

(~ 1 %). Следовательно, волноводная система $\text{Si} - \text{SiO}_2 - \text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ — воздух может с успехом применяться для состыковки оптической и электронной интегральных схем при достаточно высокой эффективности ввода света в волноводы с помощью дифракционной решетки.

Авторы выражают благодарность В. П. Попову за изготовление волноводных структур и К. К. Свиташеву за ряд полезных советов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ulrich R. Efficiency of optical-grating couplers.— "J. Opt. Soc. Am.", 1973, vol. 63, p. 1419.
2. Ogawa K., Chang W. S. C., Sopori B. L., Rosenbaum F. J. A theoretical analysis of etched grating couplers for integrated optics.— "IEEE J. Quant. Electr.", 1973, vol. QE-9, p. 29.
3. Зленко А. А., Киселев В. П., Прохоров А. М., Спихальский А. А., Сычуев В. А. Излучение и отражение света на гофрированном участке волновода.— «Квант. электроника», 1974, т. 1, с. 1519.
4. Киселев В. А., Прохоров А. М. Оптические процессы в тонкопленочных лазерах и волноводах с произвольным распределением показателя преломления.— «Квант. электроника», 1977, т. 4, с. 544.
5. Yariv A., Nakamura M. Periodic structures for integrated optics.— "IEEE J. Quant. Electr.", 1977, vol. QE-13, p. 233.
6. Johnson L. F., Kammlott G. W., Ingersoll K. A. Generation of periodic surface corrugations.— "Appl. Opt.", 1978, vol. 17, p. 1165.
7. Кузали А. С. Оптические явления в плоском четырехслойном волноводе с дифракционной решеткой.— «Опт. и спектр.», 1978, т. 44, с. 1147.
8. Marx G., Gottlieb M., Brandt G. Integrated optical detector array, waveguide and modulator based on silicon technology.— "IEEE J. Solid State Circuits", 1977, vol. SC-12, p. 10.
9. Васильев В. В., Панькин В. Г., Попов В. П., Цейтлин Г. М. Исследование волноводных свойств системы $\text{Si}-\text{SiO}_2-\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$.— «Автометрия», 1978, № 2, с. 22.
10. Ulrich R., Torge R. Measurement of thin film parameters with a prism coupler.— "Appl. Opt.", 1973, vol. 12, p. 2901.
11. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М., «Наука», 1970.

Поступила в редакцию 20 октября 1978 г.;
окончательный вариант — 11 января 1979 г.

УДК 639.213 : 621.382

А. Н. КЛИМИН, В. С. МАКАРЕВИЧ, В. Г. РЕМЕСНИК,
В. Ф. ТРЕГУБОВ, В. Г. ЦУКЕРМАН

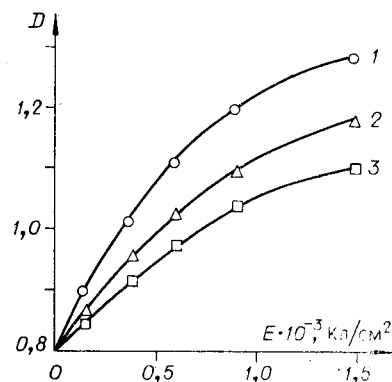
(Новосибирск)

ЭЛЕКТРОННО- И РЕНТГЕНОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ РЕЗИСТЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНОК

Известно, что в халькогенидных пленках (ХП) наблюдаются структурные превращения, индуцированные потоком быстрых электронов [1, 2] и рентгеновским излучением [3, 4]. Ранее обнаружено, что аналогичные изменения под действием света обеспечивают возможность селективного растворения материала [5—7]. В работах [3, 8] показано, что селективное растворение наблюдается и на пленках, облученных электронами и рентгеновским излучением. Это открывает перспективы использования халькогенидных пленок в качестве резиста для электронной и рентгеновской литографии.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования селективного растворения ХП составов As_2S_3 , $\text{As}_2\text{S}_3 \times \text{As}_2\text{Se}_3$, As_2Se_3 , подвергнутых воздействию электронного луча, и обсуждаются возможности применения этих пленок в качестве резистов для электронной и рентгеновской литографии.

Рис. 1. Изменение оптической плотности халькогенидных пленок в зависимости от экспозиции электронным пучком (толщина пленки 2 мкм):
 1 — As_2S_3 , $\lambda=480$ нм; 2 — $\text{As}_2\text{S}_3 \times \text{As}_2\text{Se}_3$, $\lambda=570$ нм; 3 — As_2Se_3 , $\lambda=640$ нм.



Халькогенидные пленки удовлетворяют общим требованиям, предъявляемым к резистам. Технология вакуумного напыления обеспечивает получение тонких однородных пленок на достаточно большой площади. Разрешение материала определяется структурными превращениями, происходящими на молекулярном уровне, и может достигать 10^4 лин/мм. ХП не растворяются или очень плохо растворяются в кислотах, но легко удаляются щелочами. Хорошая адгезия халькогенидных пленок к оксидному стеклу, Al, Cr, Si, Ge, GaAs позволяет осуществлять процесс литографии без отслаивания.

Селективными растворителями ХП являются щелочи (неорганические и органические), а также хромпик, причем в зависимости от типа растворителя или предварительной обработки материала (отжиг) одна и та же пленка может быть позитивно или негативно работающим резистом [9]. В данной работе в качестве селективных растворителей исследуемых пленок использовались водные растворы диметиламина (ДМА) и диэтиламина (ДЭА). Как показано в [10], концентрации этих растворов и предыстория образцов определяют характер селективного травления пленок (позитивное или негативное).

Образцы ХП толщиной 2 мкм готовились электронно-лучевым испарением слитков соответствующих составов на стеклянные подложки, предварительно покрытые слоем SnO_2 или Al. Образцы хранились в темноте при комнатной температуре и никакой обработке после напыления не подвергались.

При исследовании воздействия электронного пучка пленки экспонировались через маску из медной фольги с круглыми отверстиями диаметром 1 мм. Плотность тока составляла $1,3 \cdot 10^{-6}$ А/см² при ускоряющем напряжении 25 кВ. На образцах каждого состава экспонировался ряд пятен различной экспозиции, после чего на спектрофотометре определялись оптические параметры облученных и необлученных участков пленок.

В результате бомбардировки электронами в пленках наблюдался сдвиг края оптического поглощения в длинноволновую область спектра и значительное увеличение показателя преломления ($\Delta n \sim 0,1$). Изменение оптической плотности исследованных материалов под действием электронного пучка показано на рис. 1. Величина экспозиции, необходимая для достижения максимальных изменений оптических параметров пленок, примерно одинакова для всех составов и равна $1,5 \times 10^{-3}$ Кл/см².

При растворении облученных пленок на их поверхности образуется рельеф

$$\Delta H = \Delta v t,$$

где ΔH — высота рельефа, Δv — разность скоростей растворения облученного и необлученного участков пленки, t — время растворения. Высота рельефа измерялась на микроинтерферометре МИИ-4. По данным этих измерений находилась величина отношения скоростей растворения $\gamma = v_{\text{обл}}/v_{\text{необл}}$, где $v_{\text{обл}}$ — скорость растворения облученного

Материал	Растворитель (водный раствор, %)	Скорость растворения необлученной пленки, нм/с	Скорость растворения облученной пленки, нм/с	Контраст
As_2S_3	5 ДМА	6,8	47,5	$\gamma=7$
As_2S_3	98 ДЭА	20	0,2	$\gamma^{-1} \sim 100$
$As_2S_3 \times As_2Se_3$	5 ДМА	16	19	$\gamma=1,2$
$As_2S_3 \times As_2Se_3$	95 ДЭА	15	1,5	$\gamma^{-1}=10$
As_2Se_3	33 ДМА	20	18	$\gamma^{-1}=1,1$

участка пленки, $v_{необл}$ — скорость растворения необлученного участка пленки. Последняя определялась на отдельных образцах ХП той же серии напыления путем регистрации интерференционных максимумов и минимумов интенсивности проходящего монохроматического света в процессе травления. Контраст селективного растворения при позитивном травлении определяется величиной γ , при негативном — γ^{-1} . Скорости растворения необлученных пленок, а также величины контраста селективного растворения облученных пленок представлены в таблице. Тип растворителя и его концентрация выбирались на основе установленного ранее факта, что позитивное растворение халькогенидных пленок As_2S_3 осуществляется в ДМА и сильноразбавленном растворе ДЭА, а негативное — в слабо-разбавленном ДЭА [10]. Зависимость типа травления от концентрации растворителя, как выяснилось, наблюдается и для пленок $As_2S_3 \times As_2Se_3$. На пленках же As_2Se_3 происходило только негативное травление. При этом следует отметить, что по сравнению с пленками других двух составов они оказались более устойчивыми к действию водных растворов аминов: в ДЭА они практически не растворялись, а в ДМА максимальная скорость растворения не превышала 20 нм/с (33%-ный ДМА). При выборе концентрации растворителя учитывалось, кроме того, качество пленок после травления, которое, как правило, ухудшалось, если изменение концентрации растворителя соответствовало увеличению скорости растворения необлученной пленки. Зависимости γ от величины экспозиции электронным пучком при позитивном и негативном травлениях представлены на рис. 2, а, б соответственно.

Позитивное растворение. Наибольшая величина отношения скоростей растворения наблюдалась для пленок As_2S_3 . На пленках

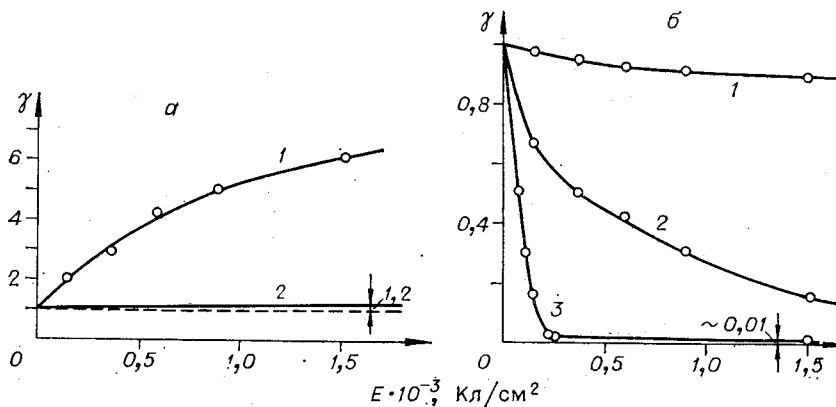


Рис. 2. Зависимость отношения скоростей растворения облученного и необлученного участков пленки от экспозиции электронным пучком:

а — позитивное травление: 1 — As_2S_3 (5%-ный ДМА), 2 — $As_2S_3 \times As_2Se_3$ (5%-ный ДМА);
 б — негативное травление: 1 — As_2Se_3 (33%-ный ДМА), 2 — $As_2S_3 \times As_2Se_3$ (95%-ный ДЭА),
 3 — As_2S_3 (98%-ный ДЭА).

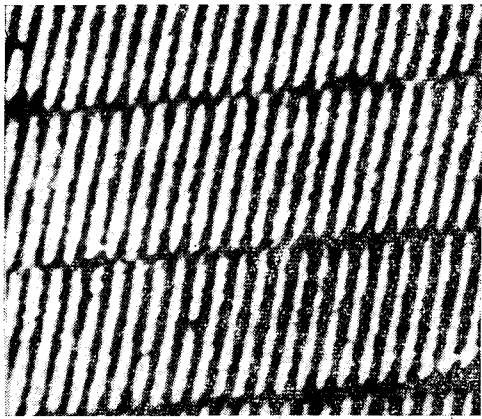


Рис. 3. Микрофотография элемента рисунка, записанного на пленке As_2S_3 с помощью сканирующего электронного микроскопа и протравленного в негативном травителе: (Период решетки 0,6 мкм.)

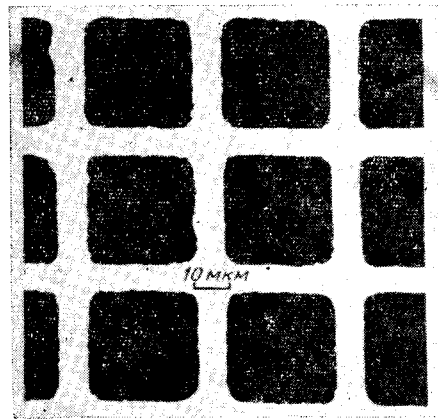


Рис. 4. Микрофотография хромового шаблона, полученного с использованием резиста — халькогенидной пленки $As_2S_3 \times As_2Se_3$.

$As_2S_3 \times As_2Se_3$ позитивное растворение очень слабое ($\gamma \sim 1,2$), а на пленках As_2Se_3 оно вообще не наблюдалось. Экспозиция, необходимая для достижения максимальной величины γ , совпадает с экспозицией, требуемой для максимальных изменений оптических параметров ($1,5 \cdot 10^{-3}$ Кл/см²).

Негативное растворение. Как и в случае позитивного растворения, наблюдается тенденция уменьшения контраста селективного растворения при изменении состава $As_2S_3 \rightarrow As_2S_3 \times As_2Se_3 \rightarrow As_2Se_3$. При этом на пленках As_2Se_3 и $As_2S_3 \times As_2Se_3$ изменение γ пропорционально изменению оптических параметров во всем интервале экспозиций, тогда как на пленках As_2S_3 максимальная величина $\gamma^{-1} \sim 100$ достигается при значительно меньшей экспозиции ($2,3 \cdot 10^{-4}$ Кл/см²).

Таким образом, в качестве позитивного электронного резиста целесообразно использовать пленки As_2S_3 (5%-ный ДМА), а в качестве негативного — As_2S_3 (98%-ный ДЭА) и $As_2S_3 \times As_2Se_3$ (95%-ный ДЭА). Пленки As_2S_3 с негативным травлением сочетают максимальный контраст с наибольшей чувствительностью ($\gamma^{-1} \sim 100$ при $E = 2,3 \times 10^{-4}$ Кл/см²). По этим параметрам они приближаются к известному электронному резисту — полиметилметакрилату (ПММА) ($\gamma^{-1} > 100$ при $E \sim 10^{-5}$ Кл/см²) [11]. Однако получение высокого качества травленной поверхности пленок As_2S_3 связано с тщательным контролем процесса травления. С этой точки зрения более надежны пленки $As_2S_3 \times As_2Se_3$, хотя они обладают меньшим контрастом и чувствительностью.

В качестве иллюстрации применения ХП как электронно-чувствительного резиста на рис. 3 приведена микрофотография элемента рисунка, полученного с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-U3. Пленка As_2S_3 толщиной 0,2 мкм на Ge-подложке помещалась в микроскоп и экспонировалась растром (0,3 × 0,3 мм с числом строк 500, ток пучка составлял $5 \cdot 10^{-10}$ А, ускоряющее напряжение — 20 кВ) в течение 250 с. Травление производилось в 98%-ном ДЭА. Шаг полученной решетки — 0,6 мкм, темные полосы на фотографии шириной 0,2 мкм — оставшаяся халькогенидная пленка.

На рис. 4 приведена микрофотография хромового шаблона, полученная с помощью проекционной электронной литографии. Пленка $As_2S_3 \times As_2Se_3$ толщиной 0,5 мкм, напыленная на покрытую хромом стеклянную подложку, экспонировалась через маску (Ni-сетка) пучком

электронов ($j = 1,3 \cdot 10^{-6}$ А/см², $U = 20$ кВ) в течение 5 мин. Травление ХП производилось в 95%-ном ДЭА до вскрытия окон (150 с), затем хром удалялся в 30%-ном растворе HCl. Оставшаяся халькогенидная пленка удалялась щелочью.

Аналогичные изменения растворимости наблюдаются при облучении ХП рентгеновским излучением [3]. Так как мощное рентгеновское излучение накопительных колец позволяет резко сократить время экспонирования, ХП перспективны для применения в рентгеновской литографии с использованием синхротронного излучения (СИ).

По сравнению с органическим рентгеночувствительным резистом ПММА ХП можно использовать на более жестком излучении. Эффективное экспонирование ПММА с помощью СИ от накопителя, работающего с энергией 3,5 ГэВ, достигалось в вакуумированной камере в области $\lambda = 3 \div 4,5$ нм [12]. В наших экспериментах пленки As₂S₃ облучались СИ от накопительного кольца, изготовленного в ИЯФ СО АН СССР, работающего с энергией 2 ГэВ и средним током 30 мА. Спектральный диапазон СИ лежал в области 0,05—0,6 нм. При эффективной плотности мощности СИ 500 мВт/мм² облучение пленки на воздухе в течение 30 с приводило к максимальному изменению скорости растворения ($\gamma^{-1} \sim 100$) в негативном травителе (98%-ный ДЭА).

Полученные результаты показывают, что необратимые изменения оптических свойств и растворимости ХП идентичны при оптическом, рентгеновском и электронном воздействиях. Это позволяет предположить, что, несмотря на большое различие в энергии действующего излучения, наблюдается сходство в происходящих при этом индуцированных структурных превращениях. Полимеризация напыления пленок, предложенная в качестве механизма необратимых структурных превращений под действием света [13], по-видимому, может быть использована и для объяснения действия на ХП рентгеновского излучения и электронного пучка. Это подтверждается, в частности, фактом негативного растворения пленок в результате воздействия всех трех типов излучения, связываемого нами с процессом сшивания молекул, составляющих аморфную напыленную пленку.

Таким образом, получаемые вакуумным напылением халькогенидные пленки, обладающие свойством селективного травления, являются новым неорганическим резистом, чувствительным к рентгеновскому излучению и электронному пучку. Анализ результатов показывает, что ХП позволяют применять их не только в литографических процессах, где требуется бинарное травление, но и для получения заданного рельефа, профиль которого определяется экспозицией. С этой точки зрения селективное растворение ХП в сочетании с высоким разрешением электронной и рентгеновской литографии, а также с возможностью управления оптической толщиной ХП путем изменения показателя преломления при облучении может найти применение при создании различного рода фазовых оптических элементов (элементы дифракционной оптики, киноформные оптические элементы, элементы интегральной оптики).

Авторы выражают благодарность М. Н. Короткевич, Т. И. Лихолетовой, В. И. Кузнецову, М. А. Шеромову за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коломиец Б. Т., Любин В. М., Наливайко В. И., Ремесник В. Г., Цукерман В. Г. Действие электронного пучка на оптические параметры некоторых стеклообразных полупроводников.— В кн.: Оптические устройства для хранения и обработки информации. Новосибирск, изд. ИАиЭ СО АН СССР, 1974, с. 243.

2. Каракулова Т. С., Наливайко В. И., Ремесник В. Г., Цукерман В. Г. Исследование процессов импульсной реверсивной записи оптической информации в некоторых стеклообразных пленках.— «Квант. электроника», 1974, т. 1, № 3, с. 660.
3. Климин А. Н., Короткевич М. Н., Кузнецов В. И., Шеромов М. А., Цукерман В. Г. Действие синхротронного рентгеновского излучения на оптические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников. Препринт 77-24, Новосибирск, изд. ИЯФ СО АН СССР, 1977.
4. Коронкевич В. П., Кулипанов Г. Н., Наливайко В. И., Пиндюрин В. Ф., Скринский А. Н. Контактное проецирование микрообъектов синхротронным излучением. Препринт 77-10, Новосибирск, изд. ИЯФ СО АН СССР, 1977.
5. Gurevich S. V., Pyashenko N. N., Kolomiets B. T., Lubin V. M., Shilo V. P. Photostimulated changes of optical properties and structure of amorphous Se—As films.— “Phys. St. Sol. (a)”, 1974, vol. 26, p. k 127.
6. Keneman S. A. Surface relief holograms in evaporated arsenic trisulphide films.— “Thin Solid Films”, 1974, vol. 21, N 2, p. 281.
7. Matsuda A., Izima S. Etching of amorphous evaporated films of As_2S_3 .— “J. of Vacuum Soc. of Jap.”, 1975, vol. 18, N 7, p. 227.
8. Климин А. Н., Ремесник В. Г., Фатеев В. А., Цукерман В. Г. Халькогенидные стекла — материал для создания элементов интегральной оптики.— В кн.: Автоматизация научных исследований на основе применения ЭВМ. Новосибирск, изд. ИАиЭ СО АН СССР, 1977, с. 255.
9. Коломиец Б. Т., Любин В. М., Шило В. П. Фотостимулированное изменение растворимости халькогенидных стекол.— «Физика и химия стекла», 1978, т. 4, № 3, с. 351.
10. Климин А. Н., Цукерман В. Г. Особенности селективного травления напыленных пленок сульфида мышьяка.— «Автометрия», 1979, № 2, с. 59—64.
11. Roberts E. D. Electron sensitive film — forming materials and their uses in semiconductor technology.— “Vacuum”, 1976, vol. 26, N 10/11, p. 459.
12. Spiller E., Eastman D. E., Feder R., Grobman W. D., Guddat W., Topalian J. The application of synchrotron radiation to X-ray lithography. Prep. DESY S. R. 76/11, 1976.
13. De Neufville J. P., Moss S. C., Ovshinsky S. R. Photostructural transformation in amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films.— “J. Non — Cryst. Solids”, 1973/74, vol. 13, N 2, p. 191.

Поступила в редакцию 16 марта 1979 г.