

І.І. Турянця, В.В. Цигика

## Розчинність аморфних шарів і стекел системи As-S

*Інженерно-технічний факультет, Ужгородський національний університет,  
вул. Університетська 14, Ужгород 88000, Україна. тел.: 8 0312 642388 E-mail: depitf@univ.uzhgorod.ua*

Приведено результати досліджень по оптимізації рецептури розчинників фоторезистивних шарів на основі аморфних плівок системи  $As_xS_{1-x}$ . Досліджені залежності швидкості розчинення, селективності травлення від складу плівок, експозиції, рецептури і температури розчинника. Показано перспективність використання в якості ефективного травника розчину морфоліну з активуючими добавками. Обговорюється можливість одержання фоторезисту методом центрифугування з гель-розчинів стекел.

**Ключові слова:** халькогеніди, фотоструктурні зміни, фоторезист, селективне розчинення.

*Стаття поступила до редакції 07.07.2009; прийнята до друку 15.09.2010.*

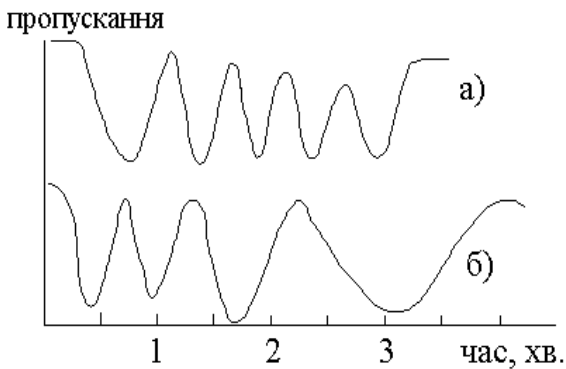
Вивченню фотоіндукованих змін плівок халькогенідних стекел (ХС), що можуть бути використані в якості високороздільного резиста, та їх селективного розчинення присвячена велика кількість робіт як у минулі роки, так і в даний час [1-8]. Проте, якість обробленої травниками поверхні, селективність процесу та інші показники недостатні для їх широкого практичного застосування. Непрямим підтвердженням цього є, наприклад, широка номенклатура пропонованих травників плівок As-S, жоден з яких не забезпечує комплексу вимог, необхідних для належної обробки даних фоторезистивних матеріалів, перспективних для отримання голограмних дифракційних ґраток [9], нанолітографії [10] та ін.

В даній публікації наведено результати роботи авторів по вивченню селективного розчинення аморфних плівок, одержаних із стекел 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 змінювали в межах 350 – 400 °С, конденсацію здійснювали на невідігріті підкладки із силікатного скла. Опромінення шарів проводили як лазерним випромінюванням ( $\lambda = 0,48$  мкм), так і світлом лампи ДРШ-250.

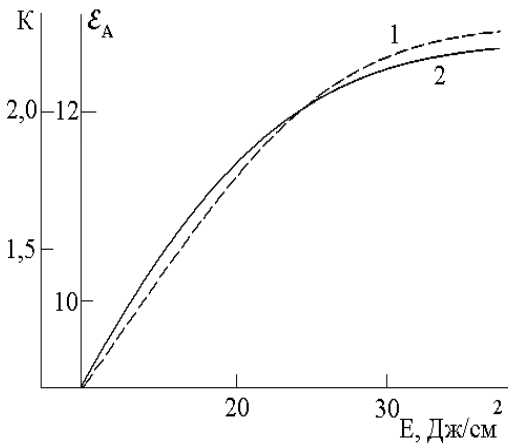
Як відомо, для травлення шарів застосовують луги, буферні розчини солей  $Na_2CO_3$ ,  $Na_3PO_4$  [3, 7], розчинники органічного ряду [1-6]. Є публікації, в яких для збільшення селективності пропонується застосування поверхнево-активних речовин (ПАР), зокрема піропіну, ауретіну, фотосенсибілізація шарів сріблом [1,3,5].

Характеристики травлення плівок, такі як швидкість, селективність, якість поверхні в загальному випадку залежать від багатьох факторів: складу і старіння плівок, експозиції опромінення, температури і рецептури травника. Найбільше впливає на процеси травлення, на наш погляд, склад і температура розчинника. Накопичений експериментальний матеріал дав можливість виділити із апробованих розчинників для плівок As-S сполуки амінного ряду, зокрема, морфолін, та їх розчини з активуючими добавками, що покращують селективність і якість поверхні травлення. Питання оптимізації рецептури розчинника є одним із першочергових при вирішенні даної прикладної задачі.

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 фотозапису і травлення, тобто швидкість розчинення неопроміненої ділянки  $V_n$  більше швидкості розчинення опроміненої ділянки  $V_o$ . Неопромінені плівки задовільно протравлюються в морфоліні до товщини  $d \approx 1,0$  мкм, при дальшому зростанні  $d$  відбувається зменшення світлопропускання в процесі травлення. Це є результатом різних факторів, основний з яких, на нашу думку, утворення продуктів реакції на границі плівка-розчинник. Рис. 1 ілюструє кінетику травлення плівки  $As_2S_3$  товщиною  $d \approx 1$  мкм в морфоліні. Видно, що швидкість розчинення плівок в чистому морфоліні (крива б), починаючи з деякого моменту часу, зменшується, а в деяких випадках (зміна складу, експозиції) взагалі припиняється. При цьому погіршується також



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



**Рис. 2** Залежність енергії активації розчинення  $\epsilon_A$  (1) і контрасту запису  $K$  (2) плівки  $As_2S_3$  від експозиції.

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.

Одним із можливих шляхів подолання цього недоліку є додавання до морфоліну активуючих домішок певних концентрацій, наприклад, диметилсульфоксиду. 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.

Підвищення температури розчинника збільшує швидкість розчинення плівки  $V$  як для експонованої,

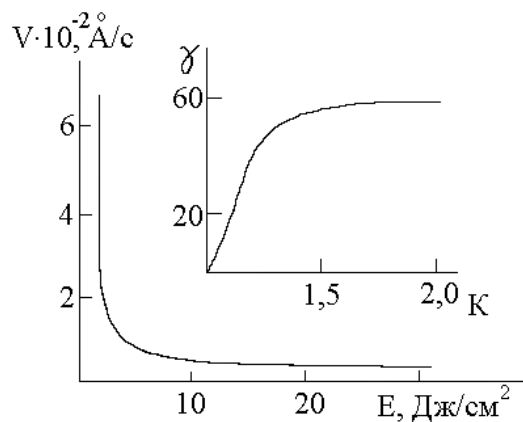
так і для неекспонованої ділянок. На основі отриманих даних були побудовані залежності

$$\ln V = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$$

резистивних шарів  $As_2S_3$  для різних значень експозиції  $E$ . За методикою [8] визначили енергію активації  $\epsilon_A$  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. Як і очікувалось, має місце кореляція залежностей  $\epsilon_A$  і  $K$  від експозиції: в обох випадках спостерігається лінійна ділянка для  $0 < E \leq 30 \text{ Дж/см}^2$ , 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.

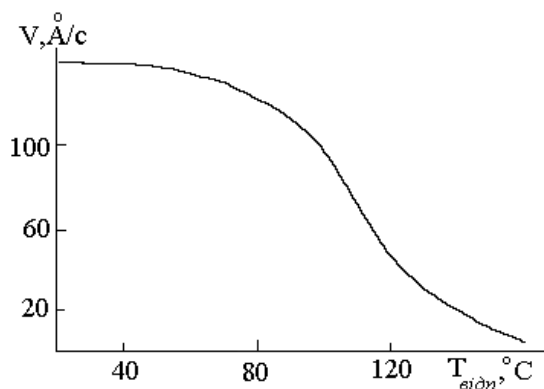
Згідно існуючих представлень, щойно виготовлені плівки  $As-S$  представляють собою полімеризовану суміш  $As_4S_4$  і  $S_2$  молекул (ланцюгів), хаотично упакованих і орієнтованих [1,3]. Це сприяє утворенню в ній великої кількості дефектних станів, зокрема, з порушенням нормальної координації атомів 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  $\epsilon_A$  при зростанні експозиції і, як наслідок, збільшення селективності травлення  $g = V_n / V_o$  (рис. 3, вставка).

Основні характеристики фоторезистивів залежать від складу плівок, часу зберігання (старіння), рецептури травника і змінюються в широких межах,



**Рис. 3** Залежність швидкості розчинення плівки  $As_2S_3$  від експозиції; на вставці – залежність селективності  $\gamma$  від контрасту запису  $K$  для  $As_2S_3$ .

зокрема, діапазон зміни швидкості розчинення  $V = 10^2 \div 10^3 \text{ \AA/c}$ . Відпал спричиняє різке зменшення як швидкості розчинення (див. рис. 4), так і селективності процесу  $\gamma$ . Порогове значення температури відпалу, при якій мають місце суттєві зміни  $V$  і  $\gamma$ , складає  $\approx 0,3 - 0,4$  від температури розм'якшення  $T_g$  масивного зразка відповідного



**Рис. 4.** Залежність швидкості розчинення плівки  $As_2S_3$  від температури відпалу  $T_{відп.}$ .

складу.

Відпал не приводить до зникнення або спотворення інтерференційних максимумів, які спостерігаються на кривих кінетики травлення. На відміну від дії відпалу, фотоструктурні зміни не тільки сповільнюють процес травлення, але і сприяють – при певних дозах поглинутого випромінювання – різкому збільшенню кількості продуктів реакції, які осіли на поверхні світлочутливого матеріалу і, як уже вказувалося вище, навіть, до припинення травлення. Виникаючий блокуючий шар погіршує оптичну якість травленої поверхні, її роздільну здатність. Введення в основний розчинник, наприклад, диметилсульфоксиду в межах  $1 \div 7 \%$ , приводить до розчинення продуктів реакції і, відповідно, утворення якісної поверхні травлення з великою роздільною здатністю  $\nu \sim 10^3 \text{ мм}^{-1}$  і селективністю  $\gamma \sim 100$ . Збільшення експозиції покращує селективність розчинення  $\gamma$ , збільшує контраст запису  $K$  (типові залежності приведені на рис. 3). 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  $3 - 10 \text{ Дж/см}^2$ . Швидкість розчинення неопромінених ділянок змінюється в межах  $10^2 \div 10^3 \text{ \AA/c}$ , селективність  $\gamma$  – не менше 60 при контрасті запису  $K = 1,5$  (рис. 3). Запис голограм на плівках  $As_2S_3$  з просторовою частотою  $\nu = 10^3 \text{ мм}^{-1}$  і наступним їх травленням у вищезгаданих розчинах приводить до появи на поверхні якісного періодичного рельєфу і збільшення дифракційної ефективності в декілька раз. Оптимальна товщина шару знаходиться в межах  $0,5 \div 1,0 \text{ мкм}$ .

Відомо, що на даний час в мікроелектроніці при виготовленні фотошаблонів, мікросхем, тощо, використовують органічний фоторезист, який наносять на поверхні методом поливу з послідовним центрифугуванням, висушуванням, фізико-хімічною обробкою. Враховуючи хорошу розчинність стекол  $As_2S_3$  в розчинниках амінного ряду, перспективним є одержання на їх основі гель-розчинів, з яких можна було б формувати фоторезистивні шари відпрацьованою технологією, що використовується на виробництві. В цьому плані найкращим розчинником виявились аміни з низькою молекулярною вагою ( $RNH_2$ ). При розчиненні вихідного скла в амінному розчиннику в більшості випадків спостерігається поява незначної кількості білого осаду, аналіз якого вказує на комплексну суміш окису і гідроокису арсенідних і органікоарсенідних похідних. Утворений осад можна повністю видалити фільтрацією. Одержаний розчин скла центрифугували при 300 об/хв протягом 30 с в атмосфері азоту, потім плівки висушували при різних температурах. При нагріванні відбувається виділення аміну з утворенням гідрогенізованого сульфідну миш'яку. Отриманий матеріал представляє собою аморфні плівки, однорідні за складом і максимальною товщиною до декількох мікрон. Проте, світлочутливість таких плівок значно менша в порівнянні з термічно напиленими, що, очевидно, обумовлено специфікою їх структури.

**Туриця І.І.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, завідувач кафедри приладобудування;  
**Цигика В.В.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри приладобудування.

- [1] S. Mamedov. On the macromolecular mechanism of dissolution of  $As_2S_3$  films in organic solutions // *Thin Solid Films*, **226**, pp. 215-218 (1993).
- [2] D. Boyarskiy. Influence of light on dissolution processes in chalcogenide glassy semiconductors // *Acta Phys. Pol.*, **A93**, supplement, S – 29 (1998).
- [3] С.А. Костюкевич, П.Е. Шепелявый, С.В. Свечников, Н.Л. Москаленко, В.М. Томчук, А.А. Контюх, А.В. Волков, Н.Л. Казанский, Г.Ф. Костюк. Формирование дифракционных оптических элементов с использованием неорганической лазерной литографии // *Рестрація, зберігання і обробка даних*, **4(3)** (2002).

- [4] В.І. Мінько, П.Є. Шепелявий, П.Ф. Романенко, О.С. Литвин, І.З. Індутний. Зміна експозиційних характеристик халькогенідних фоторезистів під час зберігання // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5** (3), сс. 589-593 (2004).
- [5] J. Orava, T. Wagner, M. Krbal, T. Kohoutek, Mil. Vlcek, P.Klapetek, M. Frumar. Selective dissolution of  $Ag_x(As_{0.33}S_{0.67-y}Se_y)_{100-x}$  chalcogenide thin films // *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, pp.533 – 539 (2008).
- [6] T. Mory, N. Hosokawa, K. Shimakawa. Dynamics of photodarkening in amorphous  $As_2Se_3$  films: In situ simultaneous measurement of optical transmittance and photocurrent // *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, pp. 2683-2686 (2008).
- [7] S.B. Mamedov., M.D. Mikhailov. Dissolution kinetics of glassy and crystalline  $As_2S_3$  in aqueous sodium sulfide and hydroxide // *Journal of Non-Crystalline Solids*, **221**, pp.181 – 186 (1997).
- [8] И.И. Туряниця, К.И. Пинзеник, Н.П. Фролова. Неорганический фоторезист на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников *Полупроводниковые материалы и устройства на их основе для оптоэлектроники*. Киев: УМК ВО сс.69-74 (1991).
- [9] С.А Костюкевич, П.Е. Шепелявий, П.Ф. Романенко, М.В. Твердохлеб. Исследование процессов получения голограммных дифракционных решеток на основе слоев  $As_2Se_3$  // *Журнал технической физики*, **73**(1), сс.123 - 126 (2002).
- [10] I.R. Neilson , F. Kovalsky, M. Vlček, H. Jain, F. Miller. Fabrication of nano-gratings in arsenic sulphide films.// *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**, pp.1427 – 1430 (2007).

I.I. Turianytsia, V.V. Tsigika

## Dissolution of Amorphous As-S Layers and Glasses

*Uzhgorod National University, 14 Universitetska str., Uzhgorod, 88000 Ukraine*  
e-mail: [depitf@univ.uzhgorod.ua](mailto:depitf@univ.uzhgorod.ua)

Photoresist layers based on As-S glasses are investigated in order to find of the optimal etching solution composition. Dependences of the dissolution rates, the selectivity procedure on the film compound, the time of exposition, the composition of solution and its temperature are studied. It is demonstrated that morpholine solution with activated admixture is perspective and effective etching solution. The possibility of photoresist fabrication from glass gel-solution is discussed.

**Key words:** Chalcogenides, Photostructural changes, Selective dissolution.