

УДК 535.317.1:621.9.048

А. А. БАРАБОШИНА¹, Т. В. СВИРИДОВА¹, Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ¹, А. И. КОКОРИН²,
член-корреспондент Д. В. СВИРИДОВ¹

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФОТОРЕЗИСТЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА И ВАНАДИЯ

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

anya15789@mail.ru; sviridova@bsu.by; Gaevskaya@bsu.by; sviridov@bsu.by

²Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия
kokorin@chph.ras.ru

Продемонстрирована возможность использования тонких пленок смешанного молибден-ванадиевого оксида в качестве неорганического фоторезистного материала для получения высокоустойчивых рисунков-масок. В основе фоточувствительности систем такого рода лежит фотоиндуцированная поликонденсация олигомеров смешанных полиоксокислот в пленках ксерогеля $V_2O_5 : MoO_3$.

Ключевые слова: смешанный оксид молибдена-ванадия, фотолитография, неорганический фоторезист.

A. A. BARABOSHINA¹, T. V. SVIRIDOVA¹, L. S. TSYBULSKAJA¹, A. I. KOKORIN², D. V. SVIRIDOV¹

INORGANIC PHOTORESISTS BASED ON MIXED OXIDES OF MOLYBDENUM AND VANADIUM

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus

anya15789@mail.ru; sviridova@bsu.by; Gaevskaya@bsu.by; sviridov@bsu.by

²Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
kokorin@chph.ras.ru

The possibility of application of thin films of molybdenum-vanadium oxide as the photoresist material was demonstrated. The photosensitivity of such a system was due to the photo-induced polycondensation of polymolybdic acid oligomers in xerogel $V_2O_5 : MoO_3$ films.

Keywords: molybdenum-vanadium mixed oxide, photolithography, inorganic photoresist.

Введение. В последнее время неорганические оксиды (прежде всего, оксиды титана и ванадия) рассматриваются в качестве перспективных фоторезистов для литографических приложений [1; 2]. Отличительной чертой оксидных фоторезистов является их высокая чувствительность к действию актиничного излучения, малая дефектность, высокая контрастность, а также несвойственная традиционным органическим фоторезистам высокая плазмо- и термостабильность, что открывает возможность «сухого» (плазмохимического) проявления топологических рисунков [3]. Последнее обстоятельство позволяет получать высокостойкие маски для глубокого ионного травления нижележащего полупроводникового материала и, таким образом, отказаться от использования сложных многослойных маскирующих систем, включающих как термостойкие, так и фоточувствительные слои [4].

Одним из наиболее разработанных способов получения фоторезистных пленок на основе неорганических оксидов (в частности, на основе оксидов ванадия и молибдена) является их плазменный либо электрохимический синтез [2; 4]. Недостатком данных способов является то, что он дает пленки, состав которых неконтролируемым образом меняется по толщине [3]. В свою очередь, возможность использования в качестве фоторезистных материалов пленок TiO_2 , полученных золь-гель методом, существенно ограничивается необходимостью их высокотемпературной обработки для придания достаточной фоточувствительности [2].

В качестве альтернативного способа получения пленок оксидного фоторезиста может рассматриваться сольвотермический синтез, предполагающий использование в качестве прекурсо-

ра соответствующих полиоксокислот в виде водных растворов [5]. Достоинствами такого способа синтеза является возможность управления процессом осаждения за счет варьирования концентрации прекурсоров и pH раствора, а также перспективы простого получения пленок смешанных оксидов, для которых можно ожидать высокого уровня аморфизации, что важно с точки зрения достижения высокой разрешающей способности. В связи с этим в рамках настоящего исследования ставилась задача изучения возможности использования в качестве фоторезистных материалов пленок на основе смешанных оксидов молибдена и ванадия, полученных сольвотермическим методом из водных растворов соответствующих оксокислот.

Материалы и методы исследования. Пленки смешанных оксидов молибдена и ванадия наносились путем полива предварительно профильтрованных водных 0,5 М растворов смешанных оксокислот на вращающиеся гидрофилизированные стеклянные и кремниевые подложки (скорость вращения 2300 об/мин). Водные растворы смешанных оксокислот (мольное соотношение V : Mo составляло 1 : 3, 2 : 3, 1 : 1, 3 : 2, 3 : 1) были получены методом ионного обмена из смеси растворов парамолибдата и метаванадата аммония с использованием катионита КУ-2 в Н-форме [5]. Полученные оксидные пленки облучались с использованием ультрафиолетовой (УФ) лампы Philips TUV 15 (длина волны 253,7 нм, интенсивность 1,5 мВт/см²) с использованием кварцевого фотошаблона в виде параллельных дорожек. Проявление полученного рисунка проводилось в 0,1 М растворе уксусной кислоты. Время проявления составляло 5 мин. Проявленные образцы тщательно промывались в дистиллированной воде и сушились в темновых условиях на воздухе.

Исследование микрогеометрии поверхности полученных пленок ксерогелей V₂O₅ : MoO₃ выполнялось с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420 и атомно-силового микроскопа NT-206. Спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены с помощью КР-микроскопа Nanofinder ТИИ.

Результаты и их обсуждение. Выполненное исследование показало, что пленки ксерогелей, полученные из смешанных молибден-ванадиевых полиоксокислот, характеризуются высокой кроющей способностью и адгезией к подложке. При этом пленки сохраняют высокую эластичность и не подвергаются растрескиванию при хранении. В то же время выполненное электронно-микроскопическое исследование показало (рис. 1), что пленки без видимых признаков обра-

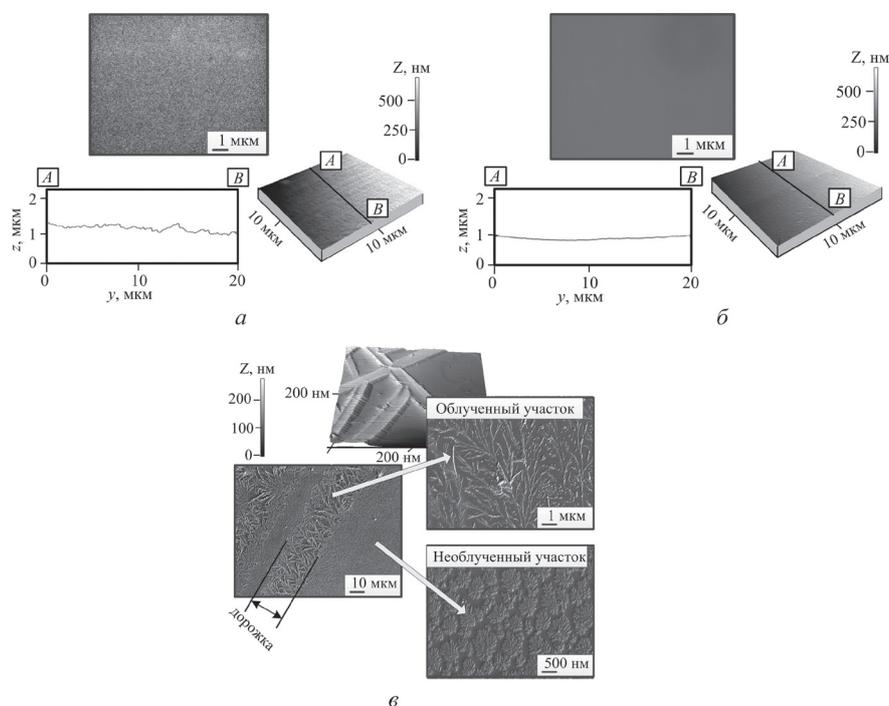


Рис. 1. Электронномикроскопические изображения, дополненные атомно-силовыми трехмерными изображениями и профилями поверхности для пленок ксерогеля V₂O₅ : MoO₃ (мольное соотношение V : Mo = 3 : 2) до облучения (а), после УФ-облучения в течение 10 мин (б); изображения дорожек, полученных на поверхности пленки ксерогеля в результате облучения через маску в течение 30 мин (в)

зования надструктур в объеме ксерогеля могут быть получены из раствора смешанной молибден-ванадиевой кислоты, мольное содержание V : Mo в которой составляет 3 : 2. Исследование таких пленок с помощью атомной силовой микроскопии показало наличие сетчатой микрогеометрии поверхности, образование которой можно объяснить сформированной характерными для неорганических кислот-полимеров протяженными олигомерными образованиями [6]. Среднеквадратичное отклонение профиля поверхности для пленок такого рода составляет 25 нм. Облучение молибден-ванадиевых оксидно-гидроксидных пленок приводит к уменьшению их микрошероховатости, что хорошо прослеживается как на электронномикроскопических изображениях, так и на изображениях, полученных методом атомно-силовой микроскопии (анализ последних свидетельствует о том, что среднеквадратичное отклонение профиля поверхности в случае облученных пленок снижается до 7–10 нм) (рис. 1). Можно предположить, что УФ-облучение способствует активированию олигомерных остатков и стимулирует их поликонденсационную активность, результатом чего является протекание объемной сшивки в пленке ксерогеля.

О характере протекающих в условиях УФ-облучения фотоиндуцированных процессах свидетельствуют и изменения в КР-спектрах пленок ксерогеля $V_2O_5 : MoO_3$ в результате экспонирования: как видно на рис. 2, облучение сопровождается быстрой деградацией пика в области 716 см^{-1} , соответствующего колебаниям группы V-O-H [7], что указывает на протекание поликонденсационных процессов с переходом оловых связей в оксоловые [6]. Одновременно наблюдается расширение пика в области 823 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям группы V-O-V [7] и его сдвигу в область более высоких частот, что позволяет сделать вывод о преимущественном образовании гетероатомных мостиковых структур V-O-Mo с формированием смешанного оксида.

Принудительная поликонденсация в пленке ксерогеля, протекающая на облучаемых участках, придает ему нерастворимость в кислых средах, что позволяет использовать такие пленки в качестве неорганического фоторезистного материала. Как видно на рис. 3, облучение пленок $V_2O_5 : MoO_3$ (3 : 2) через фотошаблон и последующее травление в растворе уксусной кислоты приводит к формированию микродорожек, характеризующихся высокой крутизной края (свыше

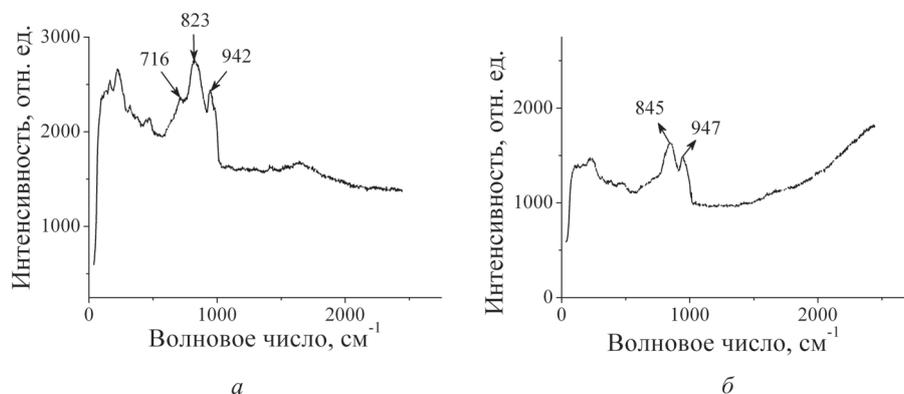


Рис. 2. Спектры КР-пленок ксерогеля $V_2O_5 : MoO_3$ до облучения (а), после УФ-облучения в течение 10 мин (б)

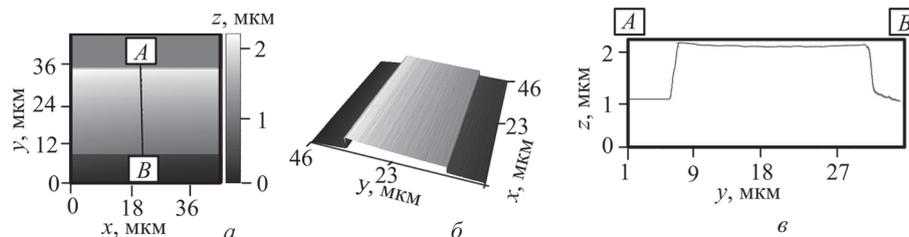


Рис. 3. Двумерное (а), трехмерное атомно-силовое (б) изображения и профиль поверхности (в), соответствующий отрезку АВ, для дорожки травления, полученной на поверхности пленок ксерогеля $V_2O_5 : MoO_3$ за счет УФ-облучения с использованием фотошаблона в течение 10 мин

80°) и отсутствием дефектов. Для получаемого топологического микрорисунка характерно высокое аспектное отношение (толщина пленки составляет 1 мкм при ширине дорожки 20 мкм), а скорость травления необлученных участков пленки ксерогеля при проявлении достигает 1,5 мкм/мин.

При продолжительном экспонировании (свыше 10 мин) протекает дальнейшая полимеризация олигомерных остатков в структуре ксерогеля $V_2O_5 : MoO_3$, результатом чего является формирование на поверхности облученной пленки протяженных мультимикронных кристаллитов ветвевой формы (рис. 1). При этом защищенная маской поверхность также начинает трансформироваться, по-видимому, в результате слабого термического воздействия и на ее поверхности происходит формирование разветвленных кристаллических образований, размер которых в ряде случаев достигает 500 нм.

Заключение. Таким образом, возможность индуцирования под действием УФ-облучения процессов поликонденсации в пленках ксерогелей смешанных молибден-ванадиевых оксидов, полученных из соответствующих оксокислот, позволяет использовать их в качестве неорганических фоторезистных материалов. При этом растворимость таких резистов управляется низкими дозами облучения ($\sim 0,1$ Дж · см⁻²); при больших дозах облучения в ксерогеле начинают протекать процессы кристаллизации.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ (грант X14P-076) и РФФИ (грант № 14-03-90020-Бел-а).

Список использованной литературы

1. Liu, B. Sub-100 nm nanolithography and pattern transfer on sol-gel-derived TiO₂ resist / B. Liu, S.-T. Ho // J. Electrochem. Soc. – 2008. – Vol. 155. – P. P57–P60.
2. Лазерно-стимулированная модификация свойств оксидов переходных металлов / А. М. Ильин [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1997. – Т. 82. – С. 32–38.
3. Chudnovskii, F. A. Metal-insulator phase transition in disordered VO₂ / F. A. Chudnovskii, G. B. Stefanovich // J. Solid State Chem. – 1992. – Vol. 98. – P. 137–145.
4. van Zant, P. Microchip fabrication / P. van Zant. – NY, 1997.
5. Sviridova, T. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis / T. V. Sviridova, L. I. Stepanova, D. V. Sviridov // Molybdenum: Characteristics, Production and Applications / ed. by M. Ortiz [et al.]. – NY, 2012. – P. 147–179.
6. Livage, J. Sol-gel chemistry of transition metal oxides / J. Livage, M. Henry, C. Sanchez // Progr. Solid State Chem. – 1988. – Vol. 18. – P. 259–341.
7. Авдеев, В. И. Моделирование активных центров нанесенных катализаторов V₂O₅/SiO₂ и V₂O₅/TiO₂. Теоретический анализ оптических свойств методом DFT / В. И. Авдеев, Г. М. Жидомиров // Журн. структурной химии. – 2005. – Т. 46. – С. 599–612.

Поступило в редакцию 04.02.2015