

Перспективные разработки халькогенидных нанорезистов для оптической, рентгеновской и электронно-лучевой литографии

В. И. Наливайко^{1}, М. А. Пономарева^{1,2}*

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Российская Федерация

* e-mail: nalivaiko@iae.nsk.su

Аннотация. Представлены результаты применения комбинированных систем халькогенидный слой – слой серебра в качестве нанорезистов. С помощью электронно-лучевой литографии получены элементы рисунков размером 4–7 нм. Эти экспериментальные результаты поставили халькогенидные комбинированные системы в ряд наиболее перспективных литографических нанорезистов.

Ключевые слова: халькогенидные слои, литография, нанорезисты

Promising developments of chalcogenide nanoresists for optical, x-ray and electron beam lithography

V. I. Nalivaiko^{1}, M. A. Ponomareva^{1,2}*

¹ Institute of Automation and Electrometry of SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

² Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russian Federation

* e-mail: nalivaiko@iae.nsk.su

Abstract. The results of application of combined systems chalcogenide layer – silver layer as nanoresists are presented. With the help of electron-beam lithography, elements of drawings with a size of 4–7 nm are obtained. These experimental results put chalcogenide combined systems among the most promising lithographic nanoresists.

Keywords: chalcogenide layers, lithography, nanoresists

Введение

Целью литографии является получение в резисте изображения рисунка с помощью оптического, рентгеновского излучений или электронных лучей. Из-за его радиационной чувствительности химическая реактивность экспонированных областей изменяется по сравнению с необлученными областями. Проявитель вытравливает либо экспонированную, либо не экспонированную области, точно формируя требуемый рисунок. С годами размеры элементов, изготавливаемых методами литографии, непрерывно уменьшались. В настоящее время назрела актуальная потребность в получении элементов размером менее 10 нм. Возможность изменять структуру и свойства резиста в таких малых пространственных масштабах, естественно, приведет к появлению новых технологий с сверхвысокой плотностью элементов [1].

Запись информации в тонких слоях из халькогенидного стекла

В 1972 г. нами в ИАЭ СО РАН были проведены работы по оптической записи информации в тонких слоях из халькогенидного стекла. Интерес к этим материалам возник в связи с поиском регистрирующих сред для целей голографии. Исследовались особенности многократной записи и стирания оптической информации в халькогенидных стеклообразных материалах различного состава, действие электронного пучка на оптические параметры стеклообразных полупроводников, импульсная реверсивная запись оптической информации в некоторых стеклообразных пленках и реверсивная запись голограмм в халькогенидных стеклообразных полупроводниках в области повышенных температур. Для целей исследования были разработаны двухчастотный интерферометр для контроля фазовых изменений регистрирующих сред и разборная электронно-лучевая трубка.

Наш скромный вклад в исследование и применение халькогенидных слоев обеспечил получение пленочных круговых оптических элементов, таких как аксиконы, зонные пластинки и лимбы. Оригинальность разработанной технологии заключалась в получении халькогенидного шаблона в слоях As_2Se_3 путем последовательной записи с помощью лазерного фотопостроителя. Экспонирование слоев проводилось излучением He-Ne лазера на $\lambda = 632$ нм общей мощностью 40 мВт. и Ar лазера на $\lambda = 532$ нм мощностью 100 мВт. Последующее позитивное селективное травление образцов обеспечивало получение халькогенидного шаблона для формирования рельефных оптических элементов в плавленном кварце и оксидном стекле методами контактной литографии [2,3].

Параллельно были проведены работы по голографической записи дифракционной оптики. Получены рабочие рельефные дифракционные решетки с низким уровнем паразитного рассеяния порядка $5 \cdot 10^{-6}$. с периодами от 10^2 до 10^4 штрихов/мм для оптической области спектра, УФ и мягкого рентгеновского синхротронного излучения. Преобразование фазового рельефа показателя преломления в экспонированных халькогенидных слоях составов As_2S_3 , As_2S_3 х As_2Se_3 и As_2Se_3 проводилось с помощью селективного травления в различных апробированных водных и безводных щелочных растворах. Рабочие образцы вогнутых голографических решеток с радиусом кривизны $R = 1,0$ м, криволинейными штрихами и переменным шагом были изготовлены в халькогенидных слоях для вакуумного спектрометра, запущенного в работу на прямом пучке рентгеновского излучения Московского Центра синхротронного излучения [4].

Рентгеноструктурные исследования, проводимые нами с помощью синхротронного излучения, обнаружили молекулярную структуру в халькогенидных слоях. Угловое положение экспериментально полученных молекулярных пиков для исследованных тонких слоев As_2S_3 , As_2S_3 х As_2Se_3 и As_2Se_3 указывало на идентичность их молекулярной структуры. Наибольшая амплитуда молекулярного пика дифракции, пропорциональная концентрации молекулярных образований, оказалась у слоев состава As_2S_3 х As_2Se_3 , одного из перспективных реги-

стрирующих составов [5–7]. Таким образом, с помощью рентгеноструктурного анализа прямым методом в отличие от косвенной методики комбинационного рассеяния были определены размеры молекулярных образований халькогенидных слоев, составляющие по величине порядка 5 Å. Высокое пространственное разрешение халькогенидных слоев, отличающее их от органических резистов, обусловлено малыми размерами образований в их структуре.

Неожиданный скачок практического интереса к халькогенидным аморфным материалам возник в связи с перспективой применения комбинированных пленочных структур халькогенидный слой – слой серебра (Ag) в качестве шаблонов. Оказалось возможным за счет фотодиффузии серебра в халькогенидных слоях создавать их новый химический состав, устойчивый к травлению в щелочной среде. Ранее уже была известна высокая стойкость халькогенидных слоев к кислотной среде. Совокупность этих свойств обеспечили получение рельефных структур нанометрового масштаба до 4 нм. Для успешной обработки подложки в окнах резиста оказалось достаточно порядка 100 нм его толщины [8]. Однако, нерешенной осталась проблема стабильности во времени свойств комбинированных халькогенидных систем вследствие процесса термодиффузии, поэтому для получения предельно высокого разрешения необходимо использовать свеженапыленные образцы.

Современная фото- и электронно-лучевая литография в градациях серого позволяет создавать непрерывные микро- и наноструктуры с многоуровневым рельефом поверхности и широко используется в микрооптике и биомедицинских устройствах. Такая возможность применения тонких халькогенидных пленок в качестве фоторезистов для одноэтапного безмасочного литографического рисунка в оттенках серого, т.е. с градацией глубины рельефа в зависимости от интенсивности экспонирующего лазерного пучка, также была продемонстрирована в работах [9, 10].

Заключение

Высокое пространственное разрешение и возможность формировать трехмерный оптический элемент рисунка на материале халькогенидного резиста, который может сам обладать требуемыми оптическими свойствами, значительно упрощает конструкцию и изготовление устройства. Перенос рисунков на кремниевую или стеклянную подложку не всегда может быть необходим, когда сам фоторезист может работать как оптический компонент. Прямое нанесение рисунка на резист также может значительно снизить стоимость и время изготовления. Для таких применений часто предлагаются различные виды стеклообразных резистов, которые значительно тверже полимеров. Также полимеры не всегда подходят для ультратонких и наноразмерных структур, когда нужен резистивный материал, высокочувствительный к облучению, легко структурируемый на наноуровне и достаточно твердый для прямого нанесения или переноса в кремниевую подложку. Предлагаются тонкопленочные халькогенидные фоторезисты в качестве перспективных материалов для получения ультратонких (~ 600 нм)

изображений в градациях серого. Также ожидается, что они обеспечат лучший контроль геометрии, чем это возможно с полимерными резистами. Для такой тонкопленочной структуры наименьшие размеры элементов для формирования рисунка определяется типом облучения, а не самим резистом. Помимо более высокого разрешения, тонкие халькогенидные слои имеют ряд других преимуществ перед полимерами. Это более высокая твердость и более высокая стойкость к кислотам. Они также подходят для селективного травления SiO_2 , Si , Cr и т. д., которые используются в микроэлектронной обработке. Более того, изменив состав влажного проявителя, некоторые халькогенидные стекла можно использовать как в качестве позитивного, так и негативного резиста.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jain H., Kovalskiy A., Vlcek M., Chalcogenide glass resists for lithography. Chalcogenide glasses. © Woodhead Publishing Limited, Chapter 17. P. 562 – 596. 2014.
2. Ведерников В. М., Вьюхин В. Н., Кирьянов В. П., Коронкевич В. П., Кокоулин Ф. И., Лохматов А. М., Наливайко В. И., Полещук А. Г., Тарасов Г. Г., Щербаченко А. М., Ханов В. А., Юрлов Ю. Н. Прецизионный фотопостроитель для синтеза оптических элементов. Автометрия, 1981. – № 3. – С. 3–17.
3. Mikhailsova I. A., Nalivaiko V. I., Soldatenkov I. S. Kinoform axicons. Optic, 1984. – Vol. 67, № 3. – P. 267 –278,.
4. Глушкин Е. С., Кочубей В. А., Наливайко В. И. Абсолютная калибровка вторичных электронных умножителей в области 400–1200 А с использованием синхротронного излучения накопителя ВЭПП-2М. Космические исследования, 1982. Т. XX, вып.3. – С. 485 – 488.
5. Коломиец Б. Т., Любин В. М., Наливайко В. И., Цукерман В. Г. Авт. свидетельство № 449652 с приоритетом от 19 декабря 1972 г.
6. Коронкевич В. П., Кулипанов Г. Н., Наливайко В. И., Пиндюрин В. Ф., Скринский А. Н. Контактное проецирование микрообъектов рентгеновским синхротронным излучением. ДАН СССР, т. 239, № 6, С. 1334 –1336, 1978.
7. Nalivaiko V. I., Pokrovsky A. N.. Dynamics of Photostructural Transformations in Chalcogenide Films. Digest Reports of the XVII International Synchrotron Radiation Conference (SR-2008). Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS. Siberian Synchrotron Radiation Center. June 15 – 20. Novosibirsk. (2008). – P. 2–12.
8. Kovalskiy A., Jain H., Neilson J. R., Vlcek M., Waits C. M., Churaman W. and Dubey M. On the mechanism of grayscale patterning of Ag-containing As_2S_3 thin films. J. Phys. Chem. Solids 68, P. 920–925 (2007).
9. Kovalskiy, A., Vlcek, M., Jain, H., Fiserova, A., Waits, C. M. and Dubey, M. Development of chalcogenide glass photoresists for grayscale lithography. J. Non-Cryst. Solids 352. – P. 589–594 (2006).
10. Kovalskiy A., Cech J., Tan C. L., Heffner W. R., Miller E., Waits C. M., Dubey M., Churaman W., Vlcek M., Jain H.. Chalcogenide glass thin film resists for grayscale lithography. Proc. of SPIE. 2009. Vol. 7273, P. 72734A-1.

© В. И. Наливайко, М. А. Пономарева, 2022