

Запропонований винахід належить до фотолітографії і стосується виготовлення літографічних масок на поверхні напівпровідникових чи діелектричних пластин в мікроелектронному чи оптичному виробництві.

За своєю суттю винахід належить до способів одержання рельєфних зображень за допомогою неорганічних фоторезистів на основі двохшарових структур халькогенідне скло (ХС) - срібло (Ag). Фоторезисти ХС-Ag характеризуються високою роздільною здатністю, широкою спектральною областю світлочутливості і можливістю нанесення на підкладки складної форми. Такі фоторезисти можуть бути нанесені за допомогою випаровування у вакуумі, тобто в одному циклі з нанесенням функціональних шарів в мікроелектронному виробництві.

В результаті опромінення світлом властивості термічно осаджених у вакуумі фоторезистів ХС-Ag суттєво змінюються, зокрема змінюються їх оптичні, механічні характеристики, розчинність в хімічних травниках. У місцях експонування срібло проникає в ХС, утворюючи при цьому фотолегований шар ХС. Властивості цього шару суттєво відрізняються від властивостей вихідного шару ХС, а також шару металу. Зокрема, фотолеговані шари ХС мають високу хімічну стійкість відносно селективних травників, які легко розчиняють вихідні шари ХС та Ag. Це дає можливість створювати рельєфні зображення чи літографічні маски відповідно до розподілу інтенсивності падаючого випромінювання. [1-3].

В патентах [4, 5] описано традиційний метод фотолітографії з використанням тонкоплівкових структур ХС-Ag як фоторезистів. Він включає вакуумне нанесення фоторезисту за допомогою термічного випаровування, експонування та післяекспозиційне селективне травлення. В результаті формується літографічна маска, через яку можна обробляти матеріал підкладки. Світлочутливі структури ХС-Ag бувають двох видів: прямі і зворотні. Формування прямої структури відбувається шляхом нанесення на підкладку тонкого шару срібла (20-100 нм), а потім шару ХС. У зворотній структурі порядок нанесення шарів протилежний, тобто спочатку наноситься шар ХС, потім - срібла.

Основні фотографічні характеристики таких реєструючих структур наступні. Величина енергетичної світлочутливості структур ХС-Ag становить 1 10 см/Дж. Спектральна область світлочутливості досить широка - від ближнього ІЧ до глибокого ультрафіолету. Це дозволяє записувати високоефективні голографічні оптичні елементи випромінюванням гелій-неонового лазера (довжина хвилі 633 нм), а також використовувати ХС-Ag як фоторезист для ексімерної літографії (довжина хвилі менше 200 нм).

Однією з найбільш важливих переваг халькогенідних реєструючих середовищ є їх надзвичайно висока роздільна здатність, яка перевершує роздільну здатність будь-якого з існуючих пристроїв, за допомогою яких проводять експонування. Мінімальні розміри елементів, отримані на структурах ХС-Ag за допомогою електронної літографії, становили 7 нм [6]. За допомогою тунельного мікроскопа записані зображення з шириною ліній близько 1 нм [7]. Ще одна фотографічна характеристика - коефіцієнт контрастності, який для структур ХС-Ag знаходиться в діапазоні 3-8, в той час як типове значення для органічних резистів становить величину порядку 2. Тому використання структур ХС-Ag як неорганічних фото- і електронорезистів для літографії бачиться найбільш перспективним.

Однак описані способи реалізації процесу фотолітографії на структурах ХС-Ag характеризуються певними недоліками. Найбільш чутливі структури на основі селеновмісних халькогенідів (чутливість яких порівнянна з відповідним параметром для існуючих органічних фоторезистів) достатньо швидко деградують після вакуумного нанесення на підкладку внаслідок "темнової" взаємодії срібла із селеном.

Як найближчий аналог вибрано спосіб запису рельєфно-фазових періодичних структур, описаний в [2]. Він полягає в тому, що фотолітографічний процес на основі тонкоплівкових структур халькогенідне скло-срібло, який включає нанесення на підкладку спочатку адгезивного шару Cr та шару Ag, потім халькогенідної сполуки, експонування фоторезисту через фотомашаблон випромінюванням спектрального складу, що відповідає краю міжзонного поглинання халькогеніду, чи шляхом проектування на фоторезист зображення відповідного фотомашаблону, або ж інтерференційного поля, сформованого двома когерентними світловими пучками і селективне травлення фоторезисту, реалізується на недеградуючих структурах ХС-Ag. Наприклад, структури на основі сполук сірки, які можна зберігати тривалий час (до року) без суттєвих змін їх характеристик (чутливості, в тому числі), на порядок менш чутливі до випромінювання лазерів видимого діапазону (гелій-неонових та аргонних), що утруднює їх широке застосування, особливо для інтерференційної фотолітографії. Це обумовлено більшою шириною забороненої зони таких халькогенідних сполук. Тому проблема підвищення чутливості таких ХС-Ag структур в області краю міжзонних переходів ХС є актуальною. Підвищення чутливості дозволить використовувати для виготовлення літографічних масок та фотомашаблонів недеградуючі структури ХС-Ag, зокрема, на основі сполук сірки. Крім того, суттєво зменшуючи час експонування можна покращити якість рельєфно-фазових структур, сформованих за допомогою інтерференційної фотолітографії.

В попередніх дослідженнях було встановлено [2, 8], що першим і визначальним етапом фотостимульованої дифузії в таких структурах є поглинання світла в ХС біля границі ХС-Ag, причому

інтенсивність дифузії Ag залежить від інтенсивності світла на цій границі. Тому підвищення інтенсивності фотоактивного світла на границі між сріблом і халькогенідом може стимулювати дифузію металу і суттєво підвищити чутливість структур ХС-Ag. Одним із способів суттєво підвищити інтенсивність електромагнітного поля (до двох порядків величини) на межі метал-діелектрик є збудження поверхневих плазмон-поляритонів (ППП), які характеризуються локалізацією електромагнітного поля якраз біля границі з діелектриком [9, 10]. Збудження PPP на межі ХС-Ag можливе за допомогою формування поверхні металу у вигляді періодичної ґратки з необхідною просторовою частотою та глибиною рельєфу.

В основу винаходу поставлено задачу підвищити чутливість халькогенідних фоторезистів на основі структур халькогенідне скло-Ag, завдяки чому прискорити технологічний процес виготовлення за допомогою халькогенідних фоторезистів фотошаблонів та літографічних масок, а також рельєфних структур і підвищити їх якість внаслідок зменшення часу експонування.

Для вирішення поставленої задачі пропонується здійснити фотолітографічний процес на структурах ХС-Ag, як це описано в найближчому аналозі [2], але нанесених на підкладку, рельєф поверхні якої має вигляд дифракційної ґратки [9, 10].

Вирішення поставленої задачі досягається тим, що для підсилення світлочутливості фоторезистів на основі тонкоплівкових структур халькогенідне скло-срібло, де як ХС використовують AS40S60 або інші подвійні або потрійні сполуки As, Ge, S та Se, який включає нанесення у вакуумі на підкладку спочатку адгезивного шару Cr та шару Ag, потім халькогенідної сполуки за допомогою термічного, електронно-променевого випаровування, лазерного чи височастотного магнетронного розпилення, експонування фоторезисту через фотошаблон випромінюванням спектрального складу, що відповідає краю міжзонного поглинання халькогеніду, чи шляхом проектування на фоторезист зображення відповідного фотошаблону, або ж інтерференційного поля, сформованого двома когерентними світловими пучками, і селективне травлення фоторезисту, який відрізняється тим, що попередньо на поверхні підкладки методом інтерференційної літографії або методом термоштампування формують рельєф, у вигляді періодичної ґратки з заданою просторовою частотою ( $\nu = 1/d$ ) та глибиною модуляції ( $\delta = h/d$ , де  $h$  - глибина штрихів ґратки,  $d$  - її період), а експонування здійснюють р-поляризованим лазерним випромінюванням.

Також спосіб за п. 1 відрізняється тим, що кут падіння експонуючого випромінювання, тобто кут між експонуючим променем та нормаллю до підкладки, вибирають таким, що відповідає умові максимальної ефективності збудження поверхневих плазмон-поляритонів на межі між Ag та ХС, а підкладку орієнтують так, щоб штрихи ґратки були перпендикулярними площині падіння експонуючого випромінювання.

Спосіб ілюструється схемою послідовності виконання технологічних операцій, що використовуються для отримання літографічної маски чи періодичної рельєфно-фазової структури. Зображені на фіг. 1-6 фрагменти здійснення способу ілюструють наступне. На поліровану підкладку 1 (фіг. 1) методом термічного вакуумного осадження наносять рельєфоутворюючий шар 2, на поверхні якого методом інтерференційної літографії, описаним у патентах [11-14], формується рельєф у вигляді періодичної ґратки з заданою просторовою частотою та глибиною модуляції. Можливо також формування цим же методом заданого рельєфу на поверхні безпосередньо підкладки, або ж рельєф у вигляді періодичної ґратки на поверхні підкладки формується методом термоштампування. В останніх двох випадках рельєфоутворюючий шар не використовується. Далі на рельєфну поверхню наноситься структура ХС-Ag (шари 4 та 3, фіг. 1), форма поверхні структури конгруентно відтворює рельєф підкладки з рельєфоутворюючим шаром (фіг. 1). Після цього здійснюють експонування зразка р-поляризованим лазерним випромінюванням 5 (фіг. 2), причому кут падіння експонуючого випромінювання ( $G$ ) відповідає умові максимальної ефективності збудження PPP на межі між Ag та ХС, а підкладка орієнтована таким чином, що штрихи ґратки є перпендикулярними площині падіння експонуючого випромінювання. Під час експонування відбувається фотостимульована дифузія срібла в ХС в освітлених ділянках зразка, в результаті чого формується легований сріблом шар халькогеніду 6 (фіг. 2). Наступним кроком є рідинне травлення та видалення Ag та ХС на незасвічених ділянках зразка (фіг. 3). В результаті отримуємо резистивну маску із легованого ХС, яка може бути використана для травлення чи інших технологічних обробок рельєфоутворюючого шару (фіг. 4), чи підкладки (фіг. 5) та (фіг. 6).

Параметри ґратки, яка попередньо формується на поверхні підкладки, вибираються наступним чином. Для того, щоб збудити PPP на поверхні срібної ґратки (на межі ХС - Ag), потрібно задовольнити умову збереження квазіімпульсу з урахуванням компонент хвильових векторів падаючого випромінювання та плазмон-поляритону, паралельних поверхні ґратки, а також оберненого вектора ґратки. Оскільки в нашому випадку обернений вектор ґратки ( $G = 2\pi/d$ ) лежить в площині падіння падаючого випромінювання, цю умову можна записати у скалярному вигляді [15]:

$$\text{Re}(k_{\text{SPP}}) = n \cdot k_0 \cdot \sin\theta \pm m \cdot G, \quad (1)$$

де  $\text{Re}(k_{\text{SPP}})$  - дійсна частина комплексного хвильового вектора ППП,  $k_0 = 2\pi/\lambda$  - хвильовий вектор падаючого випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda$ ;  $m$  - ціле число ( $m \neq 0$ ) і позначає дифракційний порядок;  $n = \sqrt{\varepsilon}$  показник заломлення оточуючого середовища з діелектричною проникністю  $\varepsilon$ . Для ефективного збудження ППП необхідні ґратки з невеликою глибиною модуляції (до 10 %), тому для приблизної оцінки величини хвильового вектора ППП можна застосувати вираз, отриманий для випадку плоскої межі поділу напівнескінчених середовищ. Крім того його можна спростити, врахувавши, що для Ag в цій області спектра абсолютна величина дійсної частини діелектричної проникності (яка є від'ємною) значно більша уявної частини:  $|\varepsilon_1| \gg |\varepsilon_2|$ . В цьому наближенні:

$$\text{Re}(k_{\text{SPP}}) = n \cdot k_0 \cdot \left[ \frac{\varepsilon_1}{(\varepsilon_1 + \varepsilon)} \right]^{1/2}. \quad (2)$$

Розв'язавши рівняння (1) з урахуванням (2) відносно  $\sin\theta$ , можна визначити резонансний кут падіння  $\theta$ , при якому можна збудити ППП для даної ґратки, вибраної довжини хвилі та даного діелектричного середовища. І навпаки, виходячи з необхідного значення резонансного кута падіння можна визначити необхідний для цього період ґратки. Для зручності експонування необхідно обмежитись невеликими значеннями  $\theta$  (менше  $25^\circ$ ).

Ефективність збудження ППП залежить також від глибини модуляції ґратки. Попередні дослідження [16] показали, що залежність частки поглинутої енергії падаючого променя за рахунок збудження плазмону (яку можна вважати мірою ефективності збудження ППП) від  $\delta$  має вигляд кривої із максимумом. Для срібних ґраток на повітрі положення цього максимуму для довжини хвилі збудження 632,8 нм відповідає значенню глибини модуляції біля 0,05 і дещо зміщується при зберіганні ґратки на повітрі. Півширина цієї кривої 0,05, тому інтервал прийнятних значень  $\delta$  для достатньо ефективного збудження плазмону (в межах 80 % від максимуму)  $0,035 \leq \delta \leq 0,065$ .

Запропонований спосіб дозволяє суттєво підвищити світлочутливість фоторезистів ХС-Ag, зокрема, недеградуєчих структур на основі сполук сірки, порівняно з традиційними літографічними технологіями. Завдяки підвищенню світлочутливості фоторезистів в цілому спосіб дозволяє прискорити технологічний процес виготовлення літографічних масок, а також рельєфних мікроструктур і підвищити їх якість внаслідок зменшення часу експонування, а відповідно, й імовірності утворення дефектів на поверхні фоторезисту.

Винахід належить до галузі сучасних високотехнологічних розробок і може бути використаний в мікроелектронному виробництві, а також при виготовленні різних типів періодичних рельєфних структур субмікронних розмірів, що служать дифракційними елементами в інтегральній оптиці, сенсорній та лазерній техніці.

Нижче наведені приклади реалізації запропонованого способу.

Приклад 1. На поліровану скляну пластину методом термічного осадження у вакуумі  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Па послідовно наносять адгезивний шар хрому товщиною  $\sim 5$  нм та шар алюмінію товщиною 100 нм. Потім методом інтерференційної фотолітографії на поверхні шару Al формується рельєф у вигляді ґратки з просторовим періодом 895 нм та глибиною модуляції  $\delta=0,065$ . Отримана структура використовується як підкладка для реалізації запропонованого способу. На таку профільовану підкладку методом термічного осадження у вакуумі  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Па послідовно наносять шар срібла товщиною  $\sim 80$  нм та шар  $\text{AS}_{40}\text{S}_{60}$  товщиною 12 нм. Для визначення впливу збудження ППП на чутливість фоторезисту  $\text{AS}_{40}\text{S}_{60}\text{-Ag}$  експонування здійснюють випромінюванням гелій-неонового лазера (довжина хвилі 632,8 нм) двома способами: (а) - промінь направляється перпендикулярно до поверхні підкладки ( $\theta=0^\circ$ ) та (б) - під кутом, який відповідає максимуму збудження ППП для даної структури ( $\theta=21,5^\circ$ ). При густині потужності випромінювання 32 мВт/см (для нормального падіння) час експонування до завершення фотостимульованої дифузії складав 10 хвилин.

На фіг. 7 показана фотографія двох експонованих точок зразка для двох вказаних орієнтацій падаючого лазерного променя. Видно, що для експонування з одночасним збудженням ППП чутливість зразка суттєво зростає, хоча поверхнева густина інтенсивності променя, що падає під кутом  $21,5^\circ$  навіть менша на 7 %. Для кількісної оцінки ППП-стимульованого підвищення чутливості фоторезисту  $\text{AS}_{40}\text{S}_{60}\text{-Ag}$  були виміряні кінетики зміни величини відбивання експонованих ділянок зразка, які відбуваються внаслідок фотостимульованої дифузії срібла і легування ним шару ХС. На фіг. 8 показано такі кінетичні залежності для експонування вказаного фоторезисту променем He-Ne лазера з густиною потужності випромінювання 32 мВт/см<sup>2</sup> перпендикулярно поверхні зразка (крива 2) та під резонансним кутом (крива 1). З цих залежностей визначено співвідношення експозицій, необхідних для формування резистивної маски достатньої стійкості (30-35 % від експонування до насичення), для вказаних двох способів експонування, тобто кратність підвищення чутливості за рахунок збудження ППП. Для даного зразка ця величина становить 3,3.

Приклад 2. На поліровану скляну пластину методом термічного осадження у вакуумі  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Па

послідовно наносять адгезивний шар хрому товщиною  $\sim 5$  нм та шар алюмінію товщиною 100 нм. Потім методом інтерференційної фотолітографії на поверхні шару Al формується рельєф у вигляді ґратки з просторовим періодом 519 нм та глибиною модуляції  $\delta=0,037$ . На цю профільовану підкладку методом термічного осадження у вакуумі  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Па послідовно наносять шар срібла товщиною  $\sim 80$  нм та шар  $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{S}_{60}$  товщиною 11 нм.

Експонування та вимірювання кінетики фотолегування такої структури здійснюється аналогічно тому, як описано в прикладі 1. Але для даного зразка кут, який відповідає максимуму збудження ППП, становить  $6,4^\circ$ . Кратність підвищення чутливості за рахунок збудження ППП, визначена за вказаним у прикладі 1 критерієм, становить 10,3.

Приклад 3. На поліровану скляну пластину методом термічного осадження у вакуумі  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Па послідовно наносять адгезивний шар хрому товщиною  $\sim 5$  нм та шар алюмінію (рельєфоутворюючий шар) товщиною 100 нм. Потім методом інтерференційної фотолітографії на поверхні шару Al формується рельєф у вигляді ґратки з просторовим періодом 519 нм та глибиною модуляції  $\delta=0,062$ . На цю профільовану підкладку методом термічного осадження у вакуумі  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Па послідовно наносять шар срібла товщиною 80 нм та шар  $\text{As}_4\text{Ge}_{36}\text{S}_{60}$  товщиною 8 нм.

Експонування та вимірювання кінетики фотолегування такої структури здійснюється аналогічно тому, як описано в прикладі 1, але кут, який відповідає максимуму збудження ППП, становить  $7,6^\circ$ . Для даного зразка кратність підвищення чутливості за рахунок збудження ППП, визначена за вказаним у прикладі 1 критерієм, становить 8,3.

Таким чином, наведені приклади демонструють, що спосіб, що заявляється, забезпечує підвищення чутливості халькогенідного фоторезисту ХС-Ag для ХС, зокрема, на основі сполук сірки на порядок величини, в порівнянні з чутливістю фоторезистів на не профільованій підкладці, що дозволяє розширити можливості його використання.

Джерела інформації:

1. 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.

2. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник /И. З. Индутный, М. Т. Костышин. О. П. Касярум и др. - Киев: Наук. думка, 1992. - 240 с.

3. Халькогенідні склоподібні напівпровідники: властивості та практичні застосування/О. В. Стронський, Є. Ф. Венгер. П. Ф. Олексенко, О. В. Мельничук. - Ніжин: НДУ ім. М. Гоголя, 2016. - 236 с.

4. А. с. 250232 СССР, МКИ H05k. Способ изготовления микросхем/ М. Т. Костышин, Е. В. Михайловская. П. Ф. Романенко. В. П. Скуридин // Открытия изобрет. - 1969. - № 30, с. 62.

5. Pat. 4042450 USA, IC2 C23F1/02. Method for the production of film having the desired configuration/ I. D. Voitovich, M. T. Kostyshin, E. V. Michailovskaya, et al., (U.S.S.R.) - Publ. 16.08.1977.

6. Andriy Kovalskiy, Jiri Cech, Miroslav Vlcek, Christopher M. Waits, Madan Dubey, William R. Heffner, Himanshu Jain. Chalcogenide glass e-beam and photoresists for ultrathin grayscale patterning // J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS Vol. 8(4), 043012-1-11, (2009).

7. Utsugi Y. // Nanotechnology. - 1992. - No 3. - p. 161-163.

8. И. З. Индутный, Фотостимулированная диффузия в тонкослойных светочувствительных структурах полупроводник – металл, Журнал научной и прикладной фотографии, Том 39, № 6, с. 65-77. 1994 г.

9. Surface polaritons. Electromagnetic waves on the surfaces and interfaces. Under. Ed. Agranovich V. M. and Mills D. L.: Moscow: Nauka, 1985. 525 p.

10. Dmitruk N. L., Litovchenko V. G., Strygowsky V. L.: Surface polaritons in semiconductors and dielectrics. Kyiv: Naukova Dumka, 1989, 375 p.

11. Патент України № 36209 А, МПК6 G 03H 1/18, G 02B 5/32, 2001.

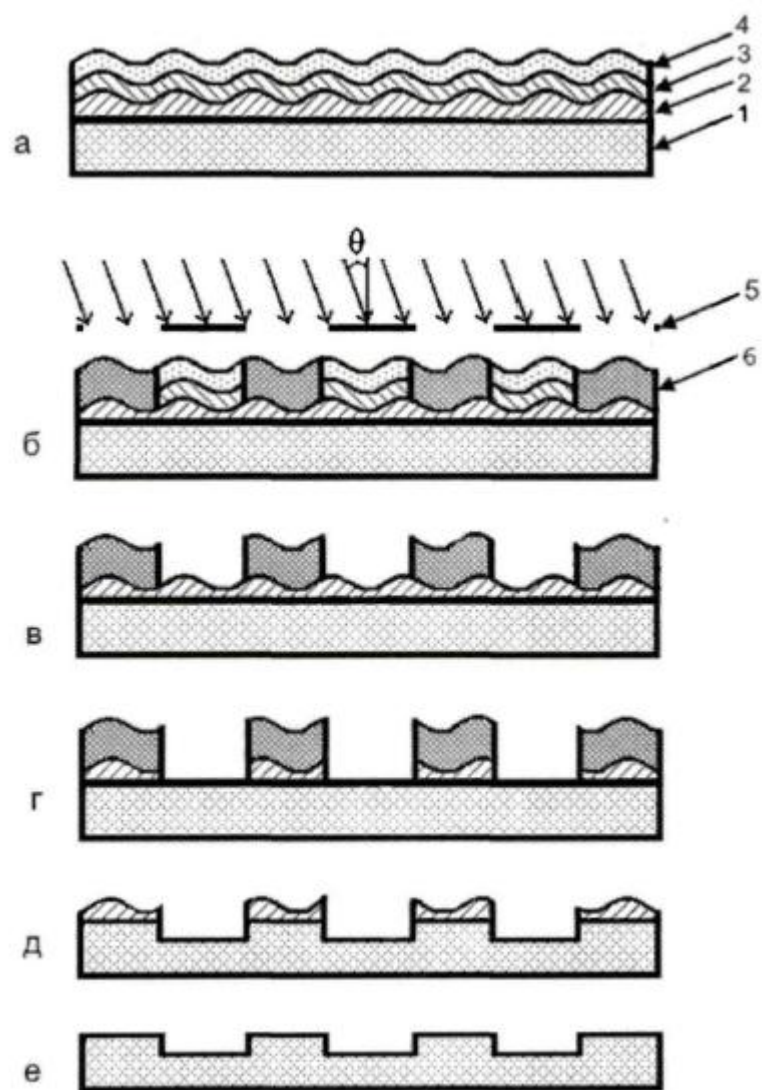
12. Патент № 87393 України, МПК7 G03H 1/26; G03G 5/082; G03F 7/00, 2009.

13. Патент України № 99226 UA, МПК G03H 1/00; G03F 7/00; G03G 5/00, 2012.

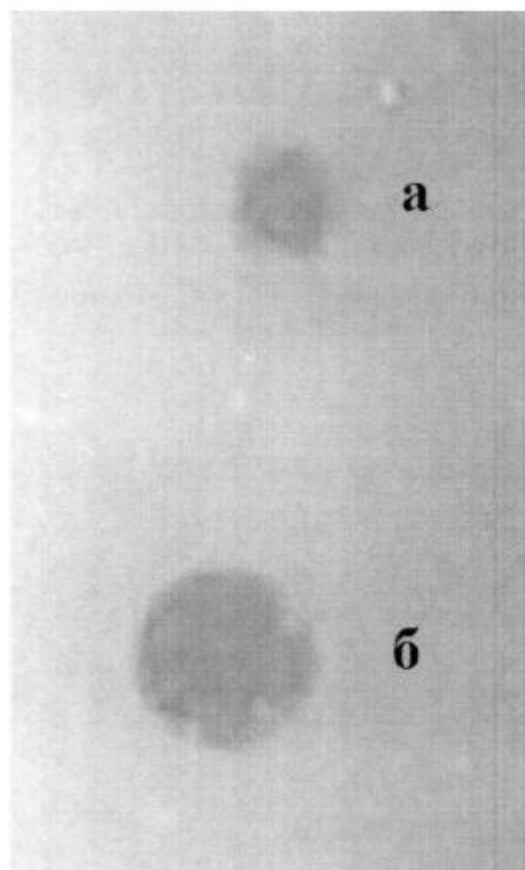
14. Патент України на корисну модель № 100965 від 25.08.2015, МПК G03H1/26, G03G5/082, G03F 7/00 "Спосіб формування літографічних масок та рельєфно-фазових періодичних структур на шарах позитивних халькогенідних резистів" // Данько В. А., Индутный И. З., Луканюк М. В., Минько В. І., Шепелявий П. Є. - Бюл. Промислова власність. - 28.08.2015. - № 16.

15. A. P. Hibbins, J. R. Sambles and C. R. Lawrence. Azimuth-angle-dependent reflectivity data from metallic gratings. Journal of Modern Optics. 1998. Vol. 45, No. 5, P. 1019-1028.

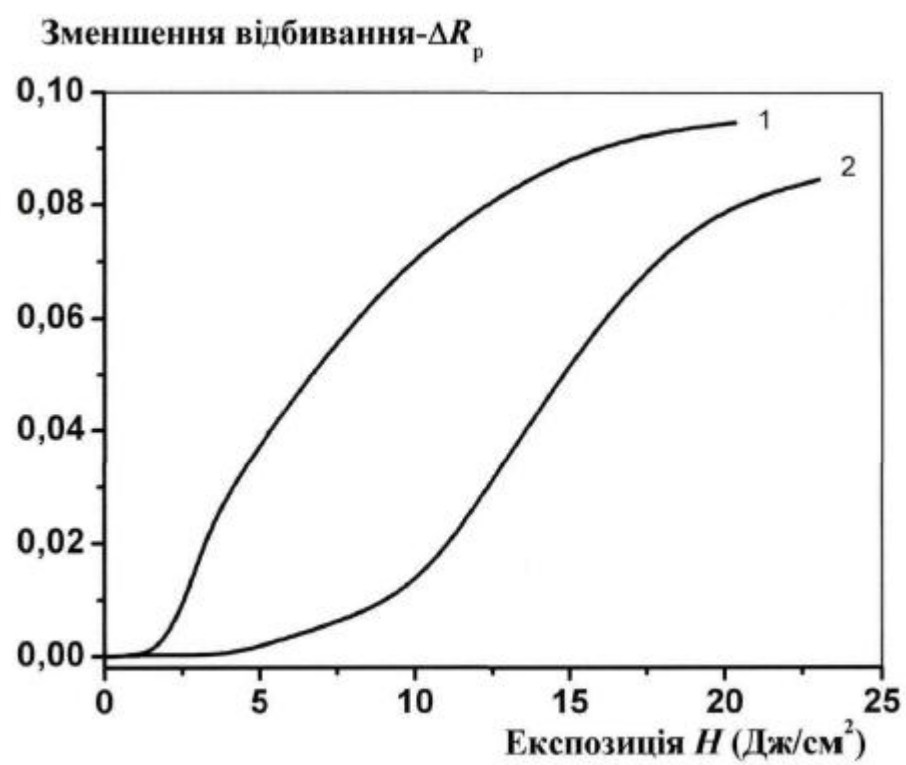
16. І. З. Индутный, В. І. Минько, М. В. Сопінський, В. А. Данько, П. М. Литвин, А. А. Корчовий. Залежність ефективності збудження поверхневих плазмон-поляритонів від глибини рельєфу алюмінієвої ґратки. Оптоелектроника и полупроводниковая техника, 2020. вып. 55, с. 117-125.



Фиг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3