

РАДИОЭЛЕКТРОНИКА И ПРИБОРОСТРОЕНИЕ

УДК 539.216.2

Н. В. ГАПОНЕНКО

ФОРМИРОВАНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНОДИРОВАНИЯ, ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-СИНТЕЗА И ФОТОЛИТОГРАФИИ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

(Поступила в редакцию 28.11.2013)

Введение. Пленочные структуры, сформированные электрохимическим анодированием алюминия и золь-гель-методом, представляют интерес для различного применения. Возможность изменения периода ячейки и размера пор пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) [1], а также формирование регулярной высокоупорядоченной структуры [2] повышают интерес к использованию пленок ПАОА для планарных фотонно-кристаллических волноводов, в которых снижение потерь электромагнитного излучения при распространении по волноводу обеспечивается за счет интерференции в двумерном фотонном кристалле [3]. Фотолюминесценция тербия и европия, введенного в поры анодного оксида алюминия в процессе золь-гель-синтеза или методом осаждения солей из растворов в соответствии с рисунком изображения, представляет интерес для изготовления элементов защиты информации на алюминии [4]. Люминесценция эрбия в составе оксидов, сформированных в ПАОА золь-гель-методом, указывает на перспективу разработки микролазеров [5] и планарных эрбиевых усилителей [6]. Синтез радиационно-стойких композитов золь-гель-методом или соосаждением (в частности, гранатов и перовскитов, легированных лантаноидами, и их люминесценция под воздействием рентгеновского излучения) может найти применение для пленочных конверторов рентгеновского излучения [7, 8].

Для практического использования пленок ПАОА, содержащего композит в порах или на его поверхности, требуется разработка технологии формирования рисунка для структуры композит/ПАОА в соответствии с рисунком фотошаблона. При этом, несмотря на ряд разработок формирования рисунка для сравнительно тонких пленок ПАОА с использованием нанесения металлической маски [9], целесообразно развитие технологии формирования подобных структур для толстых пленок ПАОА с морфологией, соответствующей рисунку фотошаблона без металлической маски, что понизило бы себестоимость изготовления подобных структур. При этом использование в технологическом маршруте синтеза ксерогеля, легированного лантаноидами, дает возможность формирования структур с длиной волны излучения, соответствующей типу легирующего иона в диапазоне от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного, что может расширить область применения подобных структур.

В данной работе исследовалась возможность изготовления планарных структур на основе ксерогелей, сформированных на ПАОА с применением фотолиитографии без металлической маски. Методом растровой электронной микроскопии проанализирована морфология структур, отличающихся размером пор ПАОА.

Методика приготовления образцов. Подготовка образцов включала в себя несколько основных стадий: формирование ПАОА различной морфологии, нанесение на его поверхность

золя и формирование ксерогеля, нанесение фоторезиста, фотолитографию и химическое травление. Для анодирования алюминия использовались подложки кремния, содержащие напыленный слой алюминия толщиной 7–8 мкм, и алюминиевая фольга толщиной 200 мкм.

Анодирование проводилось при напряжении 30–100 В в электролитической ячейке объемом 1 л при непрерывном перемешивании. Для формирования ПАОА различной морфологии в качестве электролита применялись водные растворы щавелевой кислоты концентрацией 0,4 моль/л при напряжении анодирования 30 В, ортофосфорной кислоты концентрацией 1 моль/л при напряжении 100 В, 10%-ной серной кислоты с прибавлением 5 % щавелевой кислоты при напряжении 20 В. Далее пленки ПАОА покрывались слоем ксерогеля. Для синтеза ксерогеля приготовлен золь по методике [10], соответствующий составу 40%TiO₂/60%Eu₂O₃. По нашим данным, синтез пленок оксида титана золь-гель-методом дает более воспроизводимые результаты по сравнению с пленками ксерогелей, соответствующих составу оксида кремния, оксида алюминия и виллемита. Введение в состав золь нитрата европия или других лантаноидов позволит в дальнейшем использовать аналогичные структуры для возбуждения в них люминесценции лантаноидов. Пленки ксерогеля состава 40%TiO₂ / 60%Eu₂O₃ на поверхности ПАОА формировались методом центрифугирования с последующей термообработкой на воздухе при 150–200 °С в течение 10–30 мин после нанесения каждого слоя. Затем на синтезированные структуры алюминий/ПАОА/ ксерогель оксида титана наносился фоторезист FP-S 1831 и выполнялась фотолитография в соответствии с рисунком разработанного тестового металлизированного фотошаблона. Рисунок изображения включал в себя фрагменты микроцилиндров и волноводов. Анизотропное травление в окнах литографической маски осуществлялось в 2 %-ном растворе фторида аммония в соляной кислоте в течение 4–6 мин. Синтезируемые структуры исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа HITACHI H-800.

Результаты и их обсуждение. Проведенные ранее исследования методами атомно-силовой микроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов показали, что последовательное нанесение от 1 до 10 слоев ксерогеля оксида титана на ПАОА с размером пор 30–40 нм центрифугированием и термообработкой при 900 °С приводит к проникновению ксерогеля в поры, формированию слоя ксерогеля на поверхности ПАОА и планаризации поверхности [11]. Травление структуры и морфология протравленных участков при этом не исследовались. При использовании пленок ПАОА на алюминии температура термообработки снижается до 400–500 °С.

Анализ морфологии сформированных структур показывает, что при размере пор более 50 нм пленка ксерогеля оксида титана на его поверхности формируется несплошная и неоднородная, что обусловлено, на наш взгляд, частичным затеканием золь в поры и формированием ксерогеля (рис. 1, а, б). Последующие формирование фоторезиста, фотолитография и удаление фоторезиста приводят к образованию неровных краев рисунка изображения (рис. 1 в).

Использование ПАОА с размером пор менее 25 нм дает лучшие результаты. На рис. 2 приведены изображения ПАОА, полученные в электролитах щавелевой и серной кислот.

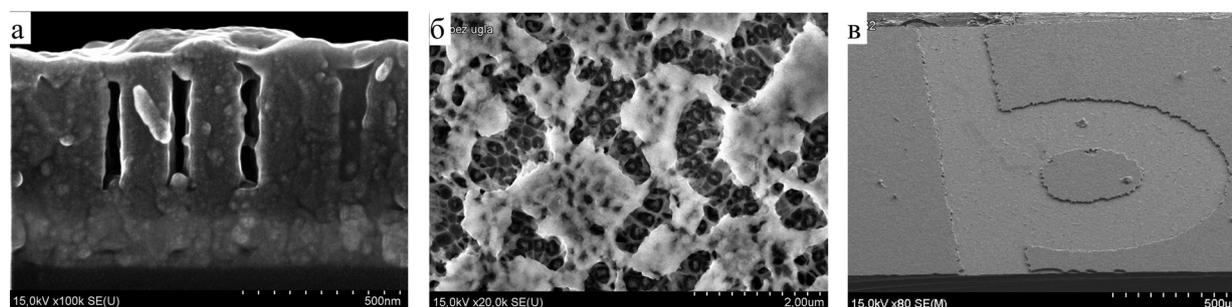


Рис. 1. Микрофотографии структур ПАОА, полученных в растворе фосфорной кислоты концентрацией 1 моль/л при напряжении 100 В с покрытием, содержащим 8 слоев ксерогеля, после травления в окнах литографической маски в 2%-ном растворе фторида аммония в соляной кислоте в течение 6 мин и удаления фоторезиста: а – скол структуры; б – пленка ксерогеля на поверхности ПАОА; в – элементы рисунка: канавка травления и микродиск

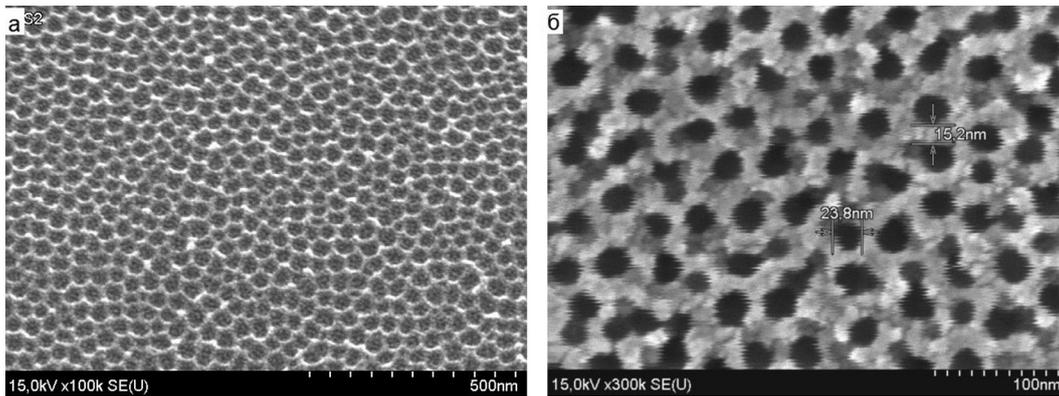


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок ПАОА: *а* – пленки ПАОА, полученные в растворе щавелевой кислоты концентрацией 0,4 моль/л при напряжении 30 В; *б* – пленки ПАОА, полученные в 10%-ном растворе серной кислоты с прибавлением 5% щавелевой кислоты при напряжении 20 В

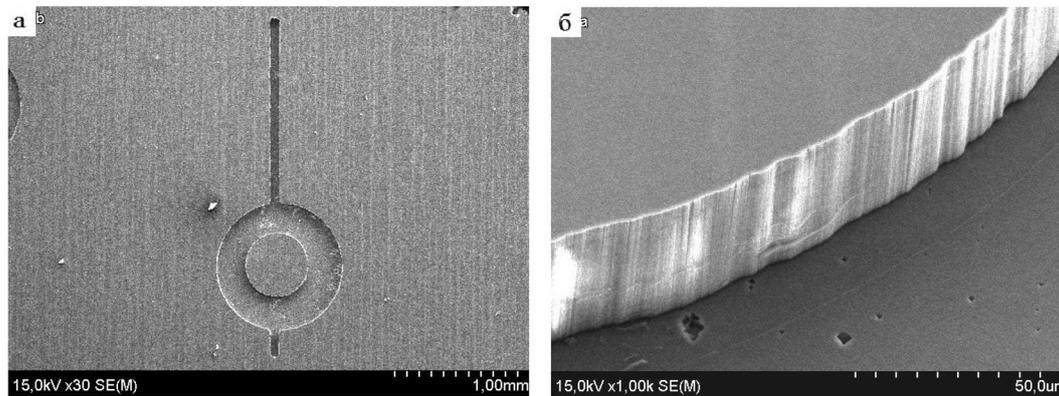


Рис. 3. Изображения пленочных структур ксерогель оксида титана/пористый анодный оксид алюминия толщиной 20–50 мкм: *а* – волноводная структура и микродиск; *б* – вертикальная стенка канавки травления

Изображения волноводной структуры и микродиска, полученного для ПАОА с размером пор менее 50 нм, приведены на рис 3. Установлено, что при толщине ПАОА 20–50 мкм с размером пор до 50 нм при нанесении 8 слоев ксерогеля оксида титана возможно формирование достаточно качественной структуры, содержащей элементы волноводов и микроцилиндров (рис. 3). На структурах, приведенных на рисунке, фоторезист удален с поверхности образца.

Как известно, существенным преимуществом золь-гель-метода является возможность введения легирующих примесей в ксерогели на стадии приготовления золя, что, в частности, позволяет формировать в соответствии с рисунком

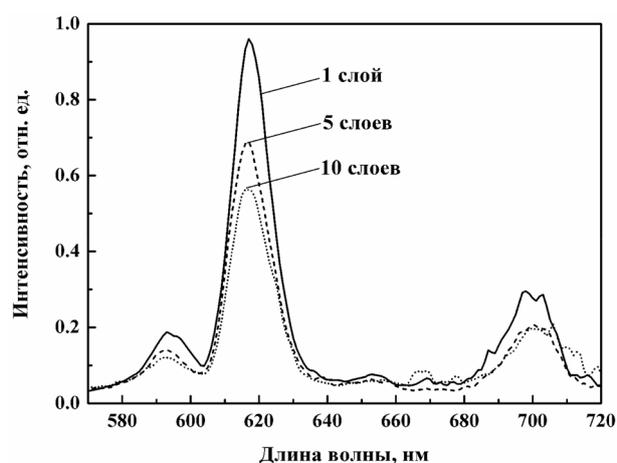


Рис. 4. Влияние числа слоев ксерогеля TiO_2 , содержащего 60 мас.% Eu_2O_3 , на интенсивность фотолюминесценции европия

фототemplates структуры ксерогель/ПАОА, люминесцирующие в определенном диапазоне. В качестве примера на рис. 4 приведен типичный спектр фотолюминесценции европия в ксерогеле оксида титана, содержащем 60 мас.% Eu_2O_3 .

Наиболее интенсивная полоса люминесценции имеет максимум 617 нм и соответствует оптическому переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ трехвалентного европия. Длина волны возбуждения составляла 280 нм. Незначительное изменение интенсивности люминесценции с ростом числа слоев обусловлено поглощением возбуждающего излучения ксерогелем оксида титана [12].

Закключение. Таким образом, методом растровой электронной микроскопии проведен

морфологический анализ структур ПАОА толщиной до 50 мкм, полученных на поверхности алюминия с применением операций анодирования, золь-гель-метода формирования пленок, нанесения фоторезиста, фотолитографии и одновременного химического травления пленок ксерогеля и ПАОА, т. е. без использования вспомогательной металлической маски. Установлено, что при использовании ПАОА с размером пор менее 50 нм получают более качественные структуры. Это обусловлено формированием сплошной пленки ксерогеля на поверхности ПАОА. Полученные структуры микроцилиндра и волновода позволяют заключить, что совокупность предложенных операций перспективна для планарной оптоэлектроники. В дальнейшем представляет интерес исследование распределения излучения в подобных структурах, содержащих волновод и микроцилиндр, принимая во внимание возможность легирования ксерогелей лантаноидами со спектром люминесценции в диапазоне от ультрафиолетового до инфракрасного.

Автор выражает благодарность сотрудникам лабораторий НИЧ БГУИР М. В. Мелединой, Т. И. Ореховской и Л. С. Хорошко за квалифицированную помощь при подготовке образцов, а также профессору В. А. Соколу за полезную дискуссию. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта №Ф12ОБ-054 «Рассеяние и локализация света в двухмасштабных нанопористых и нанокompозитных структурах».

Литература

1. *Gaponenko N. V.* // Acta Physica Polonica. 2007. N 112. P. 737–749.
2. *Masuda H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol.71, N 19. P. 2770–2772.
3. *Желтиков А. М.* // Успехи физических наук. 2000. Т. 170, N 11. С. 1203–1215.
4. *Гапоненко Н. В., Ореховская Т. И., Меледина М. В.* и др. Способ формирования рисунка для получения люминесцентного изображения на алюминиевой поверхности: Пат. РБ 15052.
5. *Yang L., Armani D. K., Vahala K. J.* // Appl. phys. lett. 2003. Vol. 83, N 5. P. 825–826.
6. *Polman A.* // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82, N 1. P. 1–38.
7. *Gaponenko N. V. et al.* // Microelectron. Eng. 2012. Vol. 90. P. 131–137.
8. *Gaponenko N. V. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. P. 103–109.
9. *Сокол В. А.* Анодные оксиды алюминия: монография. Мн., 2011.
10. *Gaponenko N. V. et al.* // Sens. Actuators A. 2002. Vol. 99. P. 71–73
11. *Gaponenko N. V. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148, N 2. P. H13–H16
12. *Molchan I. S. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2004. Vol. 151, N 1. P. H16–H20

N. V. GAPONENKO

FORMATION AND PROSPECTS OF APPLICATION OF FILM STRUCTURES WITH ANODIZING, SOL-GEL SYNTHESIS AND PHOTOLITHOGRAPHY

Summary

The results of fabrication of planar structures on the basis of xerogels, generated on porous anodic alumina of diverse morphology, with the use of photolithography without metal mask are presented. Scanning electron microscopy revealed formation of relatively perfect walls of the structures for porous anodic alumina with size of the pores less than 50 nm. The perspectives of application of the structures xerogel/porous anodic alumina in optoelectronics are discussed.