманих наноструктур.

Розроблена технологія, головним чином, може бути застосована у виробництві оптичних елементів для спектральних приладів, оптичних сенсорів, поляризаторів, поляризаційних фільтрів, в інтегральній оптиці і т.п.

**V.A. Dan'ko, I.Z. Indutnyy, M.V. Lukaniuk, V.I. Myn'ko, S.S. Ponomarjov,
P.E. Shepeliavyi, V.O. Yukhymchuk**

PHOTOLITHOGRAPHY ON PHOTOSTIMULATED REVERSIBLE AND TRANSIENT STRUCTURAL CHANGES IN CHG

The developed photolithographic processes based on reversible and transient photostimulated structural changes in annealed chalcogenide glass (ChG) layers have been presented. It has been shown that negative-action etchants containing amines dissolve illuminated portions of annealed chalcogenide films, i.e., act as positive etchants. Advantages of the new processes over the traditional ones and examples of various microrelief structures produced using these new technologies as well as possibilities of their application have been shown. Physical mechanisms of photostimulated structural changes leading to changes in solubility of ChG films in selective etching solutions have been considered.

Keywords: chalcogenide glass, thin films, photostimulated processes, photolithography.

1. Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т. Новые стеклообразные полупроводники // Изв. АН СССР. Физика. – 1956. – 20, №12. – С. 1496-1501.
2. Звонарев Т.К., Коломиец Б.Т., Любин В.М., Федоров В.А. Фотостимулированное изменение оптических свойств и запись оптической информации в стеклообразных пленках As-S // ЖТФ. – 1978. – 48, вып. 5. – С. 1022-1025.
3. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. – Л.: Издательство Ленинградского университета. – 1983.
4. Костышин М.Т., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф., Сандул Г.А. О фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев // ЖНиПФиК. – 1965. – 10, вып.6. – С. 450-451.
5. Костышин М.Т., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев, нанесенных на металлические подложки // ФТТ. – 1966. – 8, №2. – С. 571-572.

6. *Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др.* Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник. – Киев: Наук. думка. – 1992.
7. *Polasco K., Pease R., Marinero E., Cagan M.* Excimer laser exposure of Ag₂Se/GeSe: high contrast effects // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1985. – **83**, N 1. – P. 319-322.
8. *Реверсивная запись оптической информации лазерным и электронными лучами в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / В.В. Корсаков, В.И. Наливайко, В.Г. Ремесник, В.Г. Цукерман // Автометрия.* – 1974. – №6. – С. 24-31.
9. *Balasubramanyam K., Karapiperis L., Lee C., Ruof A.* An inorganic resist for ion beam microfabrications // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1981. – **19**, N 1. – P. 18-22.
10. *Chopra K., Malchotra L., Harshavardhan K., Rajogopalan S.* Photon, electron and ion beam physical and optical densification films // *Bull. Mater. Sci.* – 1984. – N6. – P. 1013-1018.
11. *Tubbs M.R.* The optical properties and chemical decomposition of lead iodide // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1964. – **284**, N 1383. – P. 566-585.
12. *Нестеров С.И.* Оценка предельного разрешения халькогенидного фоторезиста // Сб. трудов VII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 28 июня – 1 июля 2010 года, С.-Петербург, с. 115-116, Издательство Политехнического университета, 2010.
13. *Dan'ko V., Indutnyi I., Min'ko M., Shepeliavyi P.* Interference photolithography with the use of resists on the basis of chalcogenide glassy semiconductors // *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing.* – 2010. – **46**, №5. – P. 483-490.
14. *Kolobov A., Tanaka K.* Nanoscale mechanism of photo-induced metastability and reversible photodarkening in chalcogenide vitreous semiconductors // *ФТП.* – 1998. – **32**. – P. 899.
15. *Ganjoo A., Jain H., Khalid S.* Atomistic observation of photo-expansion and photo-contraction in chalcogenide films by in situ EXAFS // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2008. – **354**. – P. 2673.
16. *Dan'ko V., Indutnyi I., Min'ko V., Shepeliavyi P., Lykanyuk M., Lytvyn O.* Interference photolithography using photoetching effect in chalcogenide films // *J. Non-Oxide Glasses.* – 2012. – **2**. – P. 13-18.
17. *Dan'ko V., Indutnyi I., Min'ko V., Shepeliavyi P., Berezn'ova O., Lytvyn O.* Photoinduced Etching of Thin Films of Chalcogenide Glassy Semiconductors // *Semiconductors.* – 2012. – **46**. – P. 504-508.
18. Штекельмахер В. Методы контролируемого нанесения тонких пленок, в кн.: Тонкопленочная микроэлектроника / под ред. Л. Холленда. – М.: Мир. – 1968.
19. *Пат. 2008285 РФ, МКИ5 С 03 С 15/00, 23/00.* Раствор для негативного травления халькогенидных стекол / Индутный И.З., Костюкевич С.А., Шепелявый П.Е. – Опубл. 1994. Открытия, изобр. № 4.
20. *Dan'ko V., Indutnyi I., Min'ko V., Shepeliavyi P., Lykanyuk M., Lytvyn O.* Photostimulated etching of germanium chalcogenide films // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2012. – **15**. – P. 345-350.
21. *Kolobov A.V. and Tanaka K.* in: Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, ed. by H.S. Nalwa. – Academic, San Diego. – 2001. – Vol. 5, Chap. 2.
22. *Kolobov A.V. and Tominaga J.* Chalcogenide Glasses in Optical Recording: Recent Progress // *J. Optoelectron. and Adv. Mater.* – 2002. – **4**, N 3. – P. 679-686.
23. *Trunov M.L., Lytvyn P.M., Nagy P.M., and Dyachyn'ska O.M.* Real-time atomic force microscopy imaging of photoinduced surface deformation in As_xSe_{100-x} chalcogenide films // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – **96**. – P. 111908.
24. *Tanaka K., Kawakami N., and Odajima A.* Photoinduced Elastic Changes in Amorphous As₂S₃ Films // *Jpn. J. Appl. Phys.* – Part 1. – 1981. – **20**, N 12. – P. L874-L876.
25. *Fritzsche H.* Photo-induced fluidity of chalcogenide glasses // *Solid State Commun.* – 1996. – **99**, N 3. – P. 153-155.
26. *Kolobov A.V., Oyanagi H., Tanaka K. and Tanaka Ke.* Structural study of amorphous selenium by in situ EXAFS: Observation of photoinduced bond alternation // *Phys. Rev. B.* – 1997. – **55**. – P. 726-734.
27. *Poborchii V.V., Kolobov A.V., and Tanaka K.* Photomelting of selenium at low temperature // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – **74**, N 2. – P. 215.
28. *Koreshev S.N. and Ratushnyi V.P.* Nanostructurization of thin chalcogenide glassy semiconductor films during formation of relief-phase hologram structures // *Optics and Spectroscopy.* – 2009. – **106**. – P. 288-292.
29. *Boor J., Geyer N., Wittermann J., Gosele U., Schmidt V.* Sub-100 nm silicon nanowires by laser interference lithography and metal-assisted etching // *Nanotechnology.* – 2010. – **21**. – 095302 (5p).
30. *Huang Z., Geyer N., Werner P., de Boor J., Gosele U.* Metal-assisted chemical etching of silicon: a review // *Adv. Mater.* – 2011. – **23**. – P. 285-308.
31. *Индутный И.З., Крючин А.А., Бородин Ю.А. и др.* Оптическая запись микро- и наноразмерных рельефных структур на неорганических резистах Ge-Se // Реєстрація, зберігання і обробка даних. – 2013. – **15**, №4. – С. 3-12.
32. *Dan'ko V., Indutnyi I., Min'ko V., Shepeliavyi P., Lykanyuk M.* The nanostructuring of surfaces and films using interference lithography and chalcogenide photoresist. In: Abstract Book of the International Summer School

- Nanotechnology: from fundamental research to innovation and International research and practice conference: «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2014), August 23–30, 2014, Yaremche-Lviv. – Lviv: SP «Yevrosvit». – 2014.
33. *Richardson K., Petit L., Carlie N. et al.* Progress on the Fabrication of on-Chip, Integrated Chalcogenide Glass (CHG)-Based Sensors // *J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater.* – 2010. – **19**, N 1. – P. 75-99.
 34. *Бабійчук І.В., Данько В.А., Індутний І.З та ін.* Фотостимульовані реверсивні перетворення в плівках Ge-Se як основа резистивного процесу // *Оптоелектроника и полупроводниковая техника.* – 2014. – вып. 49. – С. 36-41.
 35. *Dan'ko V.A., Indutnyi I.Z., Myn'ko V.I., Shepeliaviy P.E., Lykanyuk M.V.* The nanostructuring of surfaces and films using interference lithography and chalcogenide photoresist // *Nanoscale Res. Lett.* – 2014. – **10**, Issue 1. – P. 83.
 36. *Зенкин С.А., Мамедов С.Б., Михайлов М.Д., Туркина Е.Ю., Юсупов И.Ю.* Механизм взаимодействия монокристаллических стекол и аморфных пленок системы As-S с растворами аминов // *Физика и химия стекла.* – 1997. – **23**, вып. 1. – С. 560-568.
 37. *Chern G.C., Lauks I.* Spin coated amorphous chalcogenide films: Thermal properties// *J. Appl. Phys.* – 1983. – **54**, № 8. – P. 4596-4601.
 38. *Orava J., Wagner T., Krbal M.T. et al.* Selective dissolution of $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.67-y}\text{Se}_y)_{100-x}$ chalcogenide thin films // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2008. – **354**. – P. 533-539.
 39. *Данько В.А., Індутний І.З., Мінько В.І. та ін.* Інтерференційна фотолітографія на основі ефекту фототравлення в тонких шарах халькогенідних стекол // *Оптоелектроника и полупроводниковая техника.* – 2012. – вып. 47. – С. 51-58.
 40. *Takeuchi H., Matsuda O., Murase K.* // *J. Non-Crystalline Solids.* – 1998. – **238**. – P. 91-97.
 41. *Lucovsky G., Mooradian A., Taylor W., Wright G.B., and Keezer R.C.* Identification of the fundamental vibrational modes of trigonal, α -monoclinic and amorphous selenium // *Solid State Commun.* – 1967. – **5**. – P. 113-118.
 42. *Lukacs R., Veres M., Shimakawa K. and Kugler S.* Photoinduced bond breaking in a-Se: Raman spectroscopic study // *phys. status solidi (c).* – 2011. – **8**, N 9. – P. 2789-2791.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
проспект Науки, 41,
03680 Київ, Україна
e-mail:danko-va@ukr.net

Отримано 15.06.2015