

Эффект фототравления в тонких слоях халькогенидных стеклообразных полупроводников

© В.А. Данько[¶], И.З. Индутный, В.И. Минько, П.Е. Шепелявый, О.В. Березнева, О.С. Литвин

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 18 августа 2011 г. Принята к печати 12 сентября 2011 г.)

Обнаружен эффект фотостимулированного повышения растворимости отожженных пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников в селективных травителях на основе аминов. Установлено, что скорость травления повышается при увеличении интенсивности облучения, а ее спектральная зависимость коррелирует с поглощением в пленке в области края межзонных переходов. Показано, что новый фотостимулированный эффект позволяет реализовать фотолитографический процесс (в том числе процесс интерференционной фотолитографии) на слоях халькогенидных стеклообразных полупроводников, отожженных при температуре, близкой к температуре размягчения халькогенидного стекла, путем одновременного экспонирования и селективного травления таких слоев. Обсуждается возможный механизм фототравления халькогенидных стеклообразных полупроводников.

1. Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), или халькогенидные стекла в другой терминологии, привлекают внимание многих исследователей благодаря многообразным фотостимулированным изменениям их структуры и, как следствие, физико-химических свойств (оптических характеристик, проводимости, растворимости в селективных травителях и даже механических характеристик). Эти изменения служат основой практических применений ХСП в качестве неорганического фоторезиста [1–4], сред для оптической и электрической записи информации [5–7] и для других применений [8,9]. Фотостимулированные изменения в осажденных в вакууме с помощью термического испарения пленках ХСП имеют две компоненты: реверсивную и нереверсивную [5,6]. Использование халькогенидных пленок в качестве фоторезиста связано именно с нереверсивным изменением их растворимости. В термически осажденных в вакууме пленках ХСП даже стехиометрического состава наблюдается значительное содержание „неправильных“ гомополярных связей, присутствуют также поры и пустоты. В результате освещения или отжига происходит полимеризация молекулярных групп в основную матрицу халькогенидного стекла, количество гомополярных связей и пустот уменьшается, что и приводит к изменению физико-химических свойств пленок ХСП, в частности их растворимости. Достаточно высокая селективность травления в этом процессе наблюдается лишь в халькогенидных пленках на основе мышьяка составов As–S, As–Se и As–S–Se, а, например, пленки на основе халькогенидов германия мало чувствительны и для их использования в качестве фоторезиста необходимо нанесение дополнительного слоя серебра, что значительно усложняет технологический процесс. Кроме того, нечувствительными являются также отожженные пленки ХСП, в которых

уже состоялась термостимулированная полимеризация дефектной структуры, а также пленки, нанесенные нетермическим способом (лазерным или магнетронным распылением в вакууме, осаждением из растворов).

Большинство исследований фотостимулированных эффектов в ХСП проведено на свежесоздаваемых, отожженных и экспонированных при освещении в определенных условиях пленках, при этом исследуются метастабильные изменения, которые происходят в структуре и физико-химических свойствах пленки в результате фотоэкспонирования. Однако, как показали исследования, выполненные в процессе экспонирования [10,11], в пленках ХСП наблюдаются также переходные фотостимулированные изменения структуры, которые существуют лишь во время экспонирования и быстро релаксируют после выключения освещения. В данной работе впервые показано, что такие переходные изменения структуры сопровождаются также и изменением растворимости халькогенида в селективном травителе, причем обычные травители негативного действия [12] растворяют освещаемые места пленки халькогенида, т.е. действуют в данном процессе как позитивные. Этот новый фотостимулированный эффект позволяет реализовать фотолитографический процесс (в том числе процесс интерференционной фотолитографии [13]) путем одновременного экспонирования и селективного травления слоев халькогенидов, отожженных при температурах, близких к температуре размягчения халькогенидного стекла данного состава.

2. Эксперимент

Образцы для исследований готовились путем последовательного термического испарения в вакууме при остаточном давлении $2 \cdot 10^{-3}$ Па с осаждением на подложки адгезивного слоя Si толщиной 40 нм и слоев ХСП толщинами от 300 нм до 3 мкм. В качестве подложек

[¶] E-mail: danko-va@ukr.net

использовались полированные стеклянные и кремниевые (ориентация {111}) пластины. Контроль толщин во время нанесения пленок осуществлялся с помощью кварцевого измерителя толщины (КИТ-1), после осаждения — микроинтерферометром МИИ-4. Осажденные пленки отжигали на протяжении 0.5–2 ч при температурах от $T_g - 5^\circ\text{C}$ до $T_g - 15^\circ\text{C}$, где T_g — температура размягчения данного халькогенида.

Исследования скоростей травления экспонируемых и контрольных пленок ХСП проводились с помощью высокочувствительного метода кварцевого осциллятора [14] в кварцевой кювете, заполненной селективным травителем на основе безводного раствора органической щелочи. Экспонирование в процессе травления осуществлялось в интегральном излучении ртутной лампы ДРШ-250. Для исследования спектральной зависимости эффекта фототравления пленок ХСП с помощью фильтров выделялись спектральные линии излучения этой же лампы.

Запись интерференционных структур на отожженных пленках ХСП осуществлялась путем их экспонирования под интерференционной картиной [13], сформированной излучением гелий-кадмиевого лазера (длина волны $\lambda = 440$ нм). Для определения формы профиля рельефных элементов и их размеров использовался микроскоп атомных сил (АСМ) Dimension 3000 Scanning Probe Microscope фирмы Digital Instruments. Исследование дифракционных свойств образцов проводилось путем измерения спектральной зависимости дифракционной эффективности $\eta(\lambda)$ образцов, которые предварительно покрывались отражающим слоем Al толщиной 100 нм. Значение η определялось как отношение интенсивности дифрагированного излучения к интенсивности падающего. Спектральные измерения проводились для первого порядка дифракции в интервале 400–900 нм для двух направлений поляризации падающего света при значении угла между падающим и дифрагированным пучками $\sim 8^\circ$.

3. Результаты и их обсуждения

В данной работе проведены исследования процессов фототравления пленок ХСП целого ряда составов: $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{20}\text{Se}_{40}$, $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ и $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$. В дальнейшем в качестве примера приводятся результаты для пленок $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$. На рис. 1 представлены кинетические кривые $d(t)$ травления в селективном травителе на основе аминов слоев $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$, начальная толщина которых составляла $d_0 = 300$ нм (d — толщина соответствующего слоя после травления, t — время травления). Как можно видеть из рис. 1, выбранный безводный травитель характеризуется высокой селективностью для отожженного слоя $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ (величина селективности, т.е. отношение скоростей растворения слоев при освещении и без освещения, достигает 35). В традиционной литографии на ХСП, где используются

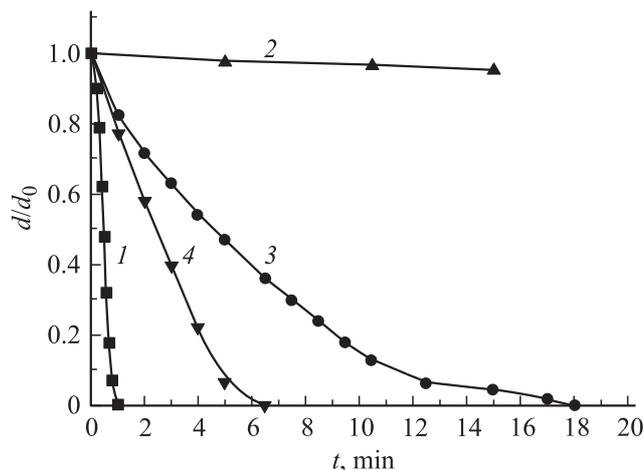


Рис. 1. Кинетические кривые травления слоев $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ в селективном травителе на основе аминов. Образцы: 1 — свежесозаженный, не экспонированный (контрольный); 2 — отожженный, не экспонированный; 3, 4 — отожженные, экспонируемые в процессе травления под излучением с плотностью мощности $p = 8.8$ (3) и 54.4 мВт/см² (4).

термически осажденные и не отожженные слои ХСП, не экспонированные участки фоторезиста в травителе на основе аминов [12] растворяются быстрее, чем экспонированные, т.е. наблюдается негативная селективность. В случае фототравления, где используются те же, но отожженные слои ХСП, значительно быстрее растворяются слои ХСП, которые освещаются в процессе травления (кривые 3 и 4 по сравнению с кривой 2 на рис. 1), т.е. наблюдается позитивная селективность того же травителя. С увеличением интенсивности излучения p скорость растворения растет нелинейно — 6-кратное увеличение p позволяло уменьшить время полного растворения пленки $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ только в 3 раза (рис. 1).

На аналогичных отожженных образцах были проведены контрольные эксперименты — образцы последовательно фотоэкспонировались при тех же экспозициях ($H = pt$), потом травились в том же травителе. Скорость травления была близкой к таковой для не экспонированных на свету образцов (рис. 1, кривая 2). Таким образом, данный травитель эффективно действует на отожженную пленку ХСП лишь при воздействии излучением.

Выделив с помощью фильтров из интегрального излучения лампы ДРШ-250 линии с длинами волн 365, 405, 436, 546 и 579 нм и учитывая результаты, полученные выше, мы определили зависимость скорости фототравления от спектрального состава излучения.

На рис. 2 представлена спектральная зависимость эффективности фототравления, которая определяется как величина, обратная экспозиции $H_{0.5}$, при которой растворяется половина толщины пленки. На этом же рисунке приведена спектральная зависимость показателя поглощения k пленки $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ [15]. В области края

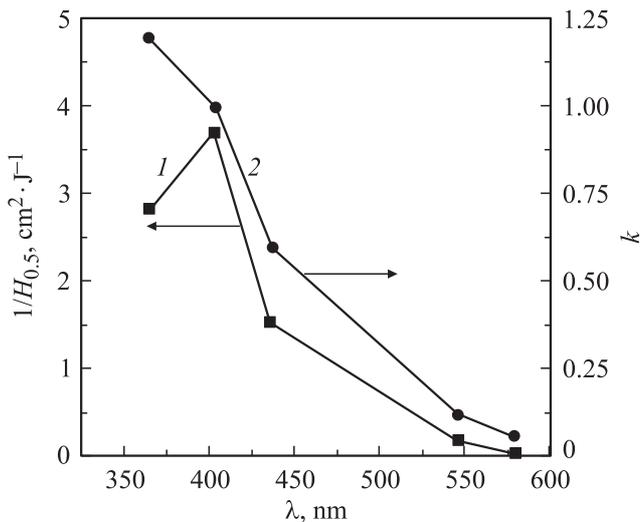


Рис. 2. Спектральная зависимость эффективности фототравления $1/H_{0,5}$ (1) и показателя поглощения k (2) пленки $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ [15].

поглощения можно отметить достаточно хорошую корреляцию поглощения и скорости фототравления, однако в коротковолновой области наблюдается различный ход этих зависимостей.

Аналогичные результаты с определенной количественной детализацией были получены на всех исследуемых пленках ХСП.

Механизм селективного растворения пленок ХСП изучался многими авторами [16–18]. Для безводных травителей на основе аминов наиболее детальные исследования выполнены в работе [16]. Авторы считают, что разрыв полимерной сетки свеженапыленной пленки халькогенида происходит по гомополярным (дефектным) связям с помощью двухстадийного процесса: сначала реагируют связи халькогена, а на второй стадии — структурные единицы с атомами мышьяка. Такая реакция более быстрая, чем взаимодействие этого же травителя с бездефектным стехиометрическим стеклом, которое включает в основном гетерополярные связи. Поэтому уменьшение фотоэкспонированием или отжигом свеженапыленной пленки ХСП количества гомополярных связей приводит к существенному замедлению скорости ее растворения (кривые 1 и 2 на рис. 1).

Какова же причина возобновления быстрого растворения отожженной пленки в процессе ее освещения, т.е. появления эффекта фототравления? Можно допустить, что при достаточной интенсивности излучения, когда в пленке генерируется значительная концентрация фотовозбужденных носителей, структура пленки несколько изменяется. Об этом свидетельствует и явление фотостимулированной текучести (фотопластичности) в пленках бинарных халькогенидов и селена, которое изучалось многими исследователями [19–21]. Это явление характеризуется уменьшением вязкости и увеличением текучести пленок ХСП, которые подвер-

гаются воздействию света достаточной интенсивности, и наблюдается лишь в процессе фотоэкспонирования ХСП. Предложено несколько микроскопических механизмов фотопластичности [21,22]. Фрицше [22] связывает фотопластичность со стимулируемой светом генерацией пар переменной валентности и рекомбинационно-стимулируемым смещением атомов. Другие авторы [21] на основе результатов EXAFS-исследований в процессе освещения халькогенида предлагают механизм, который включает фотостимулированную перестройку ковалентных связей. Фотостимулированное размягчение аморфного селена эти авторы связывают с разрывом межцепочечных связей. Для бинарных и тройных халькогенидов, кроме координационных дефектов, возможно также образование в процессе освещения и гомополярных связей, увеличение концентрации которых, согласно [16], приведет к увеличению скорости растворения в травителях на основе аминов.

Заметное количество сформированных в процессе освещения дефектов должно сохраниться в пленке и после выключения освещения (реверсивные фотоструктурные изменения). Однако, как указано выше, в фотоэкспонированных пленках ХСП не наблюдалось существенного повышения скорости растворения по сравнению с не экспонированными. Это указывает на то, что реакция растворения ХСП, скорее всего, стимулируется как раз процессами переключения связей (bond switching) во время их фотоэкспонирования.

4. Применение эффекта фототравления в литографии

Полученные результаты предоставляют возможность использования фототравления ХСП для формирования литографических масок или интерференционных рельефных структур. Для полного растворения пленки ХСП толщиной 100 нм при воздействии коротковолновым излучением (365–436 нм) необходима экспозиция $0.3\text{--}0.6 \text{ Дж/см}^2$, т.е. чувствительность ХСП в данном процессе сравнима с чувствительностью пленок ХСП в традиционном их использовании в качестве фоторезиста. В то же время фототравление ХСП имеет ряд преимуществ. Оно реализуется на отожженных слоях халькогенидов, которые характеризуются значительно меньшей дефектностью по сравнению с термически осажденными и не отожженными пленками. Это позволяет получать более качественные литографические маски или периодические рельефно-фазовые структуры. При одновременном световом экспонировании и травлении достаточную светочувствительность проявляют также и халькогениды на основе германия. Это позволит использовать такие более экологически приемлемые соединения в качестве фоторезиста. Процессы травления и светового экспонирования в данном способе совмещены, что уменьшает количество технологических операций в фотолитографическом процессе. При фототравлении

для нанесения пленок халькогенида можно использовать также и более технологичные по сравнению с термическими методы получения тонких пленок: электронно-лучевое испарение, лазерное или высокочастотное магнетронное распыление, нанесение вещества из растворов. После отжига при температуре, близкой к температуре размягчения, свойства всех пленок халькогенидов независимо от способа нанесения приближаются к свойствам халькогенидного стекла соответствующего состава.

На рис. 3, *a* приведено АСМ-изображение дифракционной решетки, сформированной на пленке $As_{40}S_{30}Se_{30}$ методом фототравления с использованием того же безводного травителя. Пространственная частота штрихов записанной решетки — 1200 мм^{-1} , глубина рельефа — 75 нм . Форма профиля штрихов сформированной решетки (рис. 3, *b*) близка к синусоиде. Время записи решетки 20 мин, размеры $30 \times 30\text{ мм}$ при мощности лазера 25 мВт . Во время экспонирования поглощаемым излучением гелий-кадмиевого лазера, которое вызывает фототравление, осуществлялся контроль *in situ* дифракционной эффективности формирующейся решетки с помощью нефотоактивного излучения гелий-неонового лазера (длина волны $\lambda = 632\text{ нм}$).

Фотостимулируемое растворение халькогенидов происходит лишь в освещенных местах, что позволяет

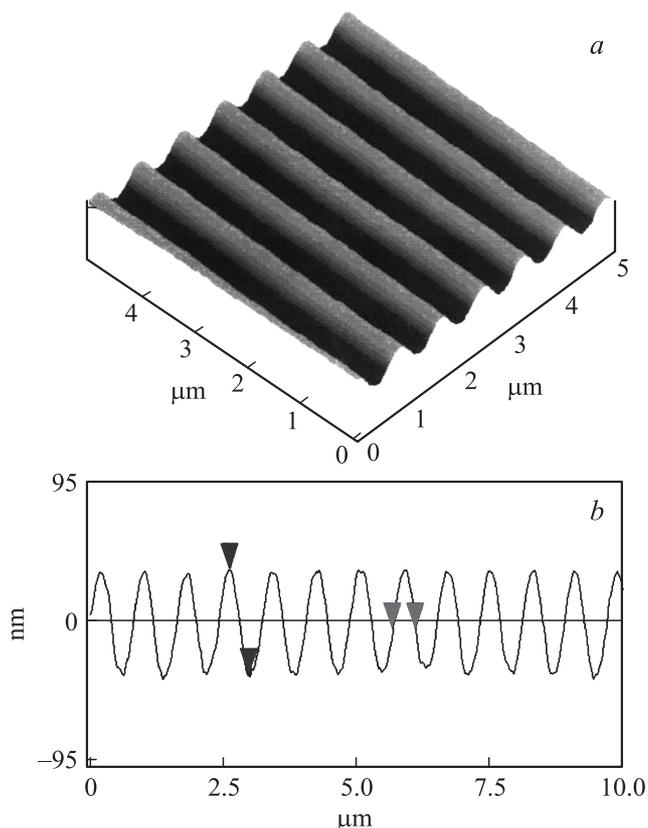


Рис. 3. АСМ-изображение дифракционной решетки, записанной в слое $As_{40}S_{30}Se_{30}$ методом фототравления (*a*) и профиль ее штрихов (*b*).

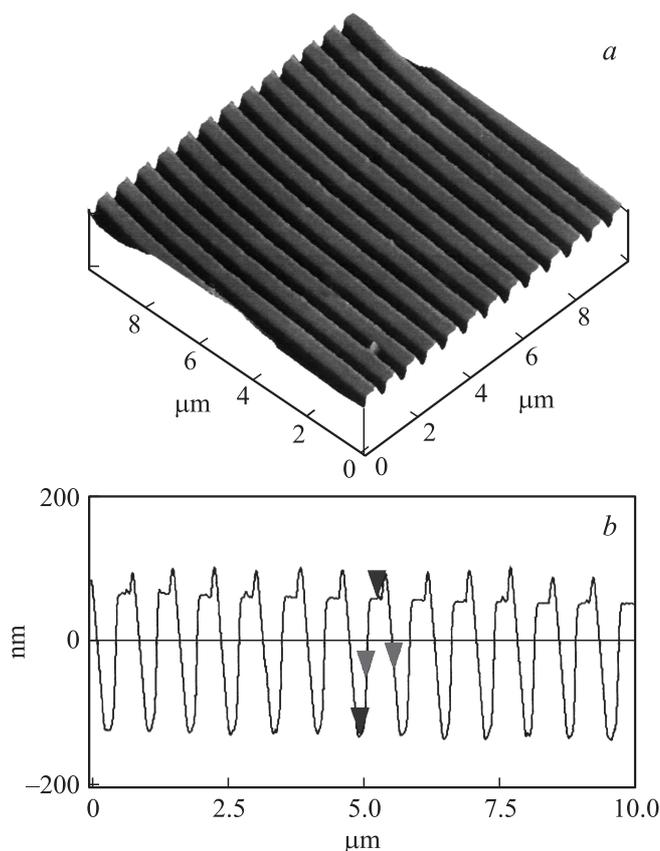


Рис. 4. АСМ-изображение дифракционной решетки, сформированной в слое $As_{40}S_{30}Se_{30}$ фототравлением через Au-маску и профиль ее штрихов (*b*).

получать маски и структуры с глубоким рельефом благодаря отсутствию бокового изотропного подтравливания, которое имеет место в традиционной литографической технологии с использованием жидкостного травления, т.е. данное жидкостное фототравление является аналогом более затратного сухого анизотропного травления в традиционной технологии. Чтобы реализовать эту возможность на поверхности отожженного слоя $As_{40}S_{30}Se_{30}$, с помощью интерференционной литографии [13] была сформирована маска в виде полосок золота с пространственной частотой 1300 мм^{-1} . Потом через эту маску было осуществлено фотостимулированное травление слоя ХСП.

На рис. 4 приведено АСМ-изображение полученной дифракционной структуры, сформированной на пленке $As_{40}S_{30}Se_{30}$ методом фототравления через металлическую маску. Структура имеет вид дифракционной решетки с глубиной рельефа, которая достигает 0.22 мкм , а форма профиля штриха является трапециевидной, достаточно близкой к прямоугольной. Наблюдается значительная глубина модуляции рельефа (~ 0.3), а также гладкая поверхность штрихов.

Как показали измерения, сформированная дифракционная структура имеет соответствующие свойства голо-

графической дифракционной решетки: большая глубина модуляции и несинусоидальный профиль штрихов, которые обуславливают высокие (до 60%) значения дифракционной эффективности (образец покрывался отражающим слоем А1) в видимой и ближней инфракрасной области спектра.

5. Заключение

Проведены первые исследования эффекта фотостимулированного растворения отожженных пленок ХСП. Показано, что травители негативного действия на основе аминов растворяют освещенные места пленки халькогенида, т.е. действуют как позитивные травители. Скорость фотостимулированного растворения растет с увеличением интенсивности освещения, а спектральная зависимость коррелирует со спектром поглощения ХСП в области края межзонных переходов. Обосновывается предположение, что реакция фотостимулированного растворения ХСП определяется процессами переключения связей между атомами ХСП во время воздействия фотоактивным излучением.

Впервые проведена запись рельефно-фазовых голограммных решеток с использованием эффекта фототравления на слоях ХСП, проведены исследования их характеристик.

Список литературы

- [1] Y. Mizushima, A. Yoshikawa. In: *Amorphous Semiconductor Technology and Devices*, ed. by Y. Hamakawa (Tokyo, OHM and Amsterdam, 1982) p. 277.
- [2] G.H. Bernstein, W.P. Liu, Y.N. Khawaja, M.N. Kozicki, D.K. Ferry. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6** (6) 2298 (1988).
- [3] K. Saito, Y. Utsugi, A. Yoshikawa. *J. Appl. Phys.*, **63** (2), 565 (1988).
- [4] Sean H. Wong, M. Thiel, P. Brodersen, D. Fenske, G.A. Ozin, M. Wegener, G. von Freymann. *Chem. Mater.*, **19** (17), 4213 (2007).
- [5] M. Wuttig, N. Yamada. *Nature Mater.*, **6**, 824 (2007).
- [6] И.З. Индутный, М.Т. Костышин, О.П. Касярум, В.И. Минько, Е.В. Михайловская, П.Ф. Романенко. *Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник* (Киев, Науч. мысль, 1992).
- [7] *Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors*, ed. by A.V. Kolobov (Wiley, N.Y., 2003).
- [8] K. Richardson, L. Petit, N. Carlie, B. Zdyrko, I. Luzinov, J. Hu, A. Agarwal, L. Kimerling, T. Anderson, M. Richardson. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, **19** (1), 75 (2010).
- [9] M.-L. Anne, J. Keirsse, V. Nazabal, K. Hyodo, S. Inoue, C. Boussard-Pledel, H. Lhermite, J.I. Carrier, K. Yanakata, O. Loreal, J. Le Person, F. Colas, C. Compere, B. Bureau. *Sensors*, **9**, 7398 (2009).
- [10] A.V. Kolobov, K. Tanaka. *ФТП*, **32** (8), 899 (1998).
- [11] A. Ganjoo, H. Jain, S. Khalid. *J. Non-Cryst. Sol.*, **354**, 2673 (2008).
- [12] I.Z. Indutnyi, A.V. Stronski, P.E. Schepeljavi, S.A. Kostioukevitch, P.F. Romanenko, I.I. Robur. *Opt. Eng.*, **34** (4), 1030 (1995).
- [13] В.А. Данько, И.З. Индутный, В.И. Минько, П.Е. Шепелявый. *Автометрия*, **46** (5), 103 (2010).
- [14] *Пленочная микроэлектроника*, под ред. Л. Холленда (М., Мир, 1968).
- [15] А.И. Стецун. Автореф. канд. дис. (Киев, Ин-т физики полупроводников НАН Украины, 1994).
- [16] С.А. Зенкин, С.Б. Мамедов, Г.Д. Михайлов, Е.Ю. Туркина, И.Ю. Юсупов. *Физика и химия стекла*, **23** (1), 560 (1997).
- [17] G.C. Chern, I. Lauks. *J. Appl. Phys.*, **54**, 4596 (1983).
- [18] J. Orava, T. Wagner, M. Krbal, T. Kohoutek, Mil. Vlcek, P. Klapetek, M. Frumar. *J. Non-Cryst. Sol.*, **354**, 533 (2008).
- [19] M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy, O.M. Dyachyn'ska. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 11908 (2010).
- [20] K. Tanaka, N. Kawakami, A. Odajima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, pt. 1, **20**, 1874 (1981).
- [21] A.V. Kolobov, K. Tanaka. In: *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, ed. by H.S. Nalwa (Academic, San Diego, 2001) v. 5, chap. 2.
- [22] H. Fritzsche. *Sol. St. Commun.*, **99** (3), 153 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Photo-induced etching of thin films of chalcogenide glasses

V.A. Dan'ko, I.Z. Indutnyi, V.I. Min'ko, P.E. Shepeliaviy, O.V. Bereznyova, O.S. Lytvyn

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine

Abstract The photo-induced enhancement in solubility of annealed films of chalcogenide glasses (ChG) in amine-based selective etchants has been found. With increasing of irradiation intensity the rate of the film etching rises, and its spectral dependence correlates with absorbance of chalcogenide glass films in the spectral range near absorption edge. The new photo-induced effect allows realize a photolithography (including the process of interference photolithography) on the chalcogenide glass layers, annealed near the glass-transition temperature, by the simultaneous irradiation and selective etching of such layers. The possible mechanism of photo-induced etching of chalcogenide glass films is discussed.