

ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ ФОТОЛИТОГРАФИЯ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДНОГО СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА

© 2007 г. С. Н. Корешев*, доктор техн. наук; А. В. Белых**, В. П. Ратушный***

* СПб ГУ ИТМО

** ЗАО “ХолоГрэйт”, Санкт-Петербург

*** ЗАО “ХолоГрэйт”, Санкт-Петербург

Предложены и исследованы две возможные реализации технологии проекционной голографической фотолитографии, базирующиеся на использовании отражательных рельефно-фазовых голограмм-проекторов, изготовленных на халькогенидной регистрирующей среде, и защитных масок из тонких пленок халькогенидного стеклообразного полупроводника (ХСП). Одна из них включает в себя использование защитной маски из химически проявляемого ХСП, являющегося, по своей сути, негативным неорганическим фоторезистом. Вторая – основана на использовании голограммы-проектора и двух последовательно располагаемых защитных масок, одна из которых выполняется из ХСП, последовательно проявляемого методами химического и ионного травления, а другая представляет собой пленку хрома, изменяющую свою структуру в процессе ионно-плазменной обработки.

Коды OCIS: 090.0090, 110.3960.

Поступила в редакцию 01.02.2007.

Введение

Противоречивость требований, предъявляемых к современному фотолитографическому оборудованию и включающих в себя необходимость уменьшения характеристических размеров изготавливаемых полупроводниковых и оптоэлектронных структур при существенном увеличении площади одновременно экспонируемого участка поверхности изготавливаемого устройства, обуславливает перспективность разработки принципиально новых методов фотолитографии, например, методов, основанных на принципах голографии. Успешность практического применения принципов голографии в фотолитографическом процессе во многом определяется выбором регистрирующей среды, используемой для изготовления голограмм-проекторов [1].

Описанные к настоящему времени и пригодные к практическому использованию варианты голографического фотолитографического процесса базируются на использовании для регистрации голограмм-проекторов либо фотополимера Du Pont [2, 3], либо тонких слоев халькогенидного стеклообразного полупроводника (ХСП) [4, 5]. Фотополимер Du Pont позволяет получать фазовые голограммы с объемными свойствами, работающие как на пропускание, так и на отражение. Восстановление же обоих указанных выше типов фотополимерных голограмм может осуществляться лишь при условии проникновения восстанавливающей волны в толщу носителя голограммы, т. е. для восстанавливающего излучения фотополимерная голограмма должна быть оптически прозрачной. В голографической фотолитографии

фотополимерная регистрирующая среда применяется исключительно для регистрации голограмм фотошаблонов в схеме Стетсона [6], предполагающей использование голограмм полного внутреннего отражения для реализации практически контактного метода фотолитографии. Тонкие же пленки ХСП, обладающие в зависимости от состава и способа постэкспозиционной обработки свойствами позитивного, либо негативного фоторезиста, в голографии обычно используются для получения отражательных рельефно-фазовых голограмм [7, 8]. В голографической проекционной фотолитографии они применяются для получения голограмм-проекторов, выполняемых в виде голограмм Френеля, либо голограмм сфокусированного изображения.

Построение фотолитографического процесса на базе отражательных рельефно-фазовых голограмм снимает требование оптической прозрачности голографической регистрирующей среды для восстанавливающего излучения. Кроме того, применение ХСП в качестве материала для записи голограмм, допускающего его нанесение на подложки методом вакуумного распыления и безусловную постэкспозиционную обработку, позволяет минимизировать, обусловленные регистрирующей средой ошибки волнового фронта, восстанавливаемого голограммами-проекторами.

Еще одна интересная особенность применения тонких пленок ХСП в голографической фотолитографии состоит в возможности реализации чисто “халькогенидных” вариантов технологического процесса, свободных от использования органических фоторезистов, даже для целей создания защитной

маски, прикрывающей отдельные участки обрабатываемой поверхности, например, поверхности полупроводниковой пластины. Научные основы именно таких вариантов фотолитографического процесса были разработаны нами в ходе выполнения НИР, результаты которой представлены в настоящей статье. Отметим, что все эксперименты, описанные в настоящей работе, проводились с помощью излучения аргонового лазера с длиной волны 488 нм, что объясняется отсутствием в нашем распоряжении источника света и оптических систем, необходимых для проведения работ в более привычном для фотолитографии ультрафиолетовом (УФ) диапазоне спектра. Вместе с тем, имеющиеся в литературе данные о спектральной чувствительности тонких пленок ХСП и особенности изображающих свойств используемых в настоящей работе голограмм-проекторов позволяют говорить о возможности переноса разработанных нами техпроцессов в ближнюю и даже в дальнюю, достигающую 193 нм, УФ области спектра.

Проекционная голографическая фотолитография, основанная на использовании голограмм-проекторов и защитных масок на основе ХСП

В работе [9] описаны разработанные нами ранее основы базовой технологии проекционной голографической фотолитографии с использованием отражательных голограмм-проекторов и позитивного фоторезиста Шипли AZ-1350. Выбор именно этого фоторезиста для использования в базовом технологическом процессе объясняется его светочувствительностью в видимом участке спектра. Дело в том, что, как следует из литературы, в настоящее время в мире коммерчески доступны лишь два фоторезиста, обладающих светочувствительностью на длине волны 0,488 мкм. Это упоминавшийся выше AZ-1350 и японский фоторезист TSMR-8900 [10]. Оба этих резиста позитивные и для обоих из них длина волны 0,488 мкм практически находится на границе светочувствительности, что не позволяет полностью реализовать все возможности этих резистов в разработанном нами технологическом процессе.

Используемый нами для регистрации отражательных рельефно-фазовых голограмм-проекторов ХСП [4], по своей сути, является неорганическим негативным фоторезистом и, в принципе, может быть использован в фотолитографическом процессе для изготовления защитных масок. В рамках настоящей работы нами были изготовлены и экспериментально проверены два чисто “халькогенидных” варианта технологии проекционной большепольной голографической фотолитографии. Оба

эти варианта базируются на использовании выполненных на халькогенидных пленках отражательных рельефно-фазовых голограмм-проекторов [9] для формирования распределения интенсивности экспонирующего излучения и на использовании пленок ХСП [7] в качестве фоторезиста, из которого формируется защитная маска.

Первый вариант мало отличается от базового технологического процесса [9]. Он также включает в себя операции регистрации и проявления голограммы-проектора, ее восстановление, обеспечивающее изготовление защитной фоторезистивной маски на поверхности полупроводниковой или стеклянной пластины, проявление экспонированного слоя фоторезиста до материала подложки и последующее избирательное травление ее через окна в защитной фоторезистивной маске. При этом входящие в процесс операции регистрации и восстановления голограммы-проектора ничем не отличаются от описанных ранее соответствующих операций. Главное же отличие данного варианта технологического процесса от описанного выше состоит в использовании слоев ХСП для изготовления защитной маски и, соответственно, использования для проявления защитной маски не слабого раствора КОН, как это было в случае AZ-1350 [9], а проявляющего раствора на основе дипентиламина и триэтилфосфата. Здесь необходимо отметить, что присущие халькогенидным полупроводникам свойства негативных фоторезистов обеспечивают формирование окон в изготовленных на их основе защитных масках на неэкспонированных участках поверхности фоторезиста.

Данный вариант технологического процесса был опробован нами в процессе переноса на покрытую слоем хрома стеклянную пластину элементов разводки проводников описанного в [9] четырехэлементного фотоприемника диаметром 15 мм с минимальным размером элементов отображаемой структуры 1,3 мкм. Работа выполнялась при толщинах пленки хрома и пленки четырехкомпонентного халькогенидного полупроводника, содержащего мышьяк, серу, селен и сурьму, равных соответственно 0,14 и 0,25 мкм. Нанесение хрома проводилось путем магнетронного распыления, а халькогенидного полупроводника – вакуумным испарением. Проявление полупроводника осуществлялось до полного удаления материала защитной маски с пленки хрома. При этом была установлена целесообразность удаления продуктов распада с проявляемой пленки халькогенидного полупроводника путем введения в процесс проявления нескольких промежуточных операций промывки обрабатываемой пленки. Контроль процесса проявления проводился визуально с помощью микроскопа. Травление пленки хрома через окна в защитной маске

осуществлялось цериевым травителем с добавлением серной кислоты.

На рис. 1 представлена сделанная с помощью микроскопа и цифровой камеры фотография хромовых ламелей на стеклянной подложке, полученных по описанному варианту технологического процесса. Отметим, что ширина тонких проводников на разводке фотоприемника должна быть равна ширине промежутков между ними. Однако на рис. 1 ясно видно, что ширина промежутков между тонкими проводниками (светлые полосы на рисунке) явно превышает ширину самих проводников (темные линии на рисунке). Напомним, что изображение, представленное на рис. 1, выглядит негативным по сравнению с изображениями структур, полученных по базовой технологии с помощью позитивного фоторезиста AZ-1350 [9], что обусловлено негативным характером использованного техпроцесса. Наблюдаемое на рис. 1 существенное, достигающее 1,5 раз, уширение промежутков между проводниками является следствием избыточного травления окон халькогенидной защитной маски в процессе ее проявления. Избежать этого можно двумя следующими методами. Один из них состоит в оптимизации толщины слоя ХСП и состава проявляющего раствора. Второй (наиболее интересный, с нашей точки зрения), состоит в ионно-плазменном травлении ХСП [11, 12].

Проведенное нами исследование закономерностей ионно-плазменного травления слоев ХСП привело к разработке еще одного весьма интересного варианта технологического процесса субмикронной проекционной голографической фотолитографии. В его основу положено использование двух защитных масок, располагаемых последовательно. Одна из масок выполняется из ХСП, другая – из метал-

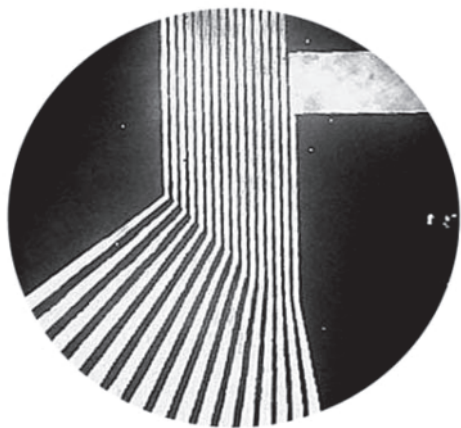


Рис. 1. Хромовые ламели, созданные методом проекционной голографической фотолитографии с помощью маски из ХСП (негативный вариант техпроцесса).

лического хрома. Реализация этого варианта технологии проекционной голографической фотолитографии предполагает использование голограммы-проектора для формирования распределения интенсивности, экспонирующей подлежащую обработке поверхность, последовательно покрытую тонкими слоями хрома и ХСП; постэкспозиционное поверхностное проявление пленки ХСП, продолжение проявления полупроводника ионно-плазменной обработкой в среде инертного газа до появления окон, открывающих поверхность хрома; удаление защитной халькогенидной маски раствором едкой щелочи и последующее химическое травление пленки хрома в цериевом травителе с добавлением серной кислоты.

Суть этой технологии состоит в том, что ионно-плазменная обработка слоя изначально аморфного хрома, осуществляемая через окна в защитной халькогенидной маске в процессе ее проявления, приводит к переходу находящихся под окнами защитной халькогенидной маски участков поверхности хрома в кристаллическое состояние, отличающееся повышенной устойчивостью к цериевому травителю. При этом последующее, осуществляемое без какой-либо защитной маски, травление хромовой пленки в цериевом травителе обеспечивает получение на хромовой пленке структур, подобных тем, которые получались в первом варианте технологического процесса, основанном на использовании позитивного фоторезиста AZ-1350. Это происходит за счет эффекта рекристаллизации пленки хрома под действием ионного излучения, что приводит к существенной разнице скоростей травления аморфного и кристаллического участков указанной пленки. Таким образом, данный вариант техпроцесса предполагает последовательное использование двух защитных масок. Одна из них формируется из обладающего свойствами негативного фоторезиста ХСП, а другая – из аморфного хрома, также обладающего свойствами негативного фоторезиста в условиях ионно-плазменной обработки.

Практическая реализация этого варианта технологии и оптимизация режимов входящих в ее состав операций проводились нами, как и ранее, на примере изготовления разводки проводников четырехэлементного фотоприемника [9]. Эти работы выполнялись при толщинах пленок ХСП и аморфного хрома 0,25 мкм и 0,16 мкм соответственно. Напыление пленок осуществлялось теми же методами, что и ранее, халькогенидных – методом вакуумного распыления, а аморфных хромовых – методом магнетронного распыления. Первоначальное химическое проявление экспонированного ХСП проводилось до глубин рельефа около 0,1–0,15 мкм. Дальнейшее ионно-плазменное проявление прово-

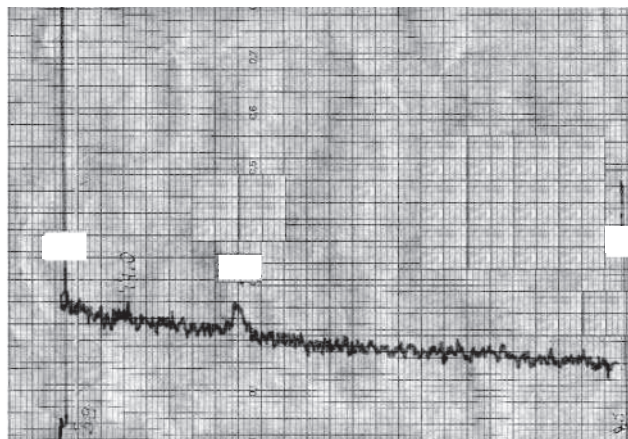
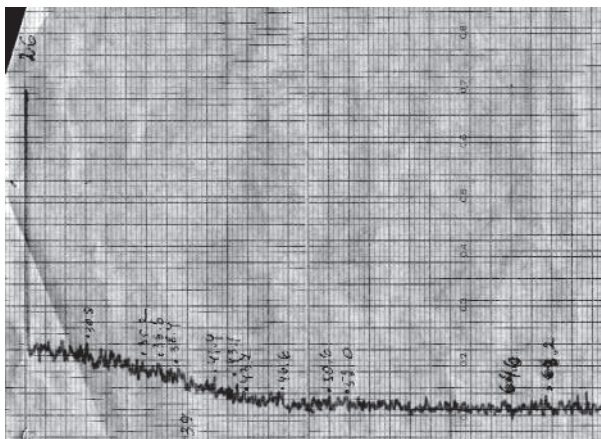


Рис. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа пленок хрома.

дилось в вакуумной камере, откачанной до давления около 10^{-3} Па и заполненной аргоном. В качестве источника ионного пучка в работе использовался источник Кауфмана, обеспечивающий близкий к нормальному угол падения ионного пучка на обрабатываемую поверхность. Удаление защитной маски из ХСП осуществлялось в концентрированном растворе щелочи. Химическое травление пленки хрома проводилось в травителе на основе солей церия с добавлением серной кислоты. Время травления хрома составляло 7–15 мин, что обеспечивало полное удаление аморфного хрома с подложки и не оказывало практически никакого влияния на участки кристаллического хрома. Полученное в экспериментах отношение скоростей травления аморфного и кристаллического хрома (селективность) равнялось 4,9. Наличие структурных превращений пленки хрома, т. е. ее переход из аморфного состоя-

ния в кристаллическое под воздействием потока ионов, проверялось нами экспериментально путем проведения сравнительного рентгеноструктурного анализа пленок хрома, подвергавшихся воздействию ионного пучка, и пленок, защищенных от него слоем ХСП. На рис. 2 приведены результаты рентгеноструктурного анализа пленок хрома, выполненного на длине волны 1,8 нм. На рис. 2а представлен график, полученный при исследовании пленки хрома, защищенной слоем ХСП, в процессе ионно-плазменной обработки. График, приведенный на рис. 2б, был получен при исследовании подвергшейся ионно-плазменной обработке незащищенной пленки хрома, располагаемой в окнах халькогенидной маски. На рис. 2б хорошо виден отсутствующий на рис. 2а пик брэгговского коэффициента отражения, соответствующий структуре кристаллического хрома. Высокое качество субмикронных структур, получаемых двухмасочным методом проекционной большепольной голографической фотолитографии, иллюстрирует приведенная на рис. 3 фотография полученных по этой технологии хромовых ламелей на стеклянной подложке.



Рис. 3. Хромовые ламели шириной 1,3 мкм на стеклянной подложке созданные двухмасочным методом по технологии проекционной голографической фотолитографии.

Использование защитных масок из ХСП в бесшаблонной голографической фотолитографии

Разработанные в ходе выполнения настоящей работы технологические приемы, основанные на использовании защитных масок из слоев ХСП, могут найти применение не только в проекционной голографической фотолитографии, но практически и во всех существующих на сегодняшний день видах фотолитографии, реализуемых в области спектральной чувствительности халькогенидных полупроводников. В частности, одним из перспективных их применений может явиться классическая гологра-

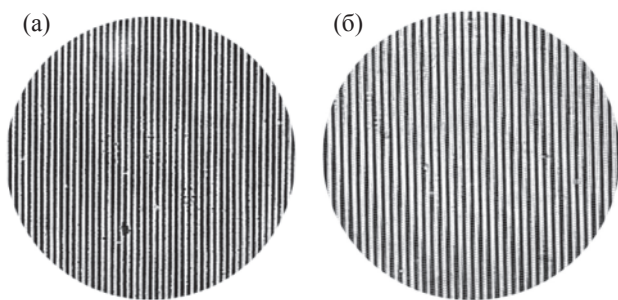


Рис. 4. Фотографии участков хромовых измерительных решеток, изготовленных на стеклянных подложках по обычному негативному варианту процесса (а) и по двухмасочной позитивной технологии (б).

фическая фотолитография, обычно используемая для изготовления фотонных кристаллов и голограммных оптических элементов [13]. Главная отличительная черта этого метода фотолитографии состоит в отсутствии фотошаблона и использовании интерференционной картины для экспонирования фоторезиста при создании защитной маски.

Возможность и перспективность использования защитных масок из ХСП в такого рода фотолитографическом процессе показаны нами в ходе изготовления измерительных решеток для отсчетных устройств. Эти решетки представляют собой прямолинейные хромовые ламели, эквидистантно располагаемые на стеклянной подложке. Частота следования ламелей составляет 300 мм^{-1} . При их изготовлении распределение интенсивности экспонирующего излучения аргонового лазера с длиной волны $0,488 \text{ мкм}$ формировалось путем суперпозиции двух параллельных пучков лучей. Используя в работе слои хрома и ХСП ничем не отличались от слоев, описанных ранее. Постэкспозиционная обработка слоев ХСП проводилась как по негативному варианту процесса, так и по двухмасочному позитивному варианту технологии. Качество полученных решеток иллюстрируют приведенные на рис. 4, фотографии хромовых ламелей, изготовленных методом голографической фотолитографии с использованием халькогенидных защитных масок по обычному негативному варианту процесса (а) и по двухмасочной позитивной технологии (б).

Проведенные нами измерения показали, что период следования ламелей на обеих решетках соответствует заданному периоду. Отметим, что пространственной частоте 300 мм^{-1} соответствует период следования ламелей $3,3 \text{ мкм}$. При этом ширина ламелей на решетках, полученных по негативному варианту техпроцесса голографической фотолитографии, составляет $0,8 \text{ мкм}$ и примерно в два раза превышает составляющую $0,4 \text{ мкм}$ ширину ламелей, полученных по двухмасочному позитивному

варианту технологии. Такая разница в ширине ламелей, полученных при одинаковых экспозициях и толщинах халькогенидной пленки, может быть объяснена упоминавшимся выше избыточным боковым травлением пленки в процессе ее проявления. Об этом же свидетельствует заметная на глаз большая резкость края ламелей, изготовленных по двухмасочной позитивной технологии. Полученные результаты позволяют сделать выводы о целесообразности и перспективности использования защитных масок из ХСП в технологии голографической фотолитографии.

Заключение

В результате выполнения настоящей работы предложены и разработаны два варианта голографической технологии высокоразрешающей проекционной фотолитографии с использованием аргонового лазера с длиной волны $0,488 \text{ мкм}$ и показана их пригодность для изготовления устройств оптоинформатики и электроники. Первый вариант – односторонний негативный процесс, основанный на формировании защитных масок с помощью тонкого слоя четырехкомпонентного халькогенидного стеклообразного полупроводника. Второй вариант (двухмасочный) основан на наличии выявленного нами в тонких пленках хрома (нанесенных на стеклянные подложки) перехода из аморфного состояния в кристаллическое под действием ионно-плазменной обработки в среде аргона.

На примере изготовления измерительных решеток для отсчетных устройств экспериментально показана возможность применения разработанных вариантов техпроцесса в бесшаблонной интерференционной голографической фотолитографии. Изготовлены образцы решеток с пространственной частотой 300 мм^{-1} и шириной ламелей $0,4 \text{ мкм}$.

Работа частично финансировалась за счет средств Гранта правительства Санкт-Петербурга в сфере научной и научно-технической деятельности (договор № 25/06 от 16 мая 2006).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мороз У. Микролитография. М.: Мир, 1990. 1240 с.
2. Ehbets P., Herzig H., Kuittinen M., Clube F., Darbellay Y. High-carrier-frequency fan-out gratings fabricated by total internal reflection holographic lithography // Opt. Eng. 1995. V. 34. № 8. P. 2377–2383.
3. Clube F., Gray S., Struchen D., Tisserand J., Malfroy S., Darbellay Y. Holographic microlithography // Opt. Eng. 1995. V. 34. № 9. P. 2724–2730.
4. Корешев С.Н., Ратушный В.П. Использование метода голографии для получения изображений двумер-

- ных объектов при решении задач фотолитографии высокого разрешения // Оптический журнал. 2004. Т. 71. № 10. С. 32–39.
5. *Корешев С.Н., Ратушный В.П.* Голограммы сфокусированного изображения в задаче высокоразрешающей проекционной голографической фотолитографии // Опт. и спектр. 2006. Т. 101. № 6. С. 1038–1042.
6. *Stetson K.A.* Holography with total internally reflected light // Appl. Phys. Lett. 1967. V. 11. P. 225.
7. *Jusupov I.J., Mikhailov M.D.* Investigation of the arsenic sulphide films for relief-phase holograms // Proc. SPIE. 1989. V. 1238. P. 240–247.
8. *Teteris J., Reinfelde M.* Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2003. V. 5. № 5. P. 1355–1360.
9. *Корешев С.Н., Ратушный В.П.* Основы технологии голографической субмикронной фотолитографии // Научно-технич. вестн. СПб ГУ ИТМО. 2005. В. 23. С. 34–42.
10. *Nagashima K., Longsen L.* Reconstruction of Fresnel holograms using photoresist emulsion // Atti Della “Fonduzione Giorgio Ronchi”. 2003. Anno LVIII. № 2. P. 229–233.
11. *Ивановский Г.Ф., Петров В.И.* Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986. 232 с.
12. *Сопинский Н.В., Романенко П.Ф., Индутный И.З.* Использование эффекта взаимодействия пленок серебра и триселенида мышьяка для профилирования голограммных дифракционных решеток // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 2. С. 71–76.
13. *Berger V., Gauthier-Lafaye O., Costard E.* Fabrication of a 2D photonics band gap by a holographic method // Electronics letters. 1997. V. 33. № 5. P. 425–426.
-