

ФОТОРЕЗИСТИВНІ ШАРИ НА ОСНОВІ СТЕКОЛ СИСТЕМИ As-S

І.І. Туряниця, В.В. Цигика

Інженерно-технічний факультет, Ужгородський національний університет
вул. Університетська 14, Ужгород 88000, Україна
E-mail:depitf@univ.uzhgorod.ua

Приведено результати досліджень можливості застосування аморфних плівок системи As_xS_{1-x} , де $30 \leq x \leq 43$ As-S в якості фоторезистивних шарів. На основі вивчення залежностей швидкості розчинення, селективності, якості поверхні від складу, експозиції, рецептури і температури розчинника показано перспективність використання в якості ефективного травника морфоліну з активуючими добавками. Даний фоторезист характеризується високою селективністю, чіткими границями травлення та хорошою якістю поверхні.

Вивченню фотоіндукованих змін плівок халькогенідних стекол (ХС), які можуть бути використані в якості високороздільного резиста, та їх селективного розчинення присвячена велика кількість робіт як у минулі роки, так і в даний час [1-8]. Проте, якість обробленої травниками поверхні, селективність процесу залишаються недостатніми для їх практичного застосування. Непрямим підтвердженням цього є, наприклад широка номенклатура пропонованих травників, жоден з яких не забезпечує комплексу вимог, необхідних для належної обробки фоторезистивних матеріалів.

В даній публікації узагальнено результати роботи авторів по вивченню селективного травлення аморфних плівок, одержаних із стекол системи As-S. Склоподібні сплави As-S синтезували із елементарних компонентів. Для одержання шарів застосовували метод термічного випаровування у вакуумі із квазізамкненого танталового випаровувача, в який завантажували подрібнене халькогенідне скло. Діапазон температур випаровувача змінювався в межах 350-400°C. Конденсацію здійснювали на непідігріті підкладки із силікатного скла. Опромінення шарів проводили як лазерним випромінюванням ($\lambda=0,48$ мкм), так і світлом лампи ДРШ-250.

Для травлення шарів застосовують луги, буферні розчини солей Na_2CO_3 , Na_3PO_4 [3, 7], розчинники органічного ряду [1-6]. В ряді робіт для збільшення селективності пропонується застосування поверхнево-активних речовин (ПАР), зокрема піропіну, ауретіну та ін., або фотосенсибілізація шарів сріблом [1, 3, 5].

В якості травників нами використовувались сполуки амінного ряду, зокрема морфолін, та їх розчини з активуючими добавками, що покращують селективність і якість травлення. Кінетику травлення контролювали за відстанню між інтерференційними максимумами та їх амплітудами, які реєструються при зміні пропускання зондуєчого пучка He-Ne лазера, що падає нормально на зразок.

Всі досліджувані шари системи As-S проявляли негативний характер фото-запису і травлення (тобто швидкість розчинення неопроміненої ділянки v_n більше швидкості розчинення опроміненої ділянки v_o). Як показали дослідження, характеристики травлення плівок (швидкість, селективність $\gamma=v_n/v_o$, якість поверхні) в значній мірі залежать від складу, старіння, експозиції опромінення, температури відпалу, температури і рецептури травника.

На рис. 1 приведена кінетика травлення плівки As_2S_3 товщиною $d \approx 1$ мкм в морфоліні з активуючими добавками. Видно, що швидкість розчинення плівок в

чистому морфоліні (крива б)) починаючи з деякого моменту часу зменшується, а в деяких випадках взагалі припиняється. При цьому погіршується також оптична якість травленої поверхні. Аналізуючи отримані експериментальні результати, а також літературні дані, наприклад [1, 7, 8], можна припустити, що механізм розчинення плівок системи $As-S$ в розчинниках амінного ряду описується двома конкуруючими реакціями електрофільного заміщення атомами азоту і кисню (в якості донорів) з одного боку, і атомами миш'яку (акцептора) з іншого боку. В результаті подібних процесів на поверхні плівки імовірно утворення продуктів реакції, які погіршують її оптичну якість, блокують подальшу взаємодію розчинника з поверхнею халькогенідного резистивного шару.

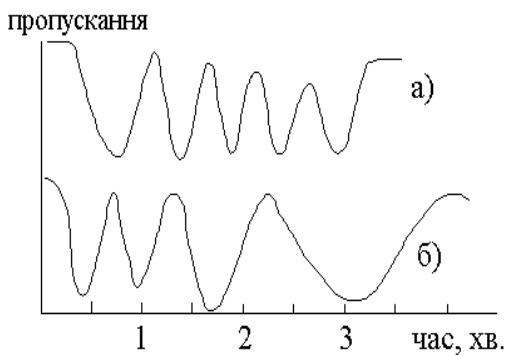


Рис. 1. Кінетика травлення фоторезистивних шарів As_2S_3 : а) – морфолін з активуючими добавками; б) – без добавок.

Одним із можливих шляхів подолання цього недоліку є добавка до морфоліну активуючих домішок певних концентрацій. Вони ефективно і швидко розчиняють продукти реакції, які виникають під час травлення плівки, що дозволяє отримувати якісні поверхні, не знижуючи при цьому роздільної здатності і селективності процесу (рис. 1, крива а)).

Відповідні вимірювання виявляють суттєву залежність швидкості v розчинення плівки від температури як для експонованої, так і для неекспонованої ділянок. На основі отриманих даних були побудовані залежності $\ln V = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ резистивних шарів As_2S_3 для різних

значень експозиції E . За методикою [8], визначили енергію активації ε_A процесу розчинення і побудували її залежність від експозиції (рис. 2). На цьому ж графіку приведена залежність контрасту запису

$K = \frac{T_0}{T}$ (T_0, T – пропускання шару до і після експозиції) від дози опромінення.

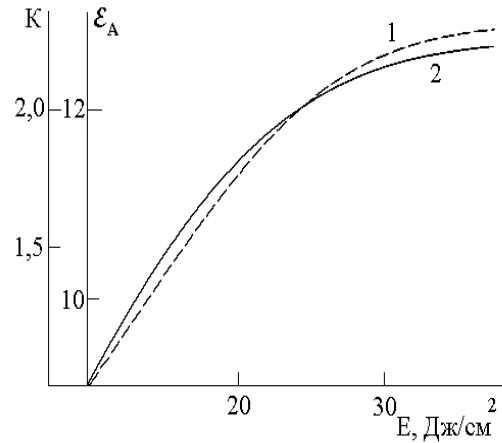


Рис. 2. Залежність енергії активації розчинення ε_A (1) і контрасту запису K (2) плівки As_2S_3 від експозиції.

Як і очікувалось, має місце кореляція залежностей ε_A і K від експозиції: в обох випадках спостерігається лінійна ділянка для $0 < E \leq 30$ Дж/см², далі криві залежностей виходять на насичення. Даний факт підтверджує прямий зв'язок змін оптичних (контраст запису) і фізико-хімічних (енергія активації розчинення) властивостей з фотоструктурними змінами в плівках ХС.

Як відомо, щойно виготовлені плівки $As-S$ представляють собою полімеризовану суміш As_4S_4 і S_2 молекул (ланцюгів), хаотично упакованих і орієнтованих [1, 3]. Це сприяє утворенню в ній великої кількості дефектних станів, зокрема, з порушенням нормальної координації атомів і утворенням «неправильних» зв'язків типу $As-As$ і $S-S$. При опроміненні такого шару відбувається розрив і перемикання зв'язків в молекулах As_4S_4 і $S-S$ в ланцюгах сірки, що приводить до часткової полімеризації молекулярних груп в сітку піраміди $AsS_{3/2}$. В рамках даного підходу, перехід з одної аморфної фази в іншу повинен привести до

збільшення середньої енергії зв'язку, зменшення швидкості розчинення V (рис. 3) і збільшення ε_A при зростанні експозиції і, як наслідок, збільшення селективності травлення γ (рис. 3, вставка).

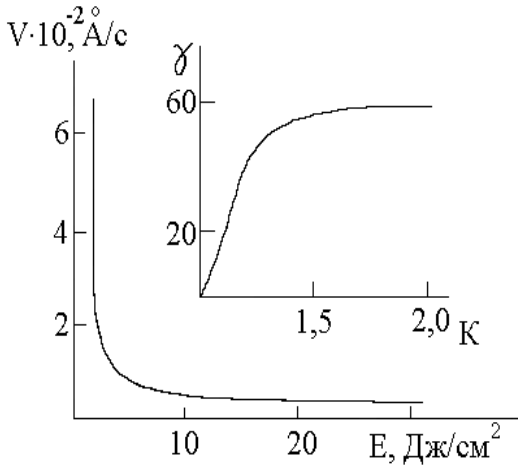


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення плівки As_2S_3 від експозиції; на вставці - залежність селективності γ від контрасту запису K для As_2S_3 .

Відпал плівок приводить до різкого зменшення як швидкості розчинення V , так і селективності процесу γ . Порогове значення температури відпалу, при якій

мають місце суттєві зміни V і γ , складає $\approx 0,3-0,4$ від температури розм'якшення T_g [8]. Але відпал при жодних умовах (варіації температури і часу) не приводить до зникнення або спотворення інтерференційних максимумів, які спостерігаються на кривих кінетики травлення.

Таким чином, застосування в якості травника морфоліну з активуючими добавками дає змогу використовувати плівки As_xS_{1-x} , де $30 \leq x \leq 43$, в якості фоторезисту. Даний фоторезист не критичний до обробки, забезпечує чіткі границі травлення. Оптимальна експозиція складає 3-10 Дж/см². Швидкість розчинення неопромінених ділянок змінюється в межах $10^2 \div 10^3$ Å/с, селективність γ – не менше 60 при контрасті запису $K=1,5$ (рис. 3). Запис голограм на плівках As_2S_3 з просторовою частотою $\nu=10^3$ мм⁻¹ і наступним їх травленням у вищезгаданих розчинах приводить до появи на поверхні якісного періодичного рельєфу і збільшення дифракційної ефективності в декілька раз.

Література

- Mamedov S. On the macromolecular mechanism of dissolution of As_2S_3 films in organic solutions / S. Mamedov // Thin Solid Films. - 1993. - V. 226. - P. 215-218.
- Boyarskiy D. Influence of light on dissolution processes in chalcogenide glassy semiconductors / D. Boyarskiy // Acta Phys. Pol. – 1998 - V. A93, supplement- P. S – 29.
- Костюкевич С.А. Формирование дифракционных оптических элементов с использованием неорганической лазерной литографии / С.А. Костюкевич, П.Е. Шепелявий, С.В. Свечников, Н.Л. Москаленко, В.М. Томчук, А.А. Контюх, А.В. Волков, Н.Л. Казанский, Г.Ф. Костюк // Реєстрація, зберігання і обробка даних. - 2002. - Т.4, №3. - С. 17-24.
- Мінько В.І. Зміна експозиційних характеристик халькогенідних фоторезистів під час зберігання / В.І. Мінько, П.Є. Шепелявий, П.Ф. Романенко, О.С. Литвин, І.З. Індутний // Фізика і хімія твердого тіла. - 2004. - Т.5 №3. - С. 589-593.
- Orava J. Selective dissolution of $Ag_x(As_{0,33}S_{0,67-y}Se_y)_{100-x}$ chalcogenide thin films / J. Orava, T. Wagner, M. Krbal, T. Kohoutek, Mil. Vlcek, P.Klapetek, M. Frumar // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2008. - V.354. - P. 533-539.
- Mory T. Dynamics of photodarkening in amorphous As_2Se_3 films: In situ simultaneous measurement of optical transmittance and photocurrent / T. Mory, N. Hosokawa, K. Shimakawa // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2008. - V.354. - P. 2683-2686.
- Mamedov S.B. Dissolution kinetics of glassy and crystalline As_2S_3 in aqueous sodium sulfide and hydroxide / S.B. Mamedov, M.D. Mikhailov // Journal of

- Non-Crystalline Solids. - 1997. - V.221. - P. 181 – 186.
8. Туряница И.И. Неорганический фоторезист на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников //

Полупроводниковые материалы и устройства на их основе для оптоэлектроники / И.И. Туряница, К.И. Пинзеник, Н.П. Фролова - Киев: УМК ВО,1991. - С. 69-74.

PHOTORESIST LAYERS BASED ON AS-S GLASSES

I.I. Turianytsia, V.V. Tsigika

Uzhhorod National University
14 Universitetska str., Uzhhorod, 88000 Ukraine
E-mail: depitf@univ.uzhgorod.ua

The selective etching procedure was studied for evaluation of the possibility of the application As_xS_{1-x} , ($30 \leq x \leq 43$) films as a photoresist. Dependences of the dissolution rates, the selectivity and quality of the film surface both during and after etching procedure on the film compound and composition of solution, and its temperature were investigated. It is found that morpholine with activated admixture is the perspective and effective etching solution. Investigated layers of the photoresist have high selectivity, precise boundary, and good quality of the surface. It is concluded, that these layers are suitable for the fabrication of different diffractive optical elements (gratings, lenses, etc.).

ФОТОРЕЗИСТИВНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ AS-S

И.И. Туряница, В.В. Цигика

Инженерно-технический факультет, Ужгородский национальный университет
ул. Университетская, 14, Ужгород 88000, Украина
E-mail: depitf@univ.uzhgorod.ua

Приведены результаты исследований возможности применения аморфных пленок системы As_xS_{1-x} , где $30 \leq x \leq 43$ в качестве фоторезистивных слоев. На основании изучения зависимостей скорости растворения, селективности, качества поверхности от состава, экспозиции, рецептуры и температуры растворителя показана перспективность использования в качестве эффективного травителя морфолина с активирующими добавками. Данный фоторезист характеризуется высокой селективностью и четкими границами травления.