

УДК 537.876.23+543.42:621.373

## ФОТОЛИТОГРАФИЯ НА ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ КСЕРОГЕЛЬ/ПОРИСТЫЙ АНОДНЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Л.С. ХОРОШКО, А.М. АШАРИФ, Т.И. ОРЕХОВСКАЯ, М.В. МЕЛЕДИНА, В.А. СОКОЛ,  
Б.С. КОЛОСНИЦЫН, Н.В. ГАПОНЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*Поступила в редакцию 31 марта 2014*

Приведены результаты исследования морфологии микроструктурированных пленок пористого анодного оксида алюминия, сформированных с применением электрохимического анодирования, золь-гель синтеза, фотолитографии и химического травления. Для выполнения фотолитографии защитная металлическая маска не использовалась за счет формирования сплошной пленки ксерогеля. Обсуждаются перспективы применения таких структур в планарной оптоэлектронике и фотокатализе.

*Ключевые слова:* пористый анодный оксид алюминия, золь-гель, фотолитография.

### Введение

С применением фотолитографии на пористом анодном оксиде алюминия (ПАОА) малой толщины (~5 мкм) можно получить микроструктурированные пленки с различной конфигурацией рисунка в соответствии с фотошаблоном [1, 2]. Изготовление микроструктур требует формирования на поверхности оксида защитной металлической маски, что является технологически сложной и достаточно дорогостоящей операцией. В качестве защитного покрытия перед нанесением фоторезиста как альтернативу металлической маске можно использовать пленки, сформированные золь-гель методом (ксерогели) различного состава, способные планаризовать рабочую поверхность [3]. В качестве таких материалов могут использоваться, например, ксерогели оксидов титана, кремния, алюминия, алюмоиттриевые композиты и др. Селективное травления в окнах литографической маски также позволяет создать структуры с конфигурацией, содержащей канавки травления – волновода, а легирование ксерогелей ионами с различной длиной волны люминесценции расширяет область их возможного применения.

При изготовлении таких структур предусмотрено выполнение ряда операций:

- непосредственно изготовление упорядоченной матрицы ПАОА;
- нанесение легированных и/или нелегированных ксерогелей, формирующих на ПАОА ровную поверхность;
- нанесение фоторезиста и фотолитография с формированием рисунка согласно фотошаблону;
- химическое травление в окнах литографической маски с использованием селективных травителей;
- удаление фоторезиста.

В данной работе приведены результаты морфологического анализа микроструктурированных пленок пористого анодного оксида алюминия, сформированных с применением электрохимического анодирования, золь-гель синтеза, фотолитографии и химического травления и обсуждается маршрут изготовления подобных структур.

## Методика эксперимента

При подготовке образцов микроструктурированных пленок анодного оксида алюминия выполнялись следующие операции.

I. Синтез ПАОА с требуемой морфологией в различных режимах: для повышения упорядоченности оксида использовался двухстадийный процесс анодного окисления в различных электролитах – ортофосфорной кислоте с концентрацией 9,8 %, щавелевой кислоте с концентрацией 3,6 %, смеси серной и щавелевой кислот.

II. Формирование ксерогеля на поверхности анодного оксида: золи наносились центрифугированием с промежуточной сушкой каждого слоя на воздухе при температуре 100-200 °С, нанесением 8–10 слоев достигалось полное закрытие устьев пор и планаризация поверхности образца.

III. Нанесение фоторезиста и выполнение фотолитографии.

IV. Анизотропное травление в окнах фотолитографической маски: осуществлен выбор травителя, температуры процесса и времени травления – раствор на основе хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты, раствор фторида аммония в соляной кислоте, раствор плавиковой кислоты.

В таблице приведены изображения, поясняющие описанные этапы синтеза микроструктурированных пленок.

**Последовательность операций формирования микроструктурированной пленки пористого анодного оксида алюминия**

№ п/п	Операция	Условное графическое отображение
1	Формирование высокоупорядоченного пористого анодного оксида алюминия	
2	Нанесение ксерогеля: – заполнение пор; – планаризация поверхности	
3	Формирование маски фоторезиста	
4	Выполнение фотолитографии согласно фотошаблону	
5	Анизотропное травление в окнах литографической маски	
6	Удаление фоторезиста	

ПАОА получали электрохимическим анодированием алюминиевой фольги, процесс проходил в две стадии, полученный на первой стадии анодный оксид селективно стравливали в растворе, содержащем хромовый ангидрид и ортофосфорную кислоту при температуре 60–70 °С. Вторая стадия анодирования проходила в условиях, идентичных первой. Выбирались следующие режимы анодирования: в фосфорнокислом электролите температура процесса

поддерживалась на уровне 10–12 °С при напряжении 100 В; в щавелевокислом электролите – 12–15 °С при напряжении 30 В, в комбинированном электролите 12–15 °С при напряжении 20 В. Готовые пленки сушили на воздухе при температуре 100 °С в течение получаса.

Для формирования пленок ксерогелей состава 40%TiO<sub>2</sub>/60%Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также нелегированных золь-диоксида титана использовали золи на основе раствора тетраэтокситатана [3]. Золи наносились на готовые подложки центрифугированием (скорость 2700 об/мин, продолжительность операции 30 сек), каждый слой высушивался на воздухе при температуре 100–200 °С в течение 10–15 мин, затем формировался следующий. Окончательно структуры ксерогель/ПАОА отжигались в течение 30 мин при температуре 400–500 °С.

Для проведения фотолитографии в соответствии с рисунком тестового фотошаблона на поверхность образцов наносили позитивный фоторезист FP-S 1831. Селективное травление оксида алюминия в окнах литографической маски проводили в течение 3–6 мин в зависимости от типа и температуры травителя. Полученные структуры исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

### Результаты и их обсуждение

При анодировании в ортофосфорной кислоте в описанных выше режимах, получается пористый оксид с достаточно большим (90–100 нм) диаметром пор [4], что затрудняет формирование однородной пленки ксерогеля: даже при формировании 10 слоев не удается полностью закрыть устья пор и планаризовать поверхность оксида. Анизотропное травление такой структуры через маску фоторезиста приводит к образованию неровного края канавки травления вследствие затекания травителя под маску. Частичное проникновение фоторезиста в каналы пор затрудняет его удаление при последующих операциях фотолитографии (рис. 1).

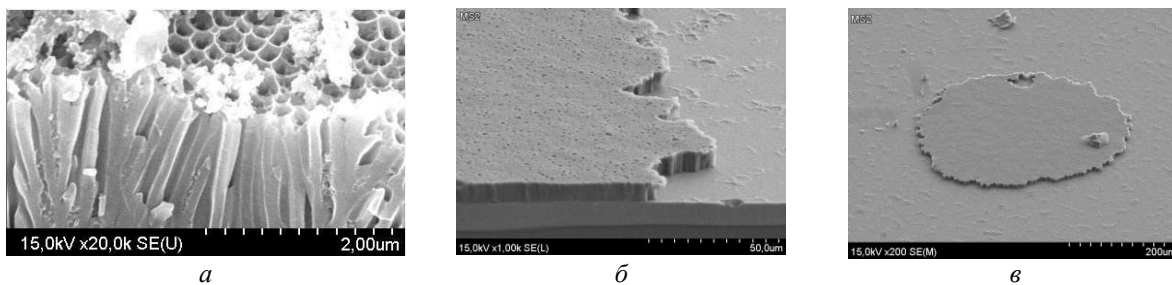


Рис. 1. Микроструктурированные пленки ПАОА, сформированного в фосфорнокислом электролите на разных этапах синтеза: *a* – после формирования 10 слоев ксерогеля диоксида титана; *б, в* – после фотолитографии и анизотропного травления в растворе на основе хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты и удаления фоторезиста

При использовании других электролитов диаметр пор анодного оксида может варьироваться в диапазоне 30–50 нм (щавелевокислый электролит) и 20–30 нм (комбинированный электролит), что позволяет планаризовать поверхность оксида при формировании 8 слоев ксерогеля оксида титана. На рис. 2 представлены РЭМ-снимки пленок ПАОА, полученных в комбинированном электролите (10–15 % серной кислоты с прибавлением 2–5 % щавелевой) после фотолитографии и травления в растворе, содержащем хромовый ангидрид и фосфорную кислоту. При меньшем диаметре пор по-прежнему наблюдается затекание травителя под маску фоторезиста.

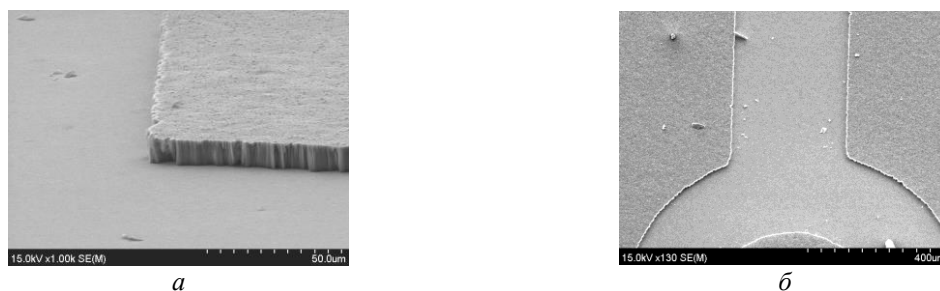


Рис. 2. Микроструктурированные пленки ПАОА, полученные в комбинированном электролите после фотолитографии и анизотропного травления в растворе на основе хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты при температуре 90–95 °С в течение 3–5 мин

При использовании алюминия с меньшим диаметром пор возможно получить более ровную вертикальную стенку канавки травления. Использование селективных травителей, содержащих фторид-ионы, также дает лучший по сравнению с хромсодержащими травителями результат (рис. 3).

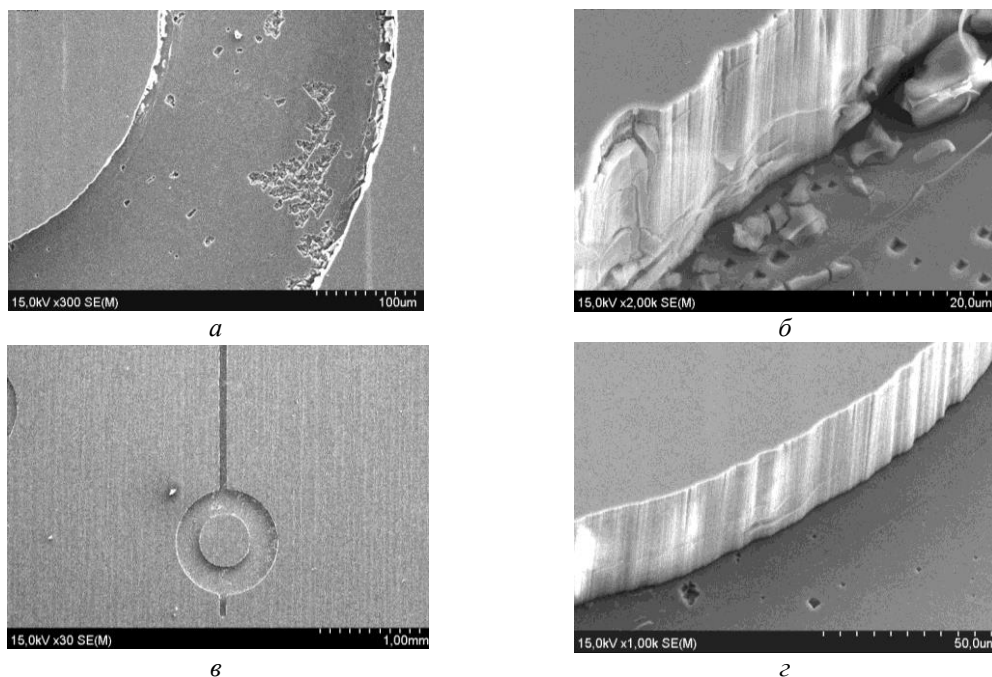


Рис. 3. Микроструктурированные пленки ПАОА, полученные в комбинированном электролите после фотолитографии и анизотропного травления:  
*а, б* – в 2%-ном растворе плавиковой кислоты при температуре 21 °С в течение 4 мин;  
*в, г* – в 5%-ном растворе фторида аммония в соляной кислоте при температуре 21 °С в течение 5 мин

Таким образом, для эффективной планаризации поверхности ПАОА ксерогелем оксида титана целесообразно использовать ПАОА с диаметром поры до 50 нм: при этом формирование восьми слоев ксерогеля приводит к заполнению устьев пор оксидом титана. Вертикальные стенки с меньшим числом дефектов получаются при травлении ПАОА через литографическую маску в растворе фторида аммония в соляной кислоте по сравнению с травлением в растворе плавиковой кислоты и травителем на основе хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты.

Подобные структуры, содержащие продольные канавки травления и ксерогели оксида титана в фазе анатаза, с нашей точки зрения, являются перспективными для экологического фотокатализа благодаря развитой поверхности, увеличивающей плоскость контакта оксида титана с загрязненным раствором. На рис. 4 представлены РЭМ-снимки таких структур, содержащих дополнительные слои оксида титана. Ксерогель формируется как на поверхности образца, так и в канавке травления.

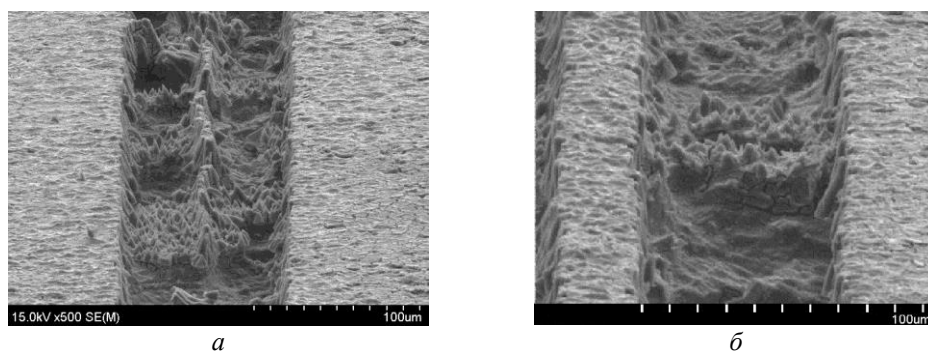


Рис. 4. Микроструктурированные пленки ПАОА, сформированные с применением золь-гель синтеза, фотолитографии и анизотропного травления, содержащие дополнительные слои ксерогеля диоксида титана: *а* – двоянная канавка травления; *б* – кластер ксерогеля в канавке травления

Дальнейшее улучшение технологии будет направлено на улучшение качества канавок травления и исследование их влияния на деградацию органических соединений в водных растворах при фотокатализе [5].

### **Заключение**

Методом растровой электронной микроскопии проведен анализ морфологии микроструктурированных пленок ПАОА, сформированных электрохимическим анодированием на алюминиевой фольге с дальнейшим применением золь-гель технологии, фотолитографии и химического травления структуры ксерогель/ПАОА без использования защитной металлической маски. Получены элементы, которые могут в дальнейшем исследоваться в качестве планарных волноводных структур и резонаторов в форме микродисков для применения в планарной оптоэлектронике. Учитывая возможность легирования ксерогелей лантаноидами со спектром люминесценции в оптическом диапазоне, такие микроструктурированные пленки интересны с точки зрения распространения в них электромагнитного излучения и формирования резонансных мод. Синтезированные образцы, содержащие канавки травления в структурах ксерогель оксида титана/ПАОА также представляют интерес для проведения дальнейших исследований по фотокаталитической очистке воды.

## **PHOTOLITHOGRAPHY OF FILM STRUCTURES XEROGEL/POROUS ANODIC ALUMINA PREPARED IN VARIOUS ELECTROLYTES**

L.S. KHOROSHKO, A.M. ASHARIF, T.I. OREKHOVSKAYA, M.V. MELEDINA, V.A. SOKOL,  
B.S. KOLOSNITSIN, N.V. GAPONENKO

### **Abstract**

The results of study the morphology of the microstructured porous anodic alumina films formed using electrochemical anodization, sol-gel synthesis, photolithography and chemical etching are given. The metal mask was not used in photolithography, because of fabrication the continuous xerogel film. The perspective of application of these structures in planar optoelectronics and photocatalyses are discussed.

### **Список литературы**

1. *Лыньков Л.М., Мухуров Н.И.* Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии. Минск, 2002.
2. *Сокол В.А.* Анодные оксиды алюминия: монография. Минск, 2011.
3. *ГAPONENKO Н.В.* Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Минск, 2003.
4. *Хорошко Л.С., Ашариф А.М., Меледина М.В. и др.* // Матер. 50 МНТК БГУИР. Ч. 2. Минск, 18–19 марта 2014 г. С. 28–29.
5. *Khoroshko L., Nikolaenko I., Asharif A. et al.* // Proceedings of the International conference «Nanomeeting-2013», Minsk. May 28–31 2013. P. 503–505.