УДК 535.421; 621.793/794

І.В. Бабійчук, В.А. Данько, І.З. Індутний, М.В. Луканюк, В.І. Минько, П.Є. Шепелявий

ФОТОСТИМУЛЬОВАНІ РЕВЕРСИВНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ПЛІВКАХ Ge-Se ЯК ОСНОВА РЕЗИСТИВНОГО ПРОЦЕСУ

Досліджено закономірності резистивного процесу на відпалених шарах стекол розрізу Ge-Se та вивчено можливості створення за його допомогою складних рельєфно-фазових структур чи літографічних масок. Показано, що даний резистивний процес безпосередньо пов'язаний із реверсивними фотоструктурними змінами, які спостерігаються в даних стеклах, що, в свою чергу, дозволяє стирати повторним відпалом інформацію, записану фотоекспонуванням цих плівок, а також повторювати цикли відпал-експонування без значних змін характеристик отримуваних структур.

Ключові слова: фотостимульовані реверсивні зміни, фоторезист, рельєфно-фазові структури.

1. ВСТУП

Фотостимульовані процеси у халькогенідних склоподібних напівпровідниках (ХСН) до цього часу залишаються цікавим об'єктом як з точки зору їх практичного застосування, так і з наукової точки зору [1]. Як відомо, дані процеси в цих матеріалах мають як реверсивну, так і нереверсивну компоненти, які відрізняються не лише своїми проявами, а й фізичною природою. Практичне застосування ХСН як фоторезисту базується саме на нереверсивній компоненті, яка спостерігається у свіжоосаджених за допомогою термічного випаровування у вакуумі шарах ХСН на основі миш'яку і яка пов'язана, в першу чергу, із «заліковуванням» пор та пустот, що виникають при термічному осадженні [2, 3]. Свіжоосаджені плівки на основі германію є менш чутливими, і для їх використання як резисту необхідне нанесення додаткового шару срібла, що значно ускладнює технологічний процес [4].

У плівках ХСН, які відпалені при температурах близьких до T_g (температура розм'якшення даного халькогеніду), нереверсивні зміни відсутні, натомість спостерігаються перехідні фотостимульовані структурні зміни, які існують тільки під час опромінення світлом з довжиною хвилі, що відповідає міжзонному поглинанню даного матеріалу, і швидко релаксують після вимкнення світла, та малі реверсивні зміни, що можуть бути ліквідовані відпалом при T_g. Реверсивні перетворення характеризуються зміною деяких фізичних властивостей скла, зокрема, зсувом краю власного поглинання зазвичай у довгохвильову область спектра.

Наші дослідження показали, що як реверсивні, так і перехідні структурні зміни супроводжуються також зміною розчинності плівок у селективному протравлювачі, який, на відміну від нереверсивного процесу, розчинює експоновані ділянки, тобто діє як позитивний протравлювач [5]. 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.

У нашій роботі представлено результати досліджень фоторезистивного процесу на основі реверсивних перетворень у відпалених плівках складів Ge-Se та продемонстровано можливість використання селективного травлення для вивчення реверсивних фотостимульованих змін у даних матеріалах.

© І. В. Бабійчук, В.А. Данько, І.З. Індутний, М.В. Луканюк, В.І. Минько, П.Є. Шепелявий, 2014

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Зразки для досліджень виготовляли методом термічного осадження у вакуумі 2×10^{-3} Па адгезивного шару Cr товщиною 30 нм та халькогенідного шару $GeSe_3$ чи $GeSe_2$ товщиною 200 нм на скляні підкладки. Під час осадження товщину та швидкість контролювали каліброваним кварцовим вимірювачем товщини (КИТ-1), а потім вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МИИ-4. Після чого свіжоосаджені плівки відпалювали при температурі близькій до T_g.

Вимірювання швидкості травлення експонованих та контрольних (осаджених на калібровані кварцові резонатори) плівок ХСН проводили за допомогою високочутливого методу кварцового осцилятора [6] з використанням селективних травильних розчинів на основі амінів. Експонування зразків здійснювали лазерним випромінюванням (ЛГН-503, λ = 476,5 нм). Зміну товщини плівок у процесі травлення контролювали за зміною резонансної частоти кварцового осцилятора.

Для аналізу складу та структури плівок ХСН та впливу на них технологічних обробок використовували спектроскопію комбінаційного розсіювання світла (КРС). Спектри КРС реєстрували при кімнатній температурі на спектрометрі ДФС-24. Для збудження спектрів розсіювання використовувалось випромінювання твердотільного лазера Nd:YAG з довжиною хвилі 532 нм у 90° геометрії. Потужність лазерного випромінювання вибирали мінімально можливою для реєстрації сигналу від зразків з метою мінімізації впливу лазерного випромінювання на нагрівання зразків і відповідно модифікацію спектра КРС.

Морфологія отриманих структур досліджувалась за допомогою атомно-силового мікроскопа Dimension 3000 Scanning Probe Microscope фірми Digital Instruments.

Дослідження дифракційних властивостей проводили шляхом вимірювання спектральної $\eta(\lambda)$ залежності дифракційної ефективності зразків, які попередньо покривали відбиваючим шаром Al товщиною 50 нм. Значення дифракційної ефективності визначали як відношення інтенсивності дифрагованого до інтенсивності падаючого променів. Спектральні вимірювання проводили для першого порядку дифракції в інтервалі 400–800 нм для двох напрямків поляризації падаючого світла при значенні кута між падаючим та дифрагованим пучками ~8°.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Усі нижчеописані дослідження було проведено на плівках ХСН двох складів: $GeSe_3$ та $GeSe_2$. На рис. 1 та 2 наведено спектри комбінаційного розсіювання світла плівок $GeSe_3$ та $GeSe_2$, де криві *1* відповідають спектру КРС свіжонапилених плівок, *2* – тих же плівок, відпалених при температурах близьких до T_g для відповідних стекол (для $GeSe_3$ температура відпалу становила 180 °С, для $GeSe_2$ – 250 °С) протягом 1 години.

КРС спектри свіжоосаджених плівок (криві *1* на обох рисунках) вказують на те, що їх структура є сильно невпорядкованою і коливні моди, які характерні для стекол відповідного складу, в них є слабко вираженими, тобто можна говорити, що ми маємо плівки певного складу з великою (переважаючою) кількістю розірваних зв'язків (плівки є незаполімеризовані). Відпал при температурах біля T_g наближає властивості даної плівки до властивостей скла відповідного складу, що явно демонструється кривими *2*, де чітко проявляються моди в околі 200 та 217 $см^{-1}$ (моди, що відповідають Corner-Sharning та Edge-Sharning коливанням) і які є основними в КРС спектрах стекол Ge-Se [7]. Крім того, різниця в складах чітко проявляється у співвідношенні інтенсивностей Corner-Sharning моди та моди в околі 260 $см^{-1}$, які характерні для коливань Se-Se

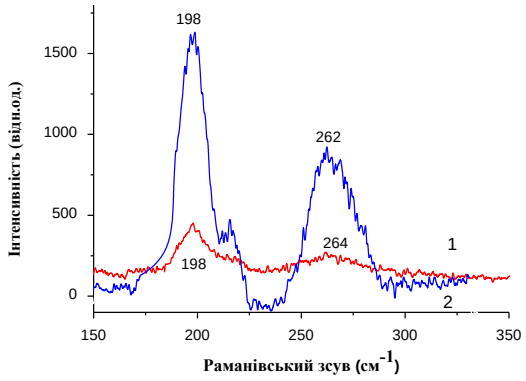

Рис. 1. Спектри комбінаційного розсіювання світла плівок $GeSe_3$: *1* – свіжоосаджена плівка, *2* – відпалена плівка.

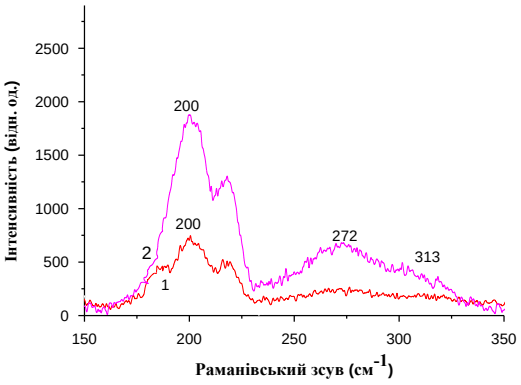

Рис. 2. Спектри комбінаційного розсіювання світла плівок $GeSe_2$: *1* – свіжоосаджена плівка, *2* – відпалена плівка.

в ланцюгах селену (chain mode) [8]. (Можна відзначити, що певна полімеризація свіжоосадженої плівки також досягається і її експонуванням світлом з області власного поглинання даного скла, на чому і базується резистивний процес на необоротних змінах). Автори роботи [7] досліджували вплив зміни концентраційного складу стекол розрізу Ge-Se на спектри КРС, і визначили, що величина вказаного співвідношення зростає із збільшенням вмісту Ge у склі. Таку ж саму тенденцію ми спостерігаємо і в нашому випадку, де при переході від $GeSe_3$ до $GeSe_2$ співвідношення між інтенсивностями цих піків змінюється у бік збільшення (від ~2 до ~6). Можна також відмітити, що якщо порівнювати ці величини з відповідними з роботи [7], то бачимо, що вони є характерними для складів стекол з меншим вмістом Ge, ніж для тих, які ми використовували для напилення. Це вказує на те, що в процесі термічного осадження спостерігається збільшення вмісту Se у плівках у порівнянні з вихідним матеріалом, що пояснюється вищою «летючістю» Se.

На рис. 3 наведено кінетичні залежності травлення шарів у селективному протравлювачі на основі амінів, початкова товщина (d_0) яких становила 300 нм (d – товщина відповідного шару, що залишилась після травлення, t – час травлення). Усі зразки до експонування було відпалено при температурі близькій до T_g для кожного складу протягом 1 год. Криві *1* та *2* на рис. 3 відповідають шарам $GeSe_2$, неекспонованим та експонованим випромінюванням аргонового лазера (енергетична густина 25 мВт/см^2, час експонування 45 хв), криві *3* та *4* – таким же чином обробленим шарам $GeSe_3$ відповідно. Як можна бачити з рисунка, вибраний безводний протравлювач характеризується достатньо високою селективністю для відпалених шарів обох складів. Для даного протравлювача

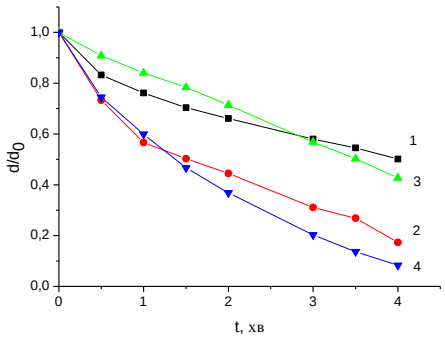

Рис. 3. Кінетика розчинення відпалених шарів $GeSe_2$ (*1* і *2*) та $GeSe_3$ (*3* і *4*) у селективному протравлювачі на основі амінів: *1, 3* – неекспоновані шари, *2, 4* – експоновані випромінюванням аргонового лазера шари.

більшою селективністю за даних умов експонування характеризується $GeSe_3$ (відношення значень кривих *3* та *4*) у порівнянні з $GeSe_2$ (відношення значень кривих *1* та *2*). Величина селективності досягала 5 для $GeSe_3$, а для $GeSe_2$ – 3.

Механізм селективного розчинення плівок ХСН вивчався багатьма авторами [8-10]. Для безводних протравлювачів на основі амінів найбільш детальні дослідження виконані в роботі [8]. Автори вважають, що розрив полімерної сітки плівки халькогенідів у розчині протравлювача відбувається по гомополярних (дефектних) зв'язках, де спочатку реагують гомополярні зв'язки халькогену. Селективність розчинення, тобто різниця швидкостей розчинення експонованих та неекспонованих ділянок плівки, визначається фотостимульованими змінами структури плівки ХСН. Механізм реверсивних фотостимульованих структурних перетворень детально вивчався для бінарних ХСН на основі миш'яку [11, 12]. За результатами EXAFS досліджень було запропоновано механізм [11], який полягав у фотостимульованій перебудові ковалентних зв'язків і формуванні гомополярних зв'язків, збільшення концентрації яких, згідно з [8], приведе до збільшення швидкості розчинення у протравлювачі на основі амінів. Фріцше [12] теж пов'язує реверсивні структурні зміни в ХСН (включаючи і стекла на основі германію) із стимульованою світлом генерацією пар змінної валентності та рекомбінаційно-стимульованим зміщенням атомів. Тому на основі наших результатів та аналізу літературних даних можна припустити, що селективне травлення досліджуваних халькогенідних фоторезистів пов'язане з безвипромінювальною рекомбінацією фотозбуджених носіїв через перехідні локалізовані екситони з наступною перебудовою ковалентних зв'язків та рекомбінаційно-стимульованим зміщенням атомів. Вищу селективність у $GeSe_3$ можна пояснити, враховуючи той факт, що даний склад є стехіометричним для розрізу Ge-Se (так зване «самоорганізоване» скло) [7], тобто він характеризується мінімальною кількістю «неправильних» гомогенних зв'язків, а величина селективності визначається не стільки величиною привнесених змін, скільки їх співвідношенням із кількістю «неправильних» зв'язків, які існували до експонування плівки. Оскільки вищеописані експерименти показали, що кращу селективність має $GeSe_3$, тому наступне дослідження реверсивності фоторезистивного процесу проводили на плівках саме цього складу.

Для запису дифракційних структур експонування зразків з нанесеними та відпаленими халькогенідними плівками здійснювали періодичним світловим полем (інтерференційною картиною), створеним лазерним випромінюванням (ЛГН-503, $\lambda = 476{,}5$ нм) з енергетичною

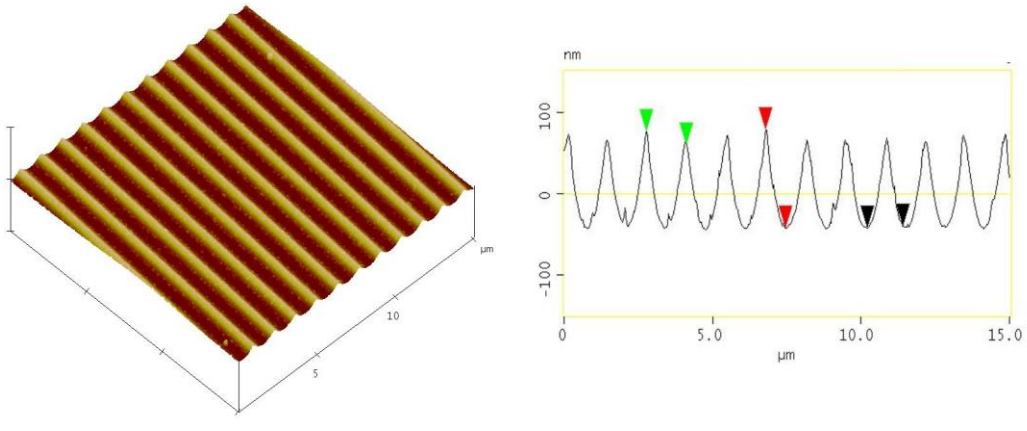

Рис. 4. АСМ-зображення рельєфної структури на плівці $GeSe_3$.

густиною 25 мВт/см^2 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 протравлювали у розчині на основі амінів при температурі 25 °С протягом 15 хв.

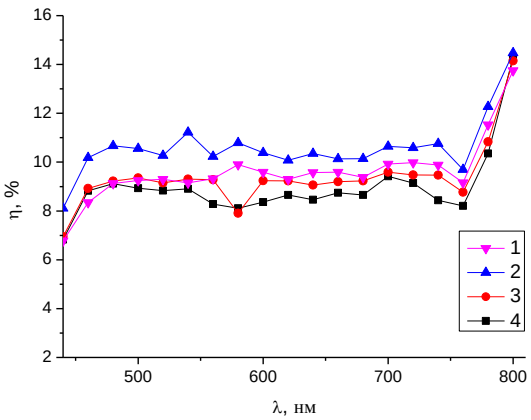

Рис. 5. Спектральний розподіл дифракційної ефективності граток (перпендикулярне розташування електричного вектора світлової хвилі відносно штрихів гратки), сформованих на плівках $GeSe_3$: номер кривих відповідає номеру циклу, в якому було сформовано відповідну дифракційну структуру.

Після травлення на всіх експонованих зразках були сформовані структури, АСМ-зображення та профіль однієї з яких наведено на рис. 4. Як бачимо з рисунка, отримана структура являє собою різновид голографіч-ної дифракційної гратки. Тому для порівняння ми досліджували дифракційну ефективність структур, сформованих на плівках $GeSe_3$ в результаті кожного вищеописаного циклу (перед вимірюванням дифракційної ефективності гратки попередньо покривали відбиваючим шаром Al товщиною 50 нм). Спектральний розподіл дифракційної ефективності отриманих граток наведено на рис. 5 (перпендикулярне розташування електричного вектора світлової хвилі відносно штрихів гратки). Номер кривих на рисунках відповідає номеру циклу, в якому було сформовано відповідну дифракційну структуру. Як видно з рисунка, характеристики отриманих граток майже не відрізняються (такий же збіг спостерігається і для паралельного розташування електричного вектора світлової хвилі відносно штрихів гратки), що вказує на 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 травлення не залежали від кількості відпалів.

4. ВИСНОВКИ

Представлені результати дають можливість зробити такі висновки:

- резистивний процес на відпалених шарах стекол розрізу Ge-Se безпосередньо пов’язаний із реверсивними фотоструктурними змінами,
- інформацію, записану фотоекспонуванням цих плівок, можна стирати за допомогою повторного відпалу при температурах близьких до T_g,
- цикли відпал-експонування можна повторювати без значних змін характеристик отримуваних структур,
- за допомогою резистивного процесу на основі реверсивних фотоструктурних змін можна отримувати складні рельєфно-фазові структури чи літографічні маски.

Окрім того, проведені дослідження вказують на те, що селективне травлення може бути ще одним методом (можливо, навіть більш чутливим у порівнянні, наприклад, з тією ж спектроскопією комбінаційного розсіювання світла), який використовується для дослідження фотореверсивних процесів у ХСН.

I.V. Babiychuk, V.A. Dan'ko, I.Z. Indutnyi, M.V. Lukaniuk, V.I. Myn'ko, P.E. Shepeliavyi

PHOTOSTIMULATED REVERSIBLE CHANGES IN THE Ge-Se FILMS AS A BASE OF RESISTIVE PROCESS

The characteristics of resistive process have been investigated using the annealed Ge-Se layers, and possibilities of producing the complicated relief-phase structures or lithographic masks by using this process have been studied. It has been shown that this resistive process is directly related to the reversible photostructural changes in these glasses. It allows to use the repeat annealing to delete information written through the illumination of these films as well as to repeat annealing-illumination cycles without significant changes in the characteristics of the obtained structures.

Keywords: photostimulated reversible changes, photoresist, relief-phase structures.

1. *Tanaka K., Kawakami N., and Odajima A.* Photoinduced elastic changes in amorphous As_2S_3 films // Jpn. J. Appl. Phys. – 1981. – pt. 1. – **20**(12), C. L874-L876.
2. *Saito K., Utsugi Y., and Yoshikawa A*., X-ray lithography with Ag-Se/Ge-Se inorganic resist using synchrotron radiation // J. Appl. Phys. – 1988. – **63**(2). – C. 565-567.
3. *Wong S.H., Thiel M., Brodersen P.*, Fenske D., Ozin G.A., Wegener M., and von Freymann G., Highly selective wet etch for high-resolution three-dimensional nanostructures in arsenic sulfide all-inorganic photoresist // Chem. Mater. – 2007. – **19**(17). – C. 4213-4221.
4. *Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф.* Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник. – Киев: "Наукова думка". – 1992.
5. *Данько В.А., Индутный И.З., Минько В.И., Шепелявый П.Е., Березнева О.В., Литвин О.С.* Эффект фототравления в тонких слоях халькогенидных стеклообразных полупроводников // Физика и техника полупроводников. – 2012. – 46, №4. – С. 520-524.
6. *Штеккельмахер В.* Методы контролируемого нанесения тонких пленок, в кн.: Тонкопленочная микроэлектроника / под ред. Л. Холленда. – М.: Мир. – 1968.
7. *Siddhesh Bhosle, Kapila Gunasekera, Punit Boolchand, Matthieu Micoulaut*, Melt homogenization and self-organization in chalcogenides-Part II // Intern. J. Appl. Glass Sci. – 2012. – **3**(3). – P. 205-220.
8. *Зенкин С.А., Мамедов С.Б., Михайлов М.Д., Туркина Е.Ю., Юсупов И.Ю.* Механизм взаимодействия монолитных стекол и аморфных пленок системы As–S с растворами аминов // Физика и химия стекла. – 1997. – т. 23, вып. 1. – С. 560-568.
9. *Chern G.C. Lauks I. and McGhie A.R.*, Spin coated amorphous chalcogenide films: Thermal properties // J. Appl. Phys. – 1983. – **54**(8). – P. 4596-4601.
10. *Orava J., Wagner T., Krbal M. Kohoutek T., Vlcek M., Klapetek P., and Frumar M*., Selective dissolution of $Ag_x(As_{0.33}S_{0.67-y}Se_y)_{100-x}$ chalcogenide thin films // J. Non-Cryst. Sol. – 2008. – **354**(2-9). – P. 533-539.
11. *Kolobov A.V., Tanaka K.* Nanoscale mechanism of photo-induced metastability and reversible photodarkening in chalcogenide vitreous semiconductors // Физика и техника полупроводников. – 1998. – том 32, № 8. – С. 899-904.
12. *H. Fritzsche*, Photo-induced fluidity of chalcogenide glasses // Solid State Communs. – 1996. – **99**, No 3. – P. 153-155.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України,
проспект Науки, 41,
03028 Київ
E-mail: danko-va@ukr.net

Отримано 16.06.2014