

В. П. ВЕЙКО, Т. В. БЕЖЕНАР, В. А. ЧУЙКО, Г. Д. ШАНДЫБИНА, М. В. ЯРЧУК

## ЛАЗЕРНАЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ХРОМА

Представлены результаты экспериментальных исследований морфологии пленок хрома на отдельных этапах лазерной записи. Анализируются основные механизмы записи „скрытого“ изображения. Предложена методика оценки разрешающей способности термохимического метода записи.

*Ключевые слова:* лазерная запись, лазерное окисление, термохимические реакции.

**Введение.** Прогресс во многих современных областях науки и техники связан с использованием оптических элементов абсолютного контраста, которые представляют собой прозрачные пластины с нанесенной на их поверхность микроструктурой. Это, в первую очередь, фотосаблоны микросхем, дифракционные оптические элементы, а также различные шкалы и сетки оптических приборов, кодовые маски фотоэлектрических преобразователей информации, лимбы, растры, элементы микромеханики и т.п.

При записи микроизображений предпочтительно использовать малостадийные технологии. К их числу относится лазерная термохимическая запись. Особенностью лазерной термохимической технологии является то, что в результате инициированного лазерным излучением нагрева тонкой металлической пленки (ниже температуры ее плавления) происходит необратимое изменение свойств и состава пленки, локализованное в пределах нагреваемой зоны, т.е. образуется „скрытое“ изображение. Область скрытого изображения отличается по физическим свойствам и химическому составу от исходной пленки, поэтому проявление пленки в селективном травителе позволяет выявить записанную структуру [1].

В настоящее время широкое распространение получил термохимический метод микроструктурирования сканирующим непрерывным лазерным излучением видимого диапазона [2, 3], позволяющий изготавливать уникальные дифракционные оптические элементы. Выявляемые в ходе практического использования погрешности термохимического метода записи микроизображений [4] могут быть устранены эмпирическим путем. Исследование особенностей механизма записи скрытых изображений позволит предвидеть появление возможных дефектов и избежать их появления, что будет способствовать расширению практического использования термохимического метода записи.

В настоящей статье представлены результаты экспериментальных исследований морфологии пленок хрома на отдельных этапах лазерной записи, проанализированы возможные механизмы записи скрытого изображения и предложена упрощенная экспериментальная методика оценки разрешающей способности термохимического метода записи.

**Исследование морфологии поверхности пленок хрома на различных этапах обработки.** Термохимическая запись скрытых изображений на пленках хрома состоит из двух этапов: экспозиции сфокусированным лучом лазера и последующей обработки пленки хрома в селективном травителе. В ходе исследований использовалось излучение азотного лазера (длительность импульса 8 нс, размер сфокусированного пятна примерно 10—40 мкм, число облучающих импульсов 5—10, а в качестве образцов — пленки хрома толщиной 60 нм, нанесенные на стеклянные подложки. Подобные структуры применяются при изготовлении фотомасок в микроэлектронике.

На рис. 1, *a* — *в* приведены изображения поверхности пленки хрома, полученные на различных этапах записи: *a* — исходная пленка; *б* — лазерооблученная (ниже температуры испарения) пленка; *в* — пленка после операции селективного травления. Изображения получены с помощью сканирующего зондового микроскопа “NanoEducator”, работающего в режиме атомно-силовой моды. При этом сканирование осуществлялось по площади, не превышающей размера сфокусированного лазерного пятна.

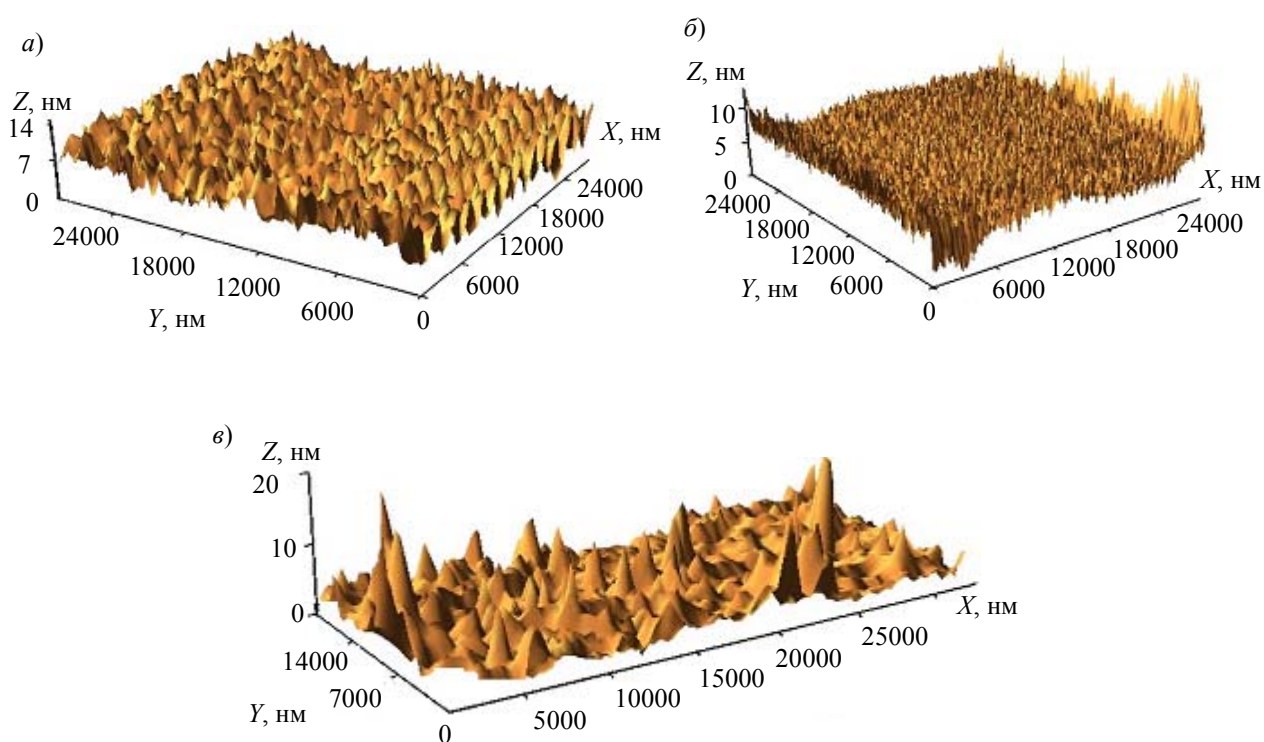


Рис. 1

Анализ полученных изображений показывает, что шероховатость исходной хромовой пленки составляет примерно 8—9 нм. После облучения образца излучением азотного лазера шероховатость поверхности пленки уменьшается до 5 нм, а в результате травления образца шероховатость поверхности увеличивается до 14—18 нм.

Полученные результаты согласуются с результатами исследований изменения топологии поверхности пленок хрома в процессе использования термохимической технологии при сканирующей обработке непрерывным лазерным излучением [5], где размер характерных неровностей на поверхности исходной хромовой пленки составлял около 8 нм, шероховатость поверхности после лазерного воздействия в термохимическом режиме примерно 2—5 нм, а после селективного травления шероховатость увеличивалась до 16 нм.

Было проведено также зондовое сканирование поверхности образца на границе тестового штриха экспонированной хромовой пленки и исходной пленки хрома (до операции травления) и на границе штриха экспонированной хромовой пленки и стеклянной подложки (по-

сле операции травления): см. рис. 2, а, б соответственно. Как показывает анализ полученных изображений, облученная область пленки выступает по отношению к исходной пленке на высоту примерно 12—15 нм, а после операции селективного травления высота штриха относительно стеклянной подложки составляет около 40—50 нм.

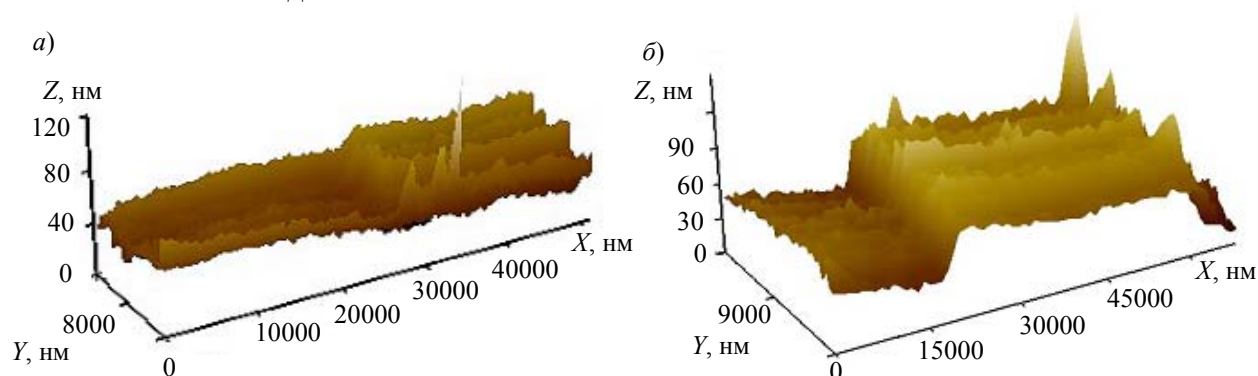


Рис. 2

### Анализ механизма лазерной записи скрытого изображения на пленках хрома.

Впервые лазерная термохимическая запись была предложена в работе [6], где предполагалось, что доминирующим процессом в формировании скрытого изображения является окисление тонких пленок хрома под действием лазерного излучения. М. Н. Либенсоном была разработана модель лазерного окисления. Предложенная в работе [7] процедура предварительного термического отжига напыленных пленок хрома позволила исключить влияние процессов рекристаллизации пленки при последующей лазерной обработке (серией импульсов наносекундной длительности), а результаты электронной спектроскопии подтвердили образование тонких окисных слоев на облученных участках пленок хрома. В работе [8] были даны рекомендации по снижению термических напряжений в системе „пленка—подложка“ при лазерном импульсном воздействии.

В то же время исследование кинетики травления экспонированных лазером тонких пленок хрома [9] (при временах экспозиции 5—10 мкс) показало, что под действием лазерного излучения физико-химические изменения происходят по всей глубине пленки. При защите пленок хрома от воздействия атмосферного кислорода посредством нанесения слоя фоторезиста не выявлены существенные различия на стадии селективного травления по сравнению с пленками, экспонированными без покрытия.

В работе [10] предложена модель записи скрытых изображений на пленках хрома на основе взрывной рекристаллизации. Суть модели состоит в следующем: хромовые пленки, как и другие металлические пленки, напыленные в вакууме, содержат много дефектов, их структура близка к аморфной. При воздействии на пленку сфокусированного лазерного излучения вблизи центра пучка может начаться плавление аморфной пленки. Известно, что кристаллизация жидкой фазы — процесс экзотермический. Переход в кристаллическое состояние будет сопровождаться дополнительным подогревом, что способствует расширению зоны расплава. При перемещении луча след лазерного воздействия будет расширяться и стабилизируется на некотором значении, когда количество выделяемой скрытой теплоты кристаллизации будет уравновешено соответствующим уменьшением плотности энергии на краях зон поперечного сечения пучка. По мнению автора [10], эта модель, в отличие от модели окисления, объясняет природу появления дефектов топологии микроструктуры, которые проявляются в виде уширения передней кромки штрихов при записи радиальных структур (лимбов, шкал и др.).

С другой стороны, первоначальное расширение следа лазерного воздействия можно объяснить и на основе модели окисления, учитывая, что обработка производится сфокусированным лучом: по мере действия лазерного излучения увеличивается окисный слой, при этом

возрастает поглощательная способность облученной зоны, что равносильно снижению порога реакции окисления на гауссовой кривой распределения интенсивности излучения, — соответственно след расширяется; след полностью стабилизируется, как только значение интенсивности приближается к пороговому для данной мощности излучения (см., например, [11]).

Вернемся к анализу экспериментальных данных по изменению морфологии поверхности пленок хрома на различных этапах обработки (см. рис. 1, 2).

Результаты анализа изображений, приведенных на рис. 1 и 2, показывают, что пленки хрома, используемые как при облучении серией наносекундных импульсов, так и при микросекундных экспозициях при сканировании непрерывным излучением имеют одну и ту же исходную шероховатость, а при лазерном воздействии шероховатость сглаживается. Это явление частично можно объяснить лазерной десорбцией примесей, когда при нагревании с поверхности удаляются легко летучие и, в первую очередь, углеводородные соединения.

Появление вертикального выступа облученной зоны относительно уровня исходной пленки свидетельствует об образовании окисного слоя. Однако измеренные значения высоты выступа (12—15 нм) существенно превышают значения толщины окисного слоя (примерно 1—2 нм), рассчитанные в соответствии с моделью лазерного окисления [12]. По-видимому, это обусловлено, во-первых, тем, что ионы хрома вступают в реакцию окисления не только с кислородом, адсорбируемым на поверхности, но и с кислородом, находящимся в объеме пленки, что проявляется на этапе травления как изменение химических свойств по всей ее глубине. Во-вторых, на высоту выступа может влиять образование не одного типа окисла, как предполагает расчет, а появление различных модификаций окислов. Согласно данным, полученным ранее в работе [7], при импульсном лазерном облучении хрома на фоне основного окисла  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  формируется нестабильный в обычных условиях окисел  $\text{CrO}_3$ . Образование окисла, как правило, приводит к увеличению объема, а коэффициент увеличения объема окисла  $\text{CrO}_3$  значительно превышает коэффициент увеличения объема  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [13], что способствует увеличению высоты выступа облученной зоны. Кроме того, оба окисла имеют различные температуры плавления: если  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  плавится при температуре 2275 °С, то  $\text{CrO}_3$  — при 193 °С. Учитывая, что чем выше содержание кислорода, тем ближе к поверхности располагается окисел, можно предположить, что в процессе облучения окисел  $\text{CrO}_3$  плавится и растекается по границам зерен других фаз, способствуя тем самым снижению шероховатости облученной пленки.

Увеличение шероховатости после операции травления объясняется как неоднородным составом пленки, так и осаждением продуктов химического взаимодействия между хромом и селективным травителем.

Высота тестового штриха относительно стеклянной подложки составила примерно 40—50 нм при исходной толщине хромовой пленки 60 нм. С одной стороны, это обусловлено выбором времени экспозиции и концентрации травителя (HCl- и Al-катализатор), а с другой — подтверждает тот факт, что физико-химические изменения происходят не только на поверхности, но и в объеме пленки. Известно, что скорость травления снижают как процессы окисления, так и процессы рекристаллизации. В то же время процессы окисления затормаживают процессы рекристаллизации. Представленные в настоящей статье эксперименты по изменению шероховатости и объема пленки в облученных зонах свидетельствуют в пользу определяющей роли процессов поверхностного и объемного окисления при образовании скрытого изображения.

**Разрешающая способность термохимического метода.** Разрешение при термохимической обработке выше, чем в режиме испарения благодаря экспоненциальной зависимости скорости роста окисла от температуры.

Для экспериментального определения разрешающей способности метода обычно в зоне обработки формируются тестовые оптические элементы малых размеров. Если разрешающая

способность составляет порядка 1000 линий/мм и более, то к оптической системе на этапе тестирования предъявляются жесткие требования по формированию субмикронных элементов.

Для оценки разрешающей способности термохимического метода предлагается применить метод фокального испарения хромовой пленки с последующим химическим травлением, а именно, использовать микроструктуры, полученные в результате селективного травления в области воздействия боковых ветвей гауссова распределения интенсивности излучения. При этом интенсивность лазерного излучения выбирается такой, что хром в центральной части зоны облучения испаряется.

На рис. 3, а представлено типичное фотоизображение микроструктур, полученных методом фокального испарения с последующим химическим травлением (микроскоп МБИ-6). На подложке остаются только участки пленки, сформированные скрытым изображением на боковых ветвях гауссова распределения интенсивности. При размере пятна 32 мкм ширина кольца составляет 3,5 мкм.

Оптическое изображение подобных микроструктур при размере пятна 10 мкм, полученное на микроскопе "Carl Zeiss Axio Imager A1m", представлено на рис. 3, б. При этом ширина кольца после травления (на боковой гауссовой ветви) составляет примерно 0,5—1 мкм, что соответствует разрешающей способности 2000—1000 мм<sup>-1</sup>. Размеры микроструктур на рис. 3, а, б на порядок меньше размера нагреваемой зоны: 3,5 мкм / 32 мкм и (0,5—1) мкм / 10 мкм.

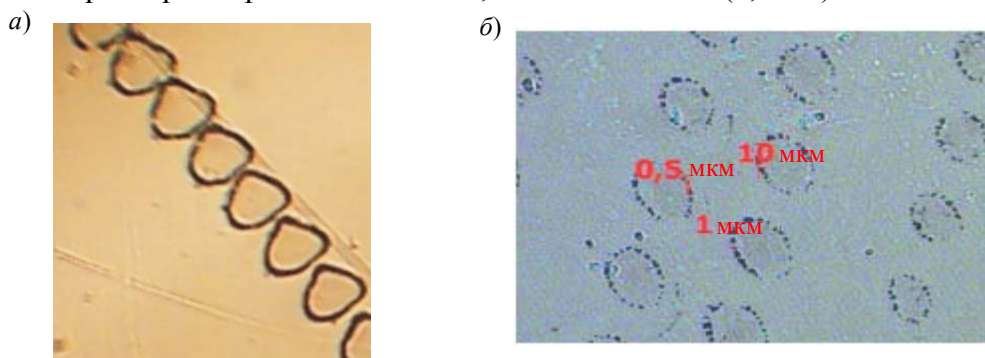


Рис. 3

Таким образом, используя для образования термохимического изображения боковые ветви гауссова распределения и разделяя их областью, где материал пленки испарен, получаем возможность формирования микронных и субмикронных элементов без дорогостоящей модификации оптической системы.

Предлагаемый метод обладает преимуществами при получении изображения оптических элементов с малой структурной плотностью.

**Заключение.** Проведенные исследования морфологии поверхности пленки показали, что механизм лазерной записи скрытого изображения на пленках хрома определяется, в первую очередь, процессом окисления, развивающимся как на поверхности, так и в объеме пленки. Ввиду того, что лазерное окисление способствует образованию окислов, неустойчивых в условиях обычного окисления, специфические свойства каждого конкретного окисла оказывают влияние на формирование скрытого изображения.

Для выявления роли процессов рекристаллизации при лазерной записи скрытого изображения на пленках хрома необходимы дополнительные исследования.

Метод фокального испарения с последующим химическим травлением позволяет формировать микронные и субмикронные оптические элементы и может быть выгоден при получении оптических элементов с малой структурной плотностью.

Авторы выражают признательность проф. Е. Б. Яковлеву за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 08-02-01210, и государственного контракта № П1134.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вейко В. П., Метев С. М. Лазерные технологии в микроэлектронике. София: Изд-во БАН, 1991. 363 с.
2. Коронкевич В. П., Корольков В. П., Полещук А. Г. Лазерные технологии в дифракционной оптике // Автометрия. 1998. № 6. С. 5—26.
3. 3D-лазерные информационные технологии / Отв. ред. П. Е. Твердохлеб. Новосибирск: Ин-т автоматки и электрометрии РАН, 2003. 550 с.
4. Полещук А. Г. Погрешности термохимического метода записи микроизображений в пленках хрома // Автометрия. 1998. № 6. С. 5—45.
5. Никитин В. Г. Исследование кинетики процессов круговой лазерной записи в пленках хрома при изготовлении дифракционных оптических элементов и контроль их эффективности: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск, 2007.
6. Вейко В. П., Котов Г. А., Либенсон М. Н., Никитин М. И. Термохимическое действие лазерного излучения // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208, № 3. С. 587—590.
7. Metev S. M., Savchenko S. K., Stamenov K. V. et al. Thermochemical action of radiation on thin metal films // IEEE J. of Quantum Electronics. 1981. Vol. QE-17, N 10. P. 2004—2007.
8. Вейко В. П., Котов Г. А., Смирнов В. Н. и др. Температурные напряжения в структуре „пленка—подложка“ при лазерном импульсном нагревании // Квантовая электроника. 1981. Т. 8, № 10. С. 2196—2200.
9. Коронкевич В. П., Полещук А. Г., Чуринов Е. Г., Юрлов Ю. И. Селективное травление экспонированных лазером тонких пленок хрома // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11, № 3. С. 144—148.
10. Никитин В. Г. К вопросу о механизме записи изображений в пленках хрома // Автометрия. 2004. Т. 40, № 2. С. 59—68.
11. Либенсон М. Н., Лысенко А. В., Чуйко В. А., Шандыбина Г. Д. Проявление эффектов самоорганизации при воздействии на материалы сканируемого лазерного излучения // Изв. РАН. Сер. физическая. 1997. Т. 61, № 8. С. 1491—1496.
12. Либенсон М. Н. Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние. СПб: Наука, 2007. 424 с.
13. Окисление металлов / Под. ред. Ж. Бенара. М.: Металлургия, 1968. 499 с.

*Сведения об авторах*

- Вадим Павлович Вейко** — д-р техн. наук, профессор; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения, зав. кафедрой; E-mail: veiko@lastech.ifmo.ru, vadim.veiko@mail.ru
- Татьяна Васильевна Беженар** — студентка; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения; E-mail: bezhenar\_tv@mail.ru
- Владимир Анатольевич Чуйко** — Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения, ст. преподаватель
- Галина Дмитриевна Шандыбина** — канд. физ.-мат. наук, доцент; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения; E-mail: shandyb@lastech.ifmo.ru
- Михаил Васильевич Ярчук** — Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения, мл. науч. сотрудник; E-mail: chukforyou@list.ru

Рекомендована кафедрой  
лазерных технологий и  
экологического приборостроения

Поступила в редакцию  
01.10.10 г.