13

Формирование перспективных для электронно-лучевой и экстремально-ультрафиолетовой нанолитографии тонкопленочных резистивных материалов на основе оловоорганических оксокластеров

© М.Ю. Захарина,[1] К.В. Арсеньева,[1] М.А. Батенькин,[1] А.Н. Конев,[1] Р.С. Ковылин,[1] А.А. Локтева,[1] А.Е. Пестов,[2] А.Н. Нечай,[2] А.Я. Лопатин,[2] А.А. Перекалов,[2] С.А. Чесноков,[1] А.В. Пискунов,[1] И.Л. Федюшкин[1]

[1]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
603950 Нижний Новгород, Россия
[2]Институт физики микроструктур РАН — филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения „Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН“,
603087 Афонино, Кстовский р-он, Нижегородская обл., Россия
e-mail: m.zakharina@mail.ru, sch@iomc.ras.ru

Поступило в Редакцию 25 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 14 октября 2025 г.
Принято к публикации 15 октября 2025 г.

Разработаны условия формирования на поверхности подложки из монокристаллического кремния пленок толщиной 10–60 nm из органических растворов алкильных и неалкильных оксокластеров олова TOC-21 и TinS с шероховатостью менее 1 nm для пленок на основе TOC-21. Экспонирование пленок электронным лучом или излучением с длиной волны 13.5 nm позволило сформировать на поверхности подложки микроструктуры из оловосодержащего вещества.

Ключевые слова: оксокластер, негативный резист, тонкие пленки, электронно-лучевая литография, экстремально-ультрафиолетовая литография, нанолитография.

DOI: 10.61011/JTF.2026.02.62298.85-25

Введение

Получение микросхем с элементами топологии менее 10–20 nm с высокой плотностью заряда и низкой шероховатостью краев линий потребовало перехода литографических процессов от глубокого ультрафиолета (193 или 248 nm) в область электронно-лучевой и экстремально-ультрафиолетовой литографии (ЭЛЛ и ЭУФЛ) [1,2]. В этой связи становятся актуальными исследования как самих процессов ЭЛЛ и ЭУФЛ, так и создание резистов, удовлетворяющих требованиям данных процессов [3].

В настоящее время одним из хорошо известных электронных резистов, подходящим для достижения разрешения менее 10 nm методом ЭЛЛ, является негативный резист марки XR1541. Резист представляет собой водородный силсесквиоксан HSQ — полимерное кремний-неорганическое соединение. Согласно техническому паспорту, требуемая доза экспонирования резиста составляет 400–700 μC/cm^2 (200 eV–100 keV) в зависимости от толщины пленки (30–180 nm), разрешение в тонких слоях составляет 6–10 nm [4]. Применению резиста XR1541 в технологиях ЭЛЛ посвящено значительное число работ как зарубежных, так и российских авторов [5–9]. Исследования направлены на повышение чувствительности, разрешающей способности, значения коэффициента контрастности и на уменьшение шероховатости края линии и критического размера экспонируемых структур, а также влияния эффекта близости. Авторами [10] отмечается, что чувствительность резиста зависит от толщины пленки: чем меньше толщина пленки, тем больше требуемая доза облучения; так, при толщине слоя резиста 55 nm чувствительность составляет 311 μC/cm^2, а в слое толщиной 5 nm зафиксирована самая низкая чувствительность — 887 μC/cm^2. В работе [11] показано, что уменьшение температуры проявления позволяет существенно снизить шероховатость края линии, также выявлена немонотонная зависимость контрастности резиста от температуры проявления. Влияние проявителя и температуры на разных этапах проявления на контраст, чувствительность и устойчивость к травлению также представлены в работах [12–14]. Продемонстрированы высокая селективность HSQ в условиях плазмохимического и реактивно-ионного травления и возможность применения HSQ для создания прототипов приборов наноэлектроники с размерами до 10 nm [15,16]. Резист также успешно протестирован и на ЭУФ-литографических установках. Чувствительность резиста при толщине 70 nm оценивается в 11.5 mJ/cm^2 с коэффициентом контрастности 1.64 [17].

В качестве перспективного материала для получения негативных резистов, способных удовлетворить требо-

ваниям как электронно-лучевой, так и ЭУФ-литографии, рассматриваются оксокластерные соединения, содержащие металлы с высоким значением атомного поперечного сечения поглощения излучения с длиной волны в окрестности 13.5 nm (Sb(V), Cr(III), Fe(III), Co(III) и In(III)) [3,18]. Наиболее интенсивно исследуются оловосодержащие металлокомплексы, содержащие связи Sn–C-алкил [19–21]. Наиболее предпочтительными являются неалкильные производные олова, поскольку алкильные производные высокотоксичны и оказывают крайне негативное воздействие на человека и окружающую среду. Наиболее безопасными являются кластеры, где алкильные группы заменены легко диссоциирующими неорганическими лигандами (например, галогенид-ионами). В литературе описаны синтетические подходы к неалкильным оксокластерам олова с использованием малотоксичных неорганических прекурсоров [22]. Работы направлены как на разработку методов синтеза металлоорганических соединений и нанокластеров на их основе, так и на оценку их в качестве резистов для ЭЛЛ и ЭУФ-нанолитографии [19,23–26]. На основе катионных оксокластеров олова с различными анионами получены пленки негативных резистов толщиной около 40 nm, чувствительность которых в экспериментах с ЭУФ составляет $34-50\,\mathrm{mJ/cm^2}$. Для получения топологических элементов в виде линий с полушагом 50 nm в зависимости от условий формирования рисунка требуется доза излучения от 34 до $131\,\mathrm{mJ/cm^2}$ [27]. Чувствительность оловосодержащих резистов аналогичной толщины, исследованных в работе [19], лежит в интервале $180-690\,\mathrm{mJ/cm^2}$ и определяется как природой аниона, так и природой заместителя, связанного с атомом олова. В работе [28] проведена оценка эффективности формирования рисунка с помощью неалкильных оловооксокластеров методом ЭЛЛ. Реакционная способность оловооксокластера проявляется при дозе $100\,\mu\mathrm{C/cm^2}$. Четкие линии шириной 50 nm получены при дозе $1000\,\mu\mathrm{C/cm^2}$. Кроме того, в работе показано влияние структурных характеристик кластера (природа лиганда и количество атомов олова в составе) на разрешение и чувствительность резиста.

Анализ литературных данных по синтезу металлоорганических соединений и нанокластеров на их основе, а также их оценки в качестве резистов, пригодных для ЭЛЛ- и ЭУФЛ-нанолитографии, принадлежат только зарубежным авторам. В то же время одной из приоритетных задач России является создание отечественных микроэлектронных чипов, для чего необходимо не только создание собственных приборов ЭЛЛ и ЭУФЛ, но и разработка отечественных резистов, в полной мере удовлетворяющих их требованиям. Поэтому подобные исследования являются особенно актуальными.

Настоящая работа представляет собой первый этап исследований алкильного и неалкильного оловосодержащих кластеров как исходных соединений для получения резистов, а именно определение условий формирования на их основе тонких пленок на подложках монокристаллического кремния и тестирование полученных пленок на чувствительность к воздействию электронного луча и ЭУФ излучения ($\lambda = 13.55\,\mathrm{nm}$). Полученные данные могут послужить основой для дальнейших работ по синтезу и изучению новых типов оловоорганических оксокластеров для использования их в ЭЛЛ и ЭУФЛ.

1. Экспериментальная часть

Оксокластеры

$$Sn_{14}(\mu_3\text{–}O)_{12}(\mu_2\text{–}O)_4(\mu_2\text{–}OH)_4(PZ)_8(HPZ)_4Cl_{12}\ \text{(TOC-21)}$$

и

$$[(C_4H_9Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}[PTSA^-]^2\ \text{(TinS)}$$

получали по методикам, описанным ранее [22,29].

Пленки наносили на поверхность подложки из растворов оксокластеров TOC-21 и TinS методом центрифугирования (spin-counting) в течение 30 s. В качестве подложки использовали пластины монокристаллического кремния марки 1А2КДБ-10 с кристаллической ориентацией (111). Методом АСМ определена шероховатость поверхности подложек до нанесения пленок. Поверхность подложки имела шероховатость $Ra \approx 0.2\,\mathrm{nm}$.

Растворы оксокластеров готовили в этиллактате („Aldrich“) и 2-бутаноне („Реахим“). Концентрацию оксокластеров варьировали в пределах $5-13\,\mathrm{g/l}$. Раствор TOC-21 в этиллактате дополнительно обрабатывали ультразвуком (20 kHz) в течение 20 min. Нерастворимый осадок отфильтровывали через фторопластовый фильтр PTFE с размером пор $0.2\,\mu\mathrm{m}$. Раствор TinS в 2-бутаноне кипятили при 90 °C до полного растворения оксокластера. Для получения пленок нужной толщины скорость вращения центрифуги („Spincoat G3-8“) варьировали от 300 до 3000 rpm.

Для удаления остаточного растворителя сформированные на поверхности подложки пленки подвергали сушке в течение 3 min, 70 °C. Толщину пленок измеряли методом эллипсометрии (эллипсометр МЕТА-900).

Анализ микрорельефа поверхности и значения шероховатости поверхности (R_q) на участке пленки размером $2 \times 2\,\mu\mathrm{m}$ определяли с помощью атомно-силового микроскопа Solver-P47 (Россия).

После экспонирования пленки проявляли смесью изопропанол/вода в соотношении 3/2 в течение 30 s и далее подвергали сушке при 50 °C в течение 2.5 min. СЭМ изображения поверхностей образцов подложек с пленками до и после облучения, а также до и после проявления получали на сканирующем электронном микроскопе Regulus SU8100 (Hitachi, Япония), оснащенном системой энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) XFlash® 6 | 60 (Bruker, Германия). Образцы исследовали без проводящего покрытия. Анализ полученного рельефа проводили при ускоряющем напряжении 1 kV во избежание накопления заряда на образце.

Исследование модификации поверхности облученных экстремальным ультрафиолетом образцов подложек с пленками различной природы осуществляли с помощью оптического микроинтерферометра белого света SuperView W1 (Китай). Поскольку пленка на основе оксокластера прозрачна в видимом диапазоне длин волн, исследования профиля проявленных поверхностей интерференционными методами осуществляли после предварительного покрытия образцов слоем вольфрама (30 nm), нанесенным методом магнетронного напыления. Оценку толщины нанесенного покрытия производили по „свидетелю“ (стандартная кремниевая подложка толщиной 0.5 mm устанавливалась в процессе напыления в непосредственной близости с образцом). Толщина покрытия на свидетеле измерялась методом малоугловой рентгеновской дифракции на дифрактометре PANalytical XPert PRO (Нидерланды). Покрытие непрозрачно для видимого света и в то же время не нарушает поверхности рельефа образца.

Экспонирование образцов подложек с пленками электронным лучом проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Regulus SU8100 (Hitachi, Япония). Для эксперимента были заданы следующие параметры работы микроскопа: ускоряющее напряжение 30 kV, увеличение 250 и 2500 крат, рабочий отрезок 8 mm, ток эмиссии 10 μA, режим электромагнитных линз High (Condencer 1), режим сканирования slow 5.

Экспонирование образцов подложек с пленками экстремальным УФ на длине волны 13.55 nm проводили с помощью стенда на основе лазерно-плазменного источника. Схема экспериментального стенда представлена на рис. 1.

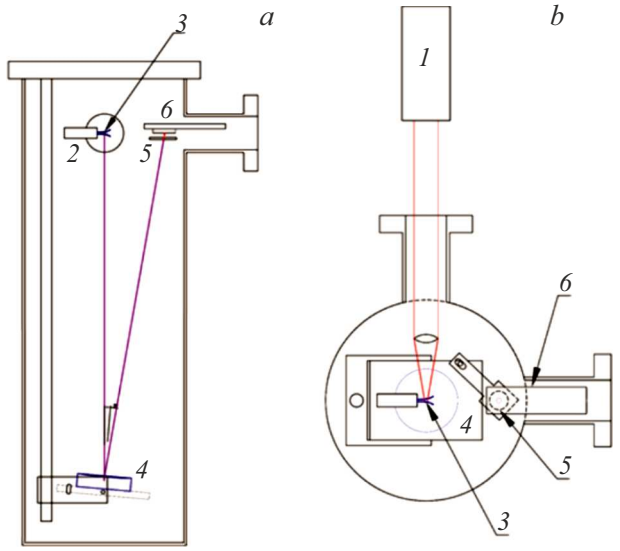

Рис. 1. Схема эксперимента по облучению образцов ЭУФ ($\lambda = 13.55$ nm): *a* — вид сбоку; *b* — вид сверху. *1* — Nd:YAG-лазер, *2* — импульсное газовое сопло, *3* — лазерная искра, *4* — многослойное ЭУФ зеркало, *5* — фильтр ЭУФ излучения, *6* — образец, закрепленный на линейном трансляторе.

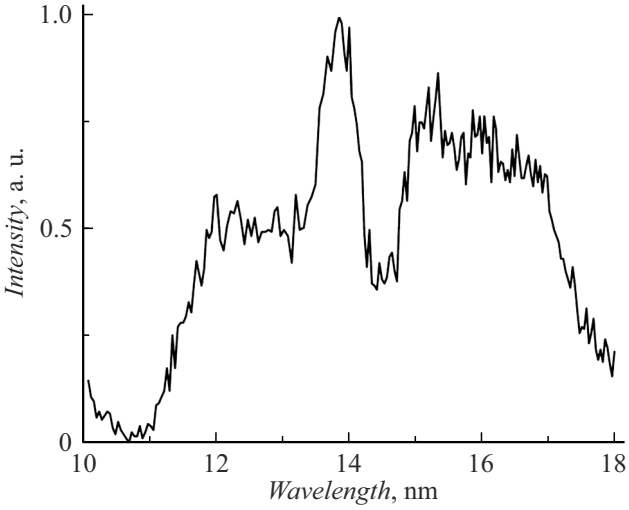

Рис. 2. Спектр излучения лазерно-плазменного источника с газовой мишенью (Ar).

Излучение Nd:YAG-лазера *1* с длиной волны 1064 nm, длительностью импульса 9 ns, энергией в импульсе 0.8 J, частотой следования импульсов 5–10 Hz с помощью короткофокусной линзы фокусировали на струе газа, исходящей из импульсного сопла *2*; частоту следования импульсов лазера синхронизовали с частотой открытия клапана сопла. Импульсное сопло применяли для облегчения откачки газа из вакуумного объема. При взаимодействии лазерного излучения с атомами газа происходит многократная ионизация с последующим рекомбинационным излучением многозарядных ионов из лазерной искры *3*. Для получения излучения с длиной волны 13.55 nm использовали рабочий газ Ar (давление газа на входе в сопло составляло 10 atm) и излучение иона ArVIII. Спектр излучения газовой мишени Ar при возбуждении излучением Nd:YAG-лазера представлен на рис. 2.

Газовая мишень излучает в 4π sr и, как можно видеть, наблюдается достаточно широкий спектр. Для сбора значительной части излученной мощности и выделения требуемой длины волны (13.55 nm) использовали сферическое многослойное (Mo/Si) коллекторное зеркало-монохроматор *4*, установленное под углом 5° к оси падающего излучения. Полоса пропускания зеркала в абсолютных значениях коэффициента отражения представлена на рис. 3. Диаметр зеркала 50 mm, расстояние до источника 320 mm, таким образом, вырезаемый коллектором телесный угол составил $\Omega = 0.02$ sr.

Собранное зеркалом коллектором-монохроматором излучение, проходящее через тонкопленочный абсорбционный фильтр *5*, фокусировали на пластине с исследуемой пленкой *6*, закрепленной на линейном трансляторе. Тонкопленочный абсорбционный бериллиевый фильтр пропускает излучение с рабочей длиной волны и отсекает фоновое видимое и ультрафиолетовое излучение,

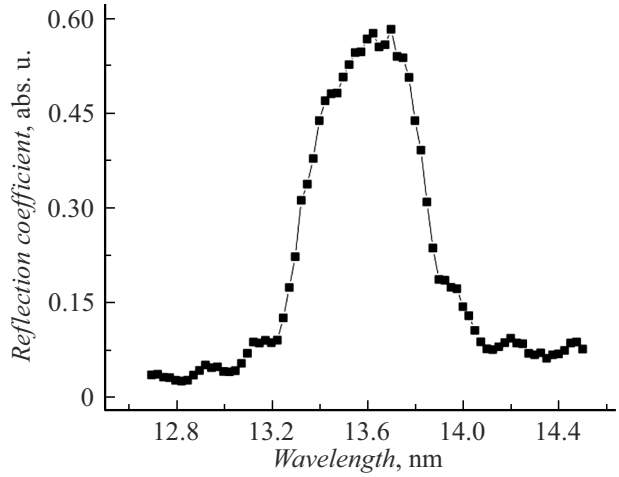

Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента отражения многослойного зеркала коллектора-монохроматора. Многослойная структура Mo/Si с периодом $d = 6.9$ nm и числом периодов $N = 50$.

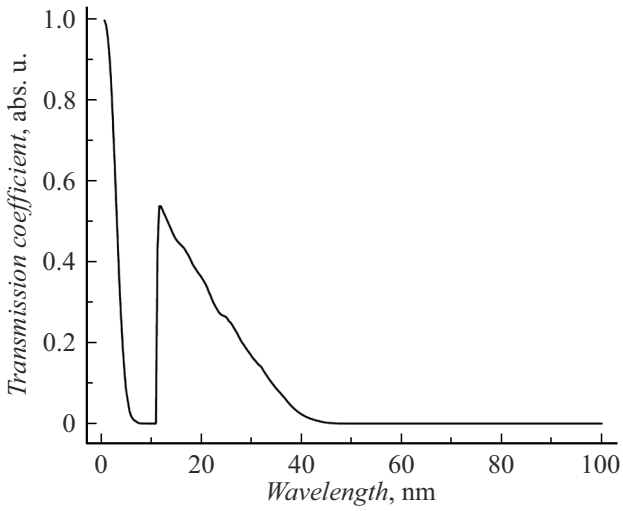

Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента пропускания тонкопленочного абсорбционного фильтра — пленка Be толщиной 500 nm, расчет [30].

содержащееся в спектре излучения лазерной искры. Спектр пропускания фильтра представлен на рис. 4.

Перемещая образец с помощью линейного транслятора, можно за одну откачку вакуумной системы сформировать на пластине с резистом несколько точек с различными поглощенными дозами. Количество точек определяется соотношением размеров пятна ЭУФ излучения на образце и размером самого образца.

Размер пятна фокусировки в данной конфигурации стенда, определенный в работе [31], составлял порядка 0.5×1.0 mm.

Для оценки дозы ЭУФ излучения в пятне в область фокусировки коллектора-монохроматора устанавливали детектор ЭУФ излучения — ФДУК-100УВ (спектральная чувствительность которого измерена в метрологическом центре PTB (Берлин, Германия) [32]) с дополнительным блоком из двух фильтров для подавления паразитной засветки излучением, отраженным от стенок камеры и попадающим в апертуру детектора, записывали сигнал, регистрируемый детектором, и по значению сигнала оценивали мощность излучения.

Детектор работал в токовом режиме, и сигнал на детекторе после зеркала-монохроматора, оптимизированного на длину волны $\lambda = 13.55$ nm, составил $I_{det} = 5.5 \cdot 10^{-5}$ A.

С учетом параметров рентгенооптической схемы, в том числе спектральной чувствительности детектора и коэффициента пропускания фильтра, мощность излучения может быть оценена по формуле $P_{det} = I_{det}/\eta$, где η — чувствительность детектора, составляющая на длине волны $\lambda = 13.55$ nm, $\eta = 0.25$ A/W.

Тогда мощность излучения, приходящая на детектор, есть

$$P_{det} = I_{det}/\eta = 5.5 \cdot 10^{-5}/0.25 = 2.2 \cdot 10^{-4}\,\text{W}.$$

С учетом коэффициентов пропускания пары фильтров ($T_{13.55} = 0.47$) мощность, которая приходит на экспонируемый образец, составляет

$$P_{sample} = P_{det}/(T_{13.55})^2 = 2.2 \cdot 10^{-4}/(0.47 \cdot 0.47) = 1.0 \cdot 10^{-3}\,\text{W}.$$

Для формирования рисунка в образце пленки в качестве маски использовали частично маскирующую поверхность образца сетку с периодом ячейки 0.5 mm и шириной перемычки 0.05 mm. Фотографии держателя образцов с закрепленной на нем сеткой и образцом представлены на рис. 5.

2. Результаты и обсуждение

Оксокластеры TinS и TOC-21 содержат в составе молекул 12 и 14 атомов олова соответственно. Олово относится к группе металлов с высоким атомным номером и имеет высокое значение коэффициента поглощения при взаимодействии с фотонами ЭУФ [18]. Это делает рассматриваемые соединения потенциально перспективными для создания резистивных материалов как для электронно-лучевой, так и для ЭУФ-нанолитографии. За счет введения атомов металла увеличивается стойкость к травлению металлсодержащего резиста по сравнению с полимерными, поэтому предпочтительным является получение тонких пленок на основе полученных соединений (по литературным данным — менее 40–50 nm), что является преимуществом в процессах ЭЛЛ и ЭУФЛ [3,33,34]. Поэтому на первом этапе исследований представлялось необходимым оценить возможность и определить условия получения тонких пленок кластеров на подложках из монокристаллического кремния.

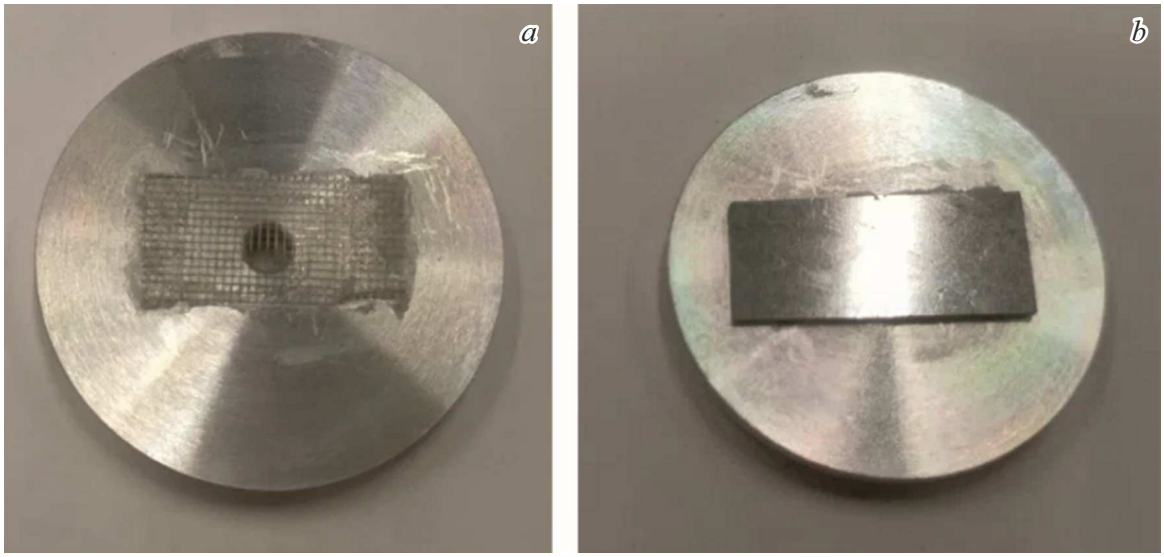

Рис. 5. Фотография держателя образцов: *a* — с закрепленной маскирующей сеткой; *b* — с закрепленным образцом.

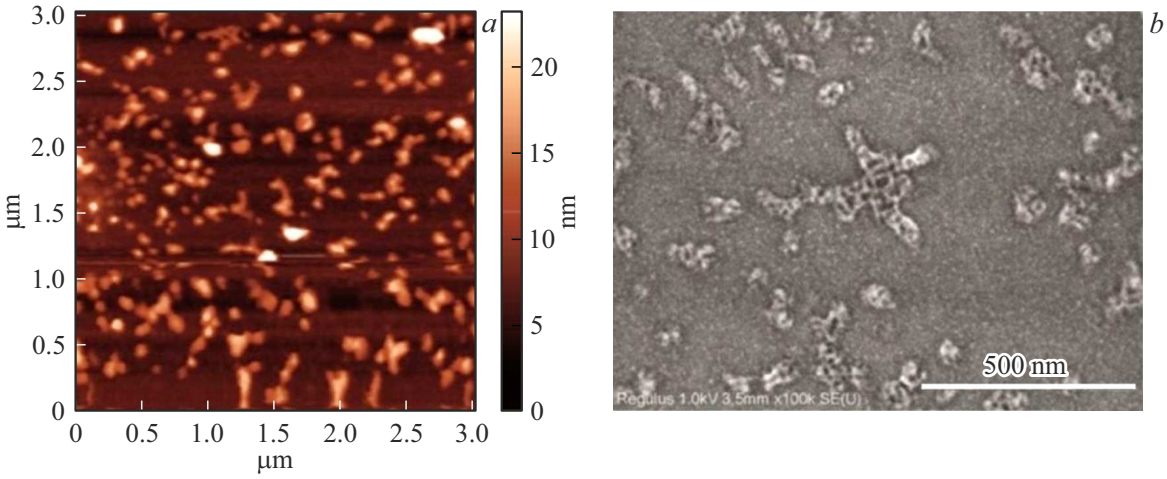

Рис. 6. АСМ- (*a*) и СЭМ- (*b*) изображения поверхности пленки, полученной из раствора ТОС-21 в 2-бутаноне ([ТОС-21] = 13 g/l, 3000 rpm).

Из раствора ТОС-21 в 2-бутаноне на подложке из монокристаллического кремния были сформированы пленки толщиной 60 nm при скорости вращения центрифуги 3000 rpm. Полученные пленки имели неравномерную поверхность, что хорошо видно на АСМ и СЭМ изображениях (рис. 6). На поверхности образцов наблюдались агломераты размером от 50 до 500 nm, образование которых, вероятно, связано с кристаллизацией ТОС-21 на поверхности подложки во время формирования пленки. Шероховатость поверхности пленки на участке размером $2 \times 2\,\mu$m составила более 3 nm. Данные представлены в табл 1.

Замена растворителя 2-бутанона на этиллактат в случае ТОС-21 позволила избежать образования крупных кристаллических агломератов на поверхности подложки и получить пленки с более однородной поверхностью. Толщину пленок задавали изменением скорости вращения центрифуги при нанесении покрытия в интервале от 300 до 2000 rpm (табл. 1). Из приведенных данных видно, что увеличение скорости вращения с 300 до 2000 rpm приводит к уменьшению толщины пленки в 3–4 раза с 40–30 до 10 nm. При этом величина R_q пленок ТОС-21 увеличивается с 0.6 до 3.2 nm.

На рис. 7 и 8 приведены АСМ и СЭМ изображения поверхностей полученных пленок.

Также из раствора TinS в 2-бутаноне были сформированы пленки толщиной 40–50 nm при различной скорости вращения центрифуги (табл. 1). Однородность поверхности пленок значительно ухудшается с уменьшением толщины пленки. Значения шероховатости пленок TinS увеличиваются почти в два раза с 7.5 до 13 nm.

Таблица 1. Влияние природы растворителя и скорости вращения центрифуги на толщину и шероховатость поверхности пленок (R_q), полученных из TOC-21 и TinS

Соединение	Концентрация (растворитель), g/l	Скорость вращения, rpm	d, nm	R_q, nm
TOC-21	13 (2 бутанон)	3000	60	3.3
	7.75 (этиллактат)	300	40^1-30^2	0.6
		500	25	2.3
		1000	15	2.8
		2000	10	3.2
TinS	5.0 (2 бутанон)	500	50	7.5
		1000	45	11.2
		2000	40^3	13

Примечание. [1] — пленка 1, [2] — пленка 2, [3] — пленка 3.

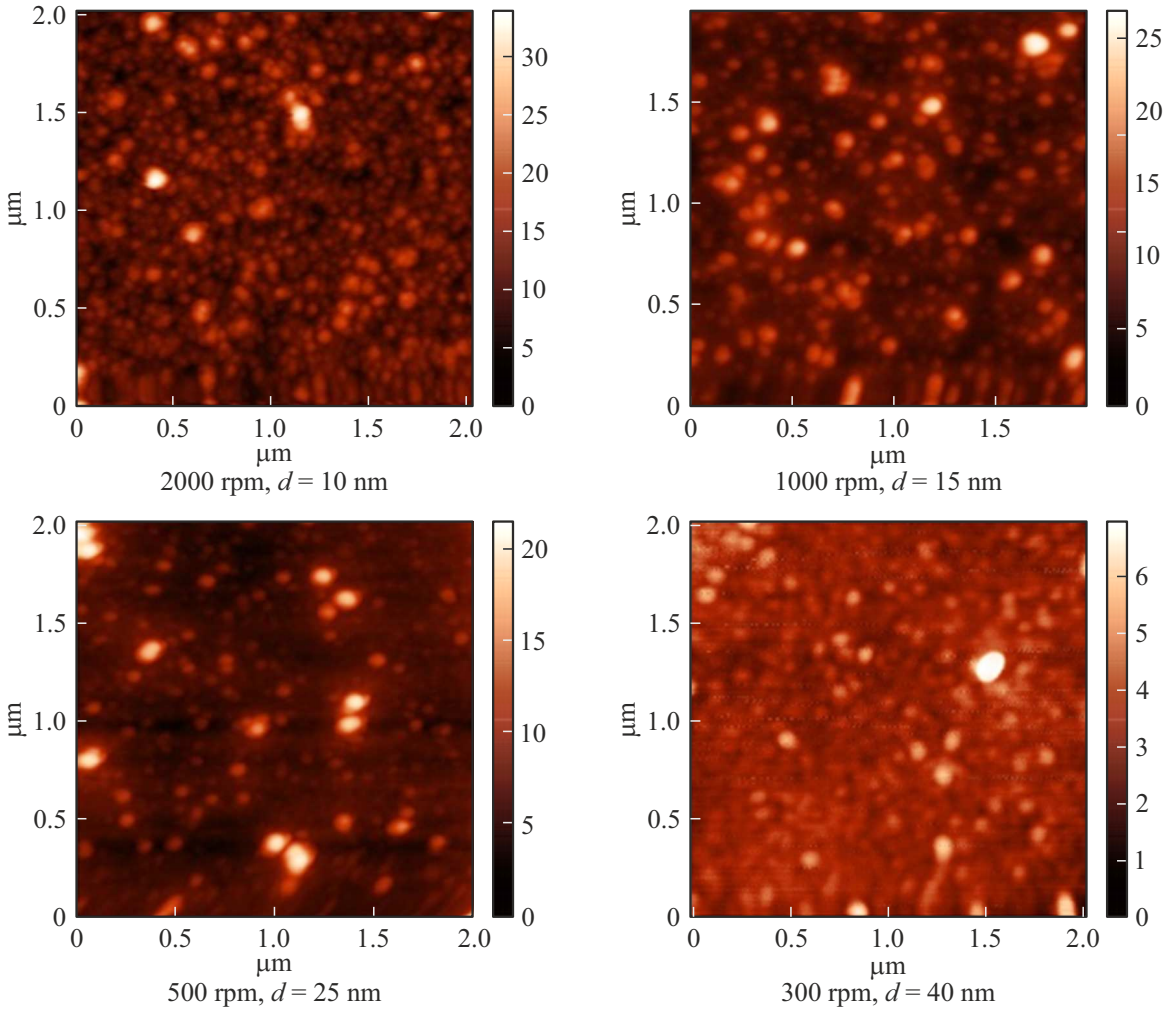

Рис. 7. АСМ-изображения поверхности пленок TOC-21 на подложке, полученных из раствора в этиллактате при различной скорости вращения центрифуги. [TOC-21] = 7.75 g/l.

Таким образом, пленки, сформированные из растворов TinS в 2-бутаноне, имеют значительно бóльшие значения шероховатости поверхности по сравнению с пленками, полученными из растворов TOC-21 в этил-

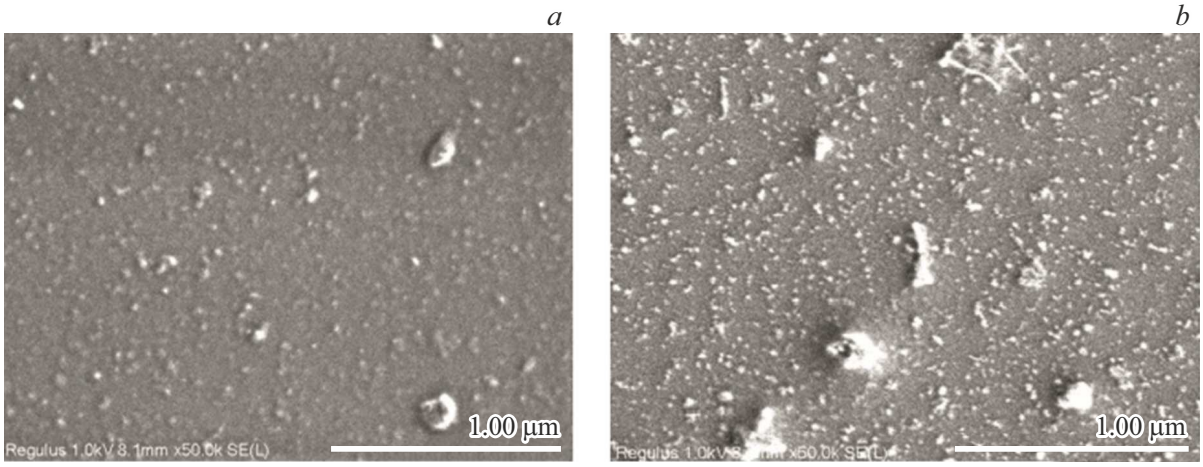

Рис. 8. СЭМ-изображения поверхности пленок TOC-21 на подложке, полученных из раствора в этиллактате при скорости вращения центрифуги: *a* — 300 rpm (40 nm) и *b* — 1000 rpm (16 nm); [TOC-21] = 7.75 g/l. Приближение 50 000 крат.

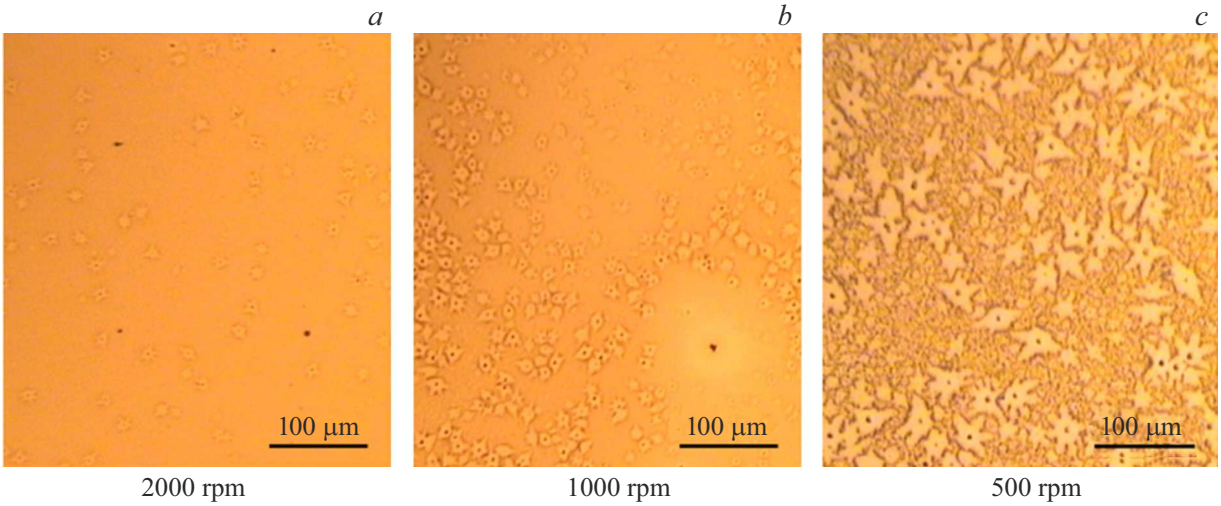

Рис. 9. Микрофотографии пленок TinS на поверхности подложки (растворитель 2-бутанон) при различных скоростях вращения центрифуги. Микроскоп LOMO МСП-1.

лактате. Необходимо отметить, что для определения R_q на поверхности пленки заведомо выбирался участок без выраженных неоднородностей. При анализе же всей поверхности образцов, полученных из TinS, наблюдается следующая картина. На рис. 9 приведены микрофотографии поверхности пленок TinS (скорость вращения центрифуги 500, 1000 и 2000 rpm), полученных с помощью оптического микроскопа. Видно, что при уменьшении скорости вращения от 2000 до 1000 rpm на поверхности пленки появляются звездообразные неоднородности размером десятки микрон. Дальнейшее снижение скорости вращения до 500 rpm приводит к увеличению количества неоднородностей и их существенному укрупнению. Можно полагать, что они представляют собой агломераты микрокристаллов оксокластера TinS. Наличие неоднородностей на поверхности пленки, полученной при 500 rpm, также фиксируется методом АСМ (рис. 10). На АСМ изображении поверхности пленки также наблюдаются отдельные неоднородности размером порядка 10 μm.

Таким образом, пленки на основе TOC-21, нанесенные на подложку из монокристаллического кремния из раствора оксокластера в этиллактате, показывают лучшие морфологические характеристики в рассматриваемых условиях формирования по сравнению с пленками на основе TinS. Оптимальные по толщине и шероховатости пленки образуются при нанесении их на подложку при скорости вращения центрифуги 300–1000 rpm.

Вторым этапом исследований стала оценка чувствительности полученных пленок к электронному и экстремально-ультрафиолетовому облучению с целью их тестирования на возможность использования для дальнейших исследований, направленных на создание резистивных материалов.

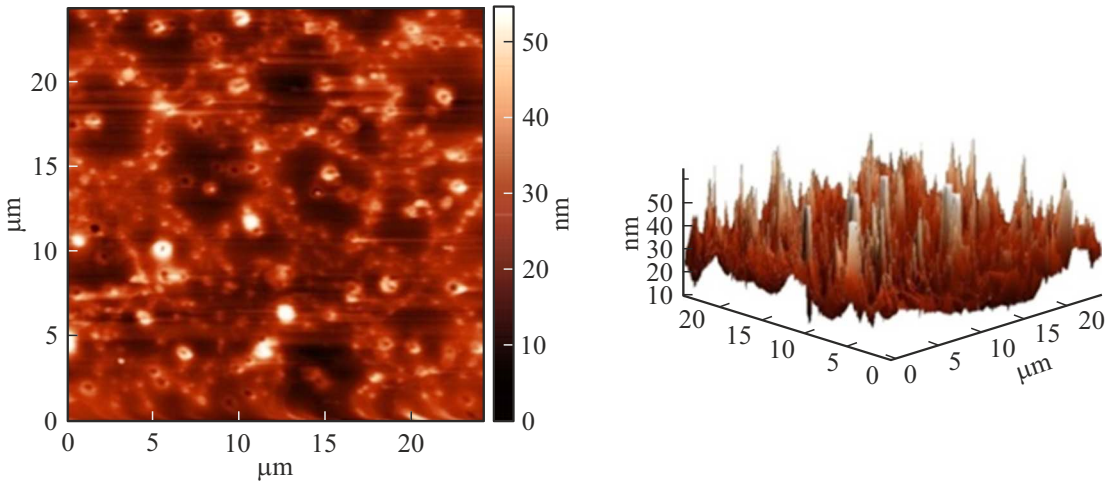

Рис. 10. АСМ-изображения поверхности пленки TinS (растворитель 2-бутанон), нанесенной на подложку при скорости вращения 500 rpm.

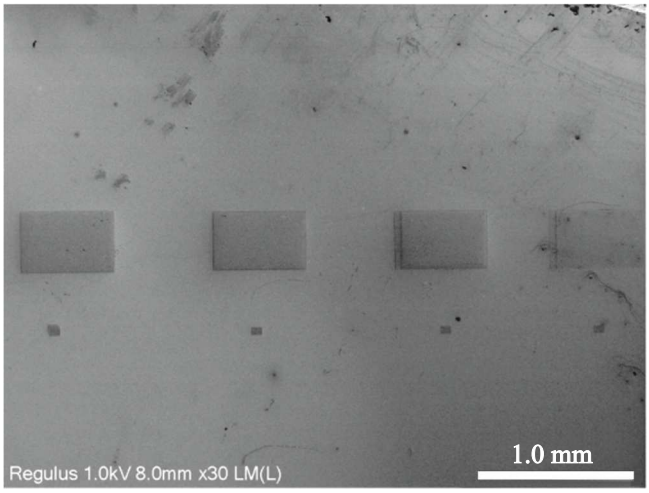

Рис. 11. СЭМ-изображение поверхности подложки с пленкой 1 после воздействия пучка электронов с использованием СЭМ и последующей обработке в проявителе. Время и условия воздействия пучком электронов: верхний ряд (увеличение 250 крат) и нижний ряд (увеличение 2500 крат) слева направо — 60, 30, 15 и 7.5 min.

Воздействие пучком электронов на поверхность подложки с пленкой 1 осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Regulus SU8100 (Hitachi, Япония) (условия эксперимента приведены в экспериментальной части). Времена воздействия пучка электронов (на рис. 11 слева направо) 60, 30, 15 и 7.5 min. Как можно наблюдать (рис. 11), воздействие электронного пучка на пленку 1 с последующим проявлением создает на поверхности подложки хорошо сформированные структуры на засвеченных областях. Энергодисперсионный анализ полученных структур (рис. 12) выявляет наличие сигналов, характерных для олова, кислорода, и кремния. В табл. 2 приведены значения атомного и массового содержания, соответствующие этим элементам, в зависимости от времени экспонирования.

Из табл. 2 следует, что на необлученном участке пленки 1 после проявления сигнал от олова отсутствует. Это свидетельствует о полном удалении пленки 1 с необлученного участка поверхности подложки в ходе проявления. На участке пленки 1, облученном в течение 7.5 min и обработанном в проявителе, наблюдается сигнал олова, массовое содержание 0.27 mass%. Увеличение времени облучения пленки 1 с 7.5 до 30 min приводит к последовательному росту содержания атомов олова в границах облученных участков с 0.27 mass% до 1.68 mass%. Аналогичным образом увеличивается

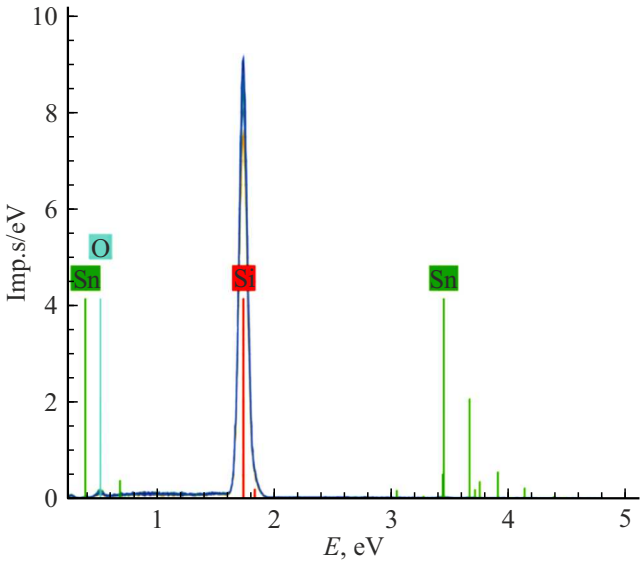

Рис. 12. EDS-спектр структур, полученных на подложке с пленкой 1 после воздействия пучка электронов с использованием СЭМ и обработки в проявителе.

Таблица 2. Атомное и массовое содержание элементов на поверхности структур, полученных на подложке из монокристаллического кремния с пленкой 1, в зависимости от времени экспонирования электронным пучком

Экспозиция, min	Атомное содержание, %			Массовое содержание, %		
	O	Si	Sn	O	Si	Sn
–	1.35	98.65	0.00	0.78	99.22	0.00
7.5	1.71	98.22	0.06	0.98	98.75	0.27
15	3.01	96.76	0.23	1.72	97.30	0.98
30	3.67	95.93	0.40	2.10	96.22	1.68
60	3.43	96.16	0.41	1.96	96.32	1.72

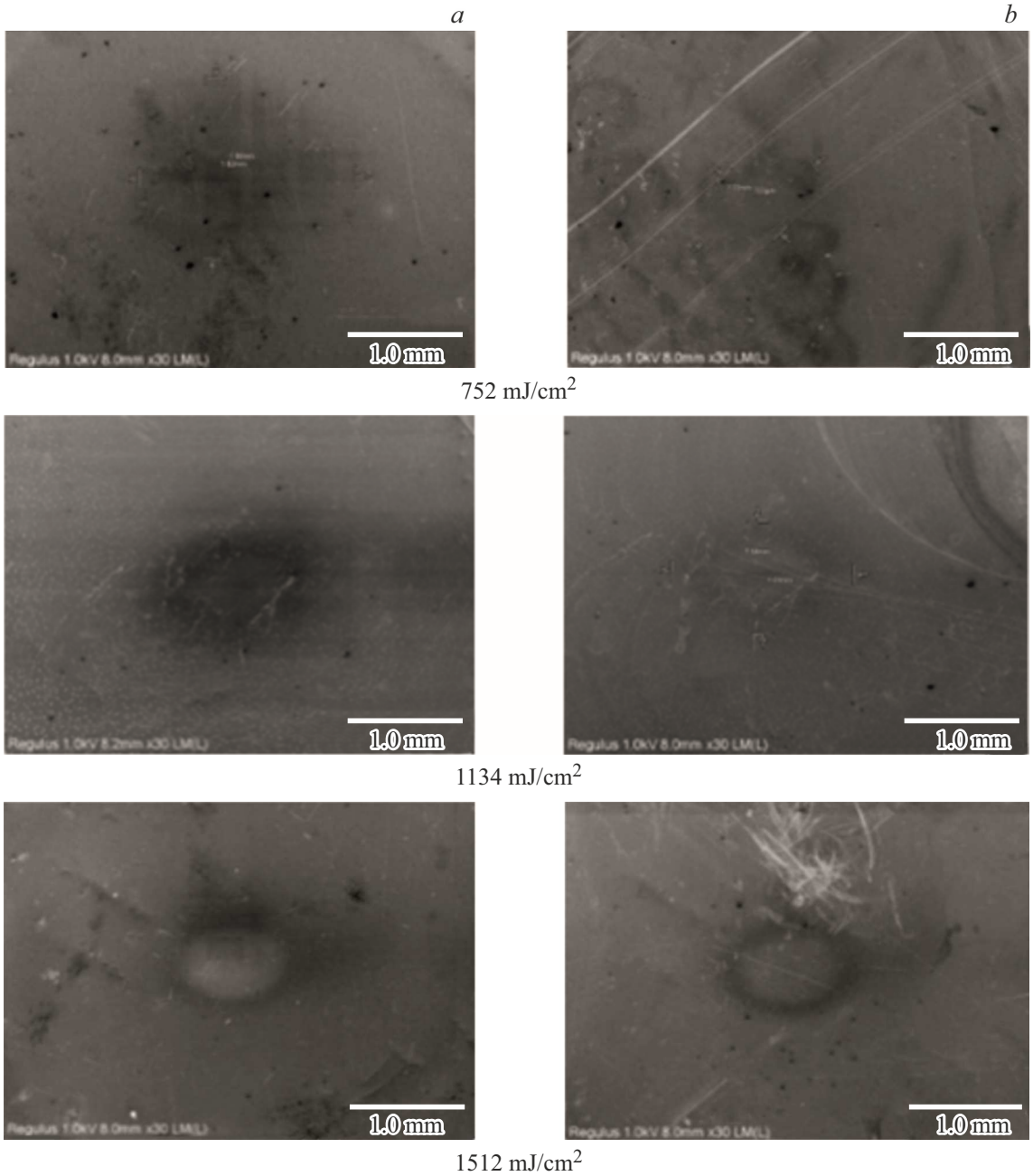

Рис. 13. СЭМ-изображения поверхности подложки с пленкой 2 после облучения ЭУФ с длиной волны $\lambda = 13.55$ nm до (a) и после (b) обработки в проявителе.

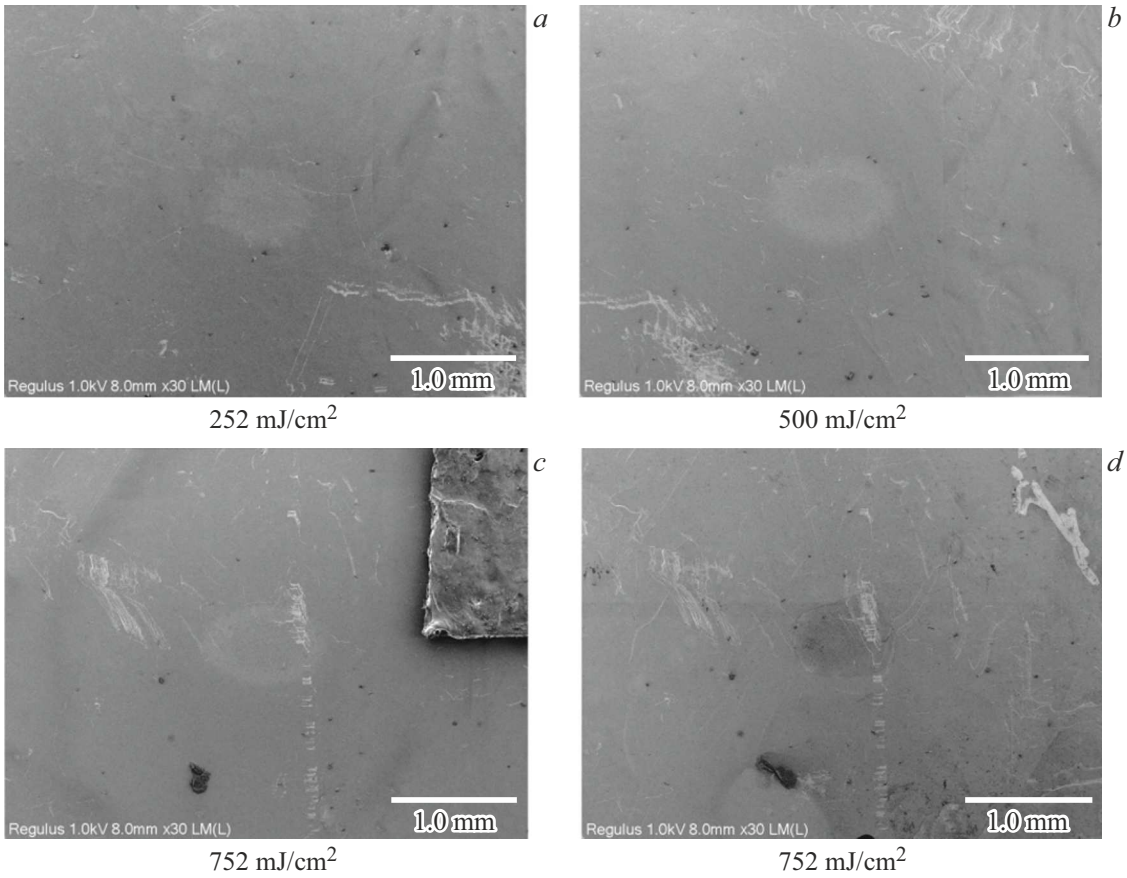

Рис. 14. СЭМ-изображения поверхности подложки с пленкой 3 после облучения ЭУФ $\lambda = 13.55$ nm до $(a-c)$ и после (d) обработки в проявителе.

содержание кислорода. Данный эффект, вероятно, связан с образованием под действием пучка электронов оксида олова. Увеличение времени экспонирования с 30 до 60 min не приводит к заметному образованию дополнительных количеств оксида олова.

Для нахождения условий формирования структур под действием излучения ЭУФ с $\lambda = 13.55$ nm протестированы пленки, полученные на основе TOC-21 (пленка 2, $d = 30$ nm) и TinS (пленка 3, $d = 40$ nm). Экспонирование пленки 2 излучением $\lambda = 13.55$ nm в течение 10, 20, 40, 60, 90 и 120 min показало, что минимальная доза излучения, при которой видны изменения морфологии поверхности облученной области пленки, составляет $D = 752$ mJ/cm^2 (60 min экспонирования). Следует отметить, что зафиксированная область засветки не имеет четко выраженных границ и не обнаруживается после обработки в проявителе. Увеличение времени облучения до 90 и 120 min показало, что экспонированные области имеют более четкие границы. При дозе излучения 1512 mJ/cm^2 края облученной области пленки четко выражены и сохраняют границы после обработки проявителем. До обработки в проявителе размер участка поверхности пленки с измененной морфологией составлял приблизительно $370 \times 560\,\mu$m. После обработки образца в проявителе размер области не изменился. Величины дозы излучения и СЭМ изображения экспонированных областей поверхности пленки до и после обработки в проявителе приведены на рис. 13.

Пленку 3 на основе TinS на подложке экспонировали ЭУФ с $\lambda = 13.55$ nm в тех же условиях в течение 10, 20, 40 и 60 min. Величины доз излучения и СЭМ изображения облученных областей поверхности подложки с пленкой 3 до и после обработки в проявителе приведены на рис. 14. Формирование участка пленки 3 с измененной морфологией наблюдается при экспозиции 20 min (доза излучения 252 mJ/cm^2) (рис. 14, a), однако он (участок) исчезает при обработке в проявителе. Аналогичная картина наблюдается при экспонировании в течение 40 min (доза излучения 500 mJ/cm^2) (рис. 14, b). Сохранение участка пленки с измененной морфологией после проявления регистрируется при экспозиции 60 min (доза излучения 752 mJ/cm^2). При этом размер проявленной структуры на поверхности подложки сохраняет размер участка пленки с измененной морфологией до проявления (рис. 14, c, d).

Таким образом, наиболее чувствительны к ЭУФ с длиной волны $\lambda = 13.55$ nm оказались пленки на основе TinS, однако при одинаковых толщинах пленки на основе

TinS имеют худшие морфологические характеристики поверхности и высокие значения шероховатости по сравнению с пленками на основе TOC-21.

Заключение

В ходе исследования найдены условия получения методом спин-коутинга тонких (толщиной 10–60 nm) пленок оловооксокластерных соединений алкильного (TinS) и неалкильного (TOC-21) типов на поверхности подложки из монокристаллического кремния. Толщина пленок определяется природой оксокластера, растворителя и скоростью вращения подложки. Для TOC-21 получены пленки толщиной 20–40 nm с шероховатостью поверхности менее 1 nm. Для подложки с пленкой на основе TOC-21 показана возможность формирования на поверхности топологического рисунка из оловосодержащего вещества под действием электронного излучения. Также показана чувствительность пленок из TinS и TOC-21 к экстремальному ультрафиолетовому излучению ($\lambda = 13.55$ nm). Оценочное сравнение чувствительности к ЭУФ исследованных образцов и HSQ показывает, что чувствительность пленок на основе оксокластеров TinS и TOC-21 существенно ниже. В то же время уменьшение энергии связи Sn–C в молекуле оксокластера за счет изменения его природы должно увеличивать чувствительность к электронному и ЭУФ излучению материала на основе такого оксокластера. Таким образом, полученные данные позволяют говорить о перспективности дальнейших исследований по синтезу новых оловоорганических оксокластеров и исследованию возможности создания на их основе тонкопленочных негативных резистов для ЭЭЛ и ЭУФЛ.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН с использованием оборудования Аналитического центра Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН и оборудования ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] N. Mojarad, J. Gobrecht, Y.Ekinci. Scientific Reports, **5**, 9235 (2015). DOI: 10.1038/srep09235

[2] R. Fallica, J.K. Stowers, A. Grenville, An. Frommhold, A.P.G. Robinson, Ya. Ekinci. J. Micro/Nanolith., MEMS MOEMS, **15** (3), 033506 (2016). DOI: 10.1117/1.JMM.15.3.033506

[3] T. Manouras, P. Argitis. Nanomaterials, **10**, 15932 (2020). DOI: 10.3390/nano10081593

[4] Dow Corning XR-1541 E-Beam Resist Product Information.

[5] H. Namatsu, T. Yamaguchi, M. Nagase, K. Yamazaki, K. Kurihara. Microelectron Eng., **41–42**, 331 (1998). DOI: 10.1016/S0167-9317(98)00076-8

[6] H. Namatsu, Y. Takahashi, K. Yamazaki, T. Yamaguchi, M. Nagase, K. Kurihara, J. Vac. Sci. Technol., **16** (B), 69 (1998). DOI: 10.1116/1.589837

[7] A.E. Grigorescu, M.C. van der Krogt, C.W. Hagen, P. Kruit. J. Vacuum Sci. Technol. B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement and Phenomena, **25** (6), 1998 (2007). DOI: 10.1116/1.2794316

[8] H. Duan, H. Hu, H.K. Hui, Z. Shen, J.K.W. Yang. Nanotechnology, **24** (18), 185301 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/18/185301

[9] A.E. Grigorescu, C.W. Hagen. Nanotechnology, **20**, 292001 (2009). DOI: 10.1088/0957-4484/20/29/292001

[10] V. Sidorkin, A. Grigorescu, H. Salemink, E. Drift. Microelectronic Engineering, **86**, 749 (2009). DOI: 10.1016/j.mee.2008.12.071

[11] А.А. Татаринцев, А.В. Шишлянников, К.В. Руденко, А.Е. Рогожин, А.Е. Иешкин. Микроэлектроника, **49** (3), 163 (2020). DOI: 10.31857/S0544126920030060

[12] G.M. Schmid, L.E. Carpenter, J.A. Liddle. J. Vac. Sci. Technol., **22** (6), 3497 (2004). DOI: 10.1116/1.1825014

[13] M. Haffner, A. Haug, A. Heeren, M. Fleischer, H. Peisert, T. Chaasse, D.P. Kern. J. Vac. Sci. Technol., **25** (6), 2045 (2007). DOI: 10.1116/1.2794324

[14] S. Choi, N. Jin, V. Kumar, M. Shannon, I. Adesida. J. Vac. Sci. Technol., **25** (6), 2085 (2007). DOI: 10.1116/1.2794315

[15] А.В. Мяконьких, А.В. Шишлянников, А.А. Татаринцев, В.О. Кузьменко, К.В. Руденко, Е.С. Горнев. Микроэлектроника, **50** (5), 333 (2021). DOI: 10.31857/S0544126921050045

[16] А.В. Мяконьких, Н.А. Орликовский, А.Е. Рогожин, А.А. Татаринцев, К.В. Руденко. Микроэлектроника, **3**, 179 (2018). DOI: 10.7868/S0544126918030018

[17] I. Junarsa, M.P. Stoykovich, P.F. Nealey, Y. Ma, F. Cerrina. J. Vac. Sci. Technol., **23** (1), 138 (2005). DOI: 10.1116/1.1849213

[18] Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.cxro.lbl.gov

[19] B. Cardineau, R. Del Re, M. Marnell, H. Al-Mashat, M. Vockenhuber, Y. Ekinci, C. Sarma, D.A. Freedman, R.L. Brainard. Microelectronic Engineering, **127**, 44 (2014). DOI: 10.1016/j.mee.2014.04.024

[20] C. Eychenne-Baron, F. Ribot, C. Sanchez. J. Organometallic Chem., **567**, 137 (1998). DOI: 10.1016/S0022-328X(98)00676-7

[21] J. Haitjema, L. Wu, A. Giuliani, L. Nahon, S. Castellanos, A.M. Brouwer. Phys. Chem. Chem. Phys., **23**, 20909 (2021). DOI: 10.1039/d1cp03148a

[22] D. Wang, Zh.-N. Chen, Q.-R. Ding, Ch.-Ch. Feng, S.-T. Wang, W. Zhuang, L. Zhang. CCS Chem., **2**, 2607 (2020). DOI: 10.31635/ccschem.020.202000546

[23] G. Lim, K. Lee, S. Choi, H.J. Yoon. Coordination Chem. Rev., **493**, 215307 (2023). DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215307

[24] I. Bespalov, Y. Zhang, J. Haitjema, R.M. Tromp, S. Jan van der Molen, A.M. Brouwer, J. Jobst, S. Castellanos. ACS Appl. Mater. Interfaces, **12**, 9881 (2020). DOI: 10.1021/acsami.9b19004

[25] N. Thakur, L.-T. Tseng, M. Vockenhuber, Ya. Ekinci, S. Castellanos. J. Article Open Access Open Access J. of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 18 (4), 43504 (2019). DOI: 10.1117/1.JMM.18.4.043504
[26] L. Wu, J. Liu, M. Vockenhuber, Y. Ekinci, S. Castellanos. Eur. J. Inorg. Chem., **2019** (38), 4136 (2019). DOI: 10.1002/ejic.201900745
[27] J. Haitjema, Y. Zhang, M. Vockenhuber, D. Kazazis, Y. Ekinci, A.M. Brouwer. J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS, **16**, 1 (2017). DOI: 10.1117/1.JMM.16.3.033510
[28] D. Wang, X. Yi, L. Zhang. Sci. China Chem., **65**, 114 (2022). DOI: 0.1007/s11426-021-1092-2
[29] F. Wu, B.J. Harper, D.A. Marsh, S. Saha, T. Diulus, J.M. Amador, D.A. Keszler, G.S. Herman, B.L.S. Maddux, S.L. Harper. Environ Toxicol Chem., **38**, 2651 (2019). DOI: 10.1002/etc.4580
[30] Электронный ресурс. Режим доступа: https://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html
[31] А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, А.Н. Нечай, А.А. Перекалов, А.Е. Пестов, Д.Г. Реунов, Н.И. Чхало. ЖТФ, **94** (8), 1323 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58560.142-24
[32] П.Н. Аруев, М.М. Барышева, Б.Я. Бер, Н.В. Забродская, В.В. Забродский, А.Я. Лопатин, А.Е. Пестов, М.В. Петренко, В.Н. Полковников, Н.Н. Салащенко, В.Л. Суханов, Н.И. Чхало. Квантовая электроника, **42** (10), 943 (2012). [P.N. Aruev, M.M. Barysheva, B.Ya. Ber, N.V. Zabrodskaya, V.V. Zabrodskii, A.Ya. Lopatin, A.E. Pestov, M.V. Petrenko, V.N. Polkovnikov, N.N. Salashchenko, V.L. Sukhanov, N.I. Chkhalo. Quant. Electron, **42**, 943 (2012). DOI: 10.1070/QE2012v042n10ABEH014901]
[33] A. Grenville, J. Anderson, B. Clark, P. De Schepper, J. Edson, M. Greer, K. Jiang, M. Kocsis, S. Meyers, J. Stowers, A. Telecky, D. De Simone, G. Vandenberghe. In: Proceedings of SPIE — The International Society for Optical Engineering, **9425**, 94250S (2015). DOI: 10.1117/12.2086006
[34] D.De Simone, Y. Vesters, G. Vandenberghe. Advanced Opt. Technol., **6** (3–4), 163 (2017). DOI: 10.1515/aot-2017-0021