

УДК 004.85

А. А. Крючин<sup>1</sup>, В. М. Рубіш<sup>1</sup>, С. О. Костюкевич<sup>2</sup>, В. І. Мінько<sup>2</sup>,  
П. Є. Шепелявий<sup>2</sup>, В. О. Лисюк<sup>2</sup>, К. В. Костюкевич<sup>2</sup>, М. А. Сурмач<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Інститут проблем реєстрації інформації НАН України  
вул. М. Шпака, 2, 03113 Київ, Україна

e-mail: kryuchin@ipri.kiev.ua, тел. 38 (044)-454-2152

<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова  
проспект Науки, 41, 03028 Київ, Україна

e-mail: sekret@spie.org.ua, тел. 38 (044)-525-6205

<sup>3</sup>Національний технічний університет України «КПІ»  
Проспект Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна

## Реєструвальні матеріали для лазерної термолітографії

*Представлено результати аналізу властивостей фоточутливих матеріалів з нелінійною експозиційною характеристикою. Показано, що існує низка фото(термо)чутливих матеріалів, що дозволяють реєструвати зображення, розміри елементів яких менше діаметра експонуючого променя. Представлено результати лазерного запису на неорганічних фоторезистах.*

**Ключові слова:** термолітографія, неорганічні фоторезисти, нелінійна експозиційна характеристика.

### Вступ

Уже в перших експериментах з оптичного запису було показано, що розмір елементів, записаних на фоточутливих матеріалах з нелінійною експозиційною характеристикою, залежно від режимів запису, може бути значно меншим діаметра експонуючого променя [1, 2]. Таке зменшення було найбільшим при коротких імпульсах експонуючого випромінювання (десятки наносекунд). Нелінійність експозиційної характеристики реєструвальних середовищ оптичних носіїв інформації залежить від конкретного типу реєструвального середовища, але в більшості випадків її пов'язували з локальним підвищенням температури в зоні експонування [3–5]. В оптичних носіях типу WORM використовувалися виключно реєструвальні середовища з пороговою експозиційною характеристикою, що забезпечувало можливість багаторазових відтворень даних без зміни параметрів сигналу.

© А. А. Крючин, В. М. Рубіш, С. О. Костюкевич, В. І. Мінько,  
П. Є. Шепелявий, В. О. Лисюк, К. В. Костюкевич, М. А. Сурмач

Для створення носіїв типу WORM найчастіше використовувалися матеріали з локальним плавленням у зоні імпульсного опромінення та незворотними фазовими перетвореннями в плівках халькогенідних напівпровідників [2]. Запис інформації на диски-оригінали здійснювався на плівки органічних позитивних фоторезистів, для яких в широкому динамічному діапазоні виконувався закон взаємозамінності, що дозволяло реєструвати відбитки різної довжини. Роздільної здатності дифракційно обмежених фокусувальних систем вистачало для запису пітів у форматах CD і DVD. Перехід до запису даних у форматі BD вимагає розробки нових методів реєстрації, що засновані на використанні суттєво нелінійних реєструвальних матеріалів, на яких можуть бути записані відбитки з розмірами в декілька разів меншими діаметра сфокусованого променя. Сфокусованим променем діаметром 580 нм (довжина хвилі запису 405 нм, апертура фокусувального об'єктива 0,85) необхідно записувати піти шириною 150 нм. Реєструвальні матеріали з фазовими переходами, що відбуваються в зоні опромінення за рахунок локального підвищення температури, широко використовуються для виготовлення дисків-оригіналів, запис інформації на які здійснюється у форматі BD [5–9]. Роздільна здатність процесу термолітографії визначається, головним чином, розподілом температури в зоні запису [10, 11].

### **Аналіз властивостей матеріалів з абляційним механізмом запису**

Перевага таких матеріалів полягає в тому, що зображення на поверхні дисків-оригіналів з'являється в процесі запису, що дозволяє контролювати процес запису і за появи великої кількості помилок навіть припинити процес запису інформації. Серед матеріалів цього класу найбільш відомий реєструвальний матеріал «органічний барвник – полімер», який використовується для запису інформації на диски-оригінали у форматі BD [9]. Головна технологічна проблема при синтезі таких реєструвальних середовищ полягає у виборі температур плавлення матеріалу полімерної матриці і поглинаючого світло органічного барвника. Кращі результати (відсутність крапель, гладенькі краї пітів) можуть бути отримані у випадку, коли температура плавлення матеріалу полімерної матриці на 25–30 % нижче температури плавлення поглинаючого матеріалу. Пропонується також використання абляційного механізму формування отворів у поглинаючих полімерних матеріалах [11]. Вище певної порогової температури термолітографічний резист вилучається із зони опромінення завдяки випаровуванню, сублімації, декомпозиції. Перехід матеріалу резиста в газову фазу відбувається тільки при перевищенні певної температури, тому розміри високотемпературної зони, в якій відбувається випаровування, значно менші діаметра експонуючого променя [11]. Використання такого механізму запису дозволило отримати піти з лінійними розмірами 40 нм [7]. Прогнозується можливість отримання пітів діаметром до 25 нм [7, 11]. Такий метод запису має значну перевагу перед іншими, оскільки не вимагає проведення селективного травлення заекспонованих зон. Використання для експонування ультрафіолетового лазера 257 нм і фокусувального об'єктива 0,90 дозволило отримати піти діаметром 40 нм у новолаковій полімерній плівці. Суттєвим недоліком реєструвальних середовищ з абляційним механізмом запису є утворення крапель з матеріалу поглинаючого шару в зоні запису. Наявність кра-

пель є припустимою у випадку травлення матеріалу підкладки крізь вікна в поглинаючому шарі (вважається, що ймовірність потрапляння крапель у сформовані в процесі абляції піти досить мала). Але такий реєструвальний матеріал не може бути використаний при виготовленні дисків-оригіналів, на яких вирощують нікелеві штампи.

### Лазерна термохімічна технологія запису дифракційних мікроструктур на плівках хрому

Однією з перспективних технологій створення фотомоноблоків для виготовлення дифракційних оптичних елементів вважається технологія термохімічного окислення плівок хрому під дією лазерного випромінювання. Відповідно до класичної моделі [12, 13], термічний вплив лазерного випромінювання на тонкі плівки хрому призводить до утворення тонкого шару окислу, який змінює фізико-хімічні властивості опроміненої поверхні. Крім утворення на поверхні плівки оксиду хрому, відбувається ще декілька процесів, зокрема відпал, рекристалізація та часткове окислення плівки на всю товщину. Таким чином, при експонуванні плівки хрому лазерним випромінюванням мають місце як процеси поверхневого окислення, так і зміна властивостей в об'ємі плівки [12, 14, 15].

Традиційно вважається, що термохімічна технологія дозволяє отримувати елементи з мінімальним характерним розміром біля довжини хвилі експонуючого випромінювання [12, 14]. Однак в останні роки були отримані експериментальні результати, які демонструють можливість отримання елементів з розмірами, значно меншими довжин хвилі експонуючого випромінювання [12, 14]. Для найбільш ефективного використання цієї можливості необхідно дослідити фізику процесів транспорту кисню, кінетику окислення, дисипацію енергії в плівках хрому з урахуванням впливу на ці процеси неоднорідностей в них [14–16].

Аналіз можливості отримання на плівці термохімічного зображення мінімальних розмірів при гаусовому розподілі інтенсивності випромінювання у фокальній точці показав, що відношення характерного розміру  $R$ , отриманого на плівці елемента зображення, до радіусу опроміненої області  $R_o$  складає:

$$\frac{R}{R_o} \approx \sqrt{2 \frac{T_o}{T_a} \ln \frac{H_o}{H_r}},$$

де  $T_o \approx 1220$  К — температура, що достатня для утворення захисного шару оксиду на плівці хрому;  $T_a$  — енергія активації дифузійних процесів, представлена в градусах Кельвіна;  $H_r$  — товщина шару оксиду на відстані  $R$  від центру опроміненої області;  $H_o$  — товщина шару оксиду в центрі опроміненої області.

При  $H_r/H_o = 0,8$  мінімальний розмір елемента складає  $\sim 0,1R_o$ . Мінімальний розмір елемента зображення на плівці, отриманого методом лазерного окислення з подальшим хімічним травленням, залежить від розміру опроміненої області і визначається властивостями оксиду й особливостями процесу травлення. В принципі розмір елемента може бути менше радіуса опроміненої зони.

Потужність випромінювання, що необхідна для окислення плівки хрому товщиною 100 нм при швидкості сканування  $0,1 \div 1,0$  м/с і радіусі фокальної плями 0,4 мкм, складає 10–30 мВт.

Для селективного травлення опромінених плівок хрому використовують розчин, що складається з шести частин 25 % розчину  $K_3Fe(CN)_6$  і однієї частини 25 % розчину NaOH [12].

Детальне вивчення термохімічного окислення тонких плівок дозволило встановити, що головний вплив на профіль отриманого мікрорельєфу має окислення границь кристалів, а не об'єму матеріалу. Для підвищення роздільної здатності процесу формування мікрозображень на тонких плівках хрому пропонується використовувати квазіаморфні плівки хрому. Структури з найменшими розмірами можуть бути записані на квазіаморфних плівках товщиною не більше 50 нм. На таких плівках променем з діаметром 0,8 мкм були записані кільцеві структури шириною  $\sim 0,5$  мкм [14].

Таким чином, можна констатувати, що методи термохімічного окислення плівок хрому не можуть забезпечувати запис елементів, які в декілька разів менші розмірів опроміненої зони.

### **Формування нанорозмірних рельєфних структур на плівках неорганічних фоторезистів**

Проведені в останні роки дослідження процесів лазерного запису на тонких плівках неорганічних фоторезистів показали, що на них можуть бути сформовані після селективного травлення рельєфні елементи, розміри яких у 3–5 разів менші розмірів опроміненої зони. Досліджувалися декілька класів неорганічних фоторезистів: на базі склоподібних халькогенідних напівпровідників [2, 17], наноструктурованих композитних матеріалів [8, 10] і оксидів перехідних металів [18].

У технології виробництва компакт-дисків формату BD широке застосування знайшли наноструктуровані композитні матеріали типу ZnS–SiO<sub>2</sub>. При реєстрації даних у форматі BD повинні бути записані піти шириною 130 нм і мінімальною довжиною 150 нм. Запис найчастіше здійснюється лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм, яке сфокусовано об'єктивом с апертурою 0,85 до діаметра 580 нм [8].

При кімнатній температурі композитна плівка ZnS–SiO<sub>2</sub> містить наночастинки ZnS, які включені до матриці SiO<sub>2</sub>. Розмір нанокристалічних частинок ZnS залежить від температури: збільшення температури призводить до збільшення розмірів частинок ZnS і зсуву краю оптичного поглинання до УФ-діапазону. В процесі запису сфокусованим лазерним випромінюванням температура повинна підвищуватися до 600–900 °С. Залежність розмірів нанокристалів ZnS у матриці SiO<sub>2</sub> від температури наведена на рис. 1.

Наприклад, розмір кристалів ZnS зростає з 2 нм при кімнатній температурі до 7,5 нм при 700 °С і до 50 нм при 800 °С.

Для забезпечення ефективного нагрівання композитної плівки ZnS–SiO<sub>2</sub> на підкладку наносять поглинаючий металевий шар. Потужність лазерного випромінювання в зоні фокусування, що необхідна для здійснення фазового переходу, становить 0,5... 3,5 мВт.

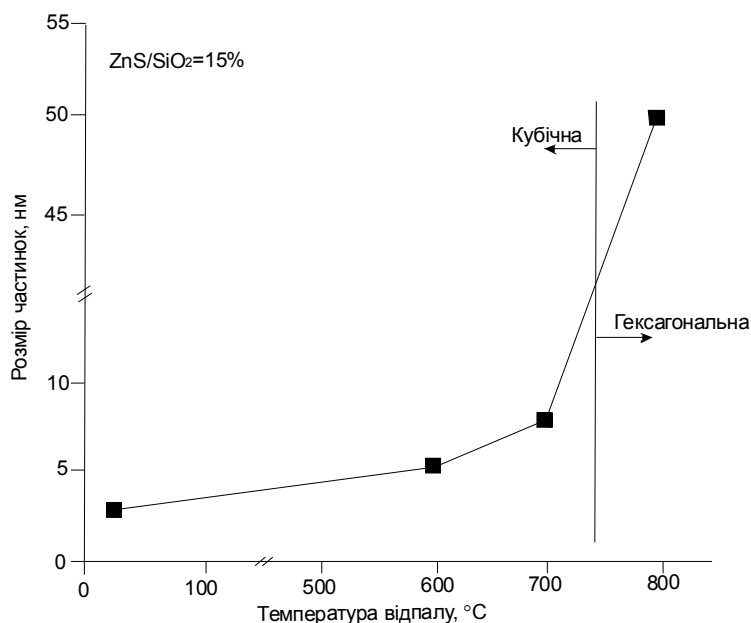


Рис. 1. Залежність розмірів нанокристалів ZnS у матриці SiO<sub>2</sub> від температури [10]

Розчинність композитного матеріалу в опроміненій зоні зменшується, тоді коли матеріал у неопроміненій зоні в процесі хімічного травлення вилучається (маємо негативний фоторезист). Процес утворення рельєфного зображення на композитному матеріалі ZnS–SiO<sub>2</sub> представлено на рис. 2.

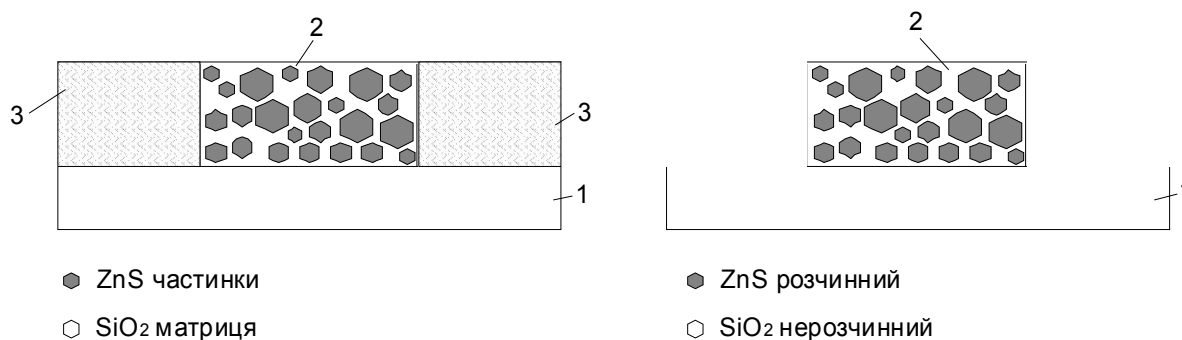


Рис. 2. Процес формування рельєфного зображення на неорганічному фоторезисті ZnS–SiO<sub>2</sub> [10]  
 (1 — підкладка; 2 — опромінена зона неорганічного фоторезисту;  
 3 — неопромінені зони неорганічного фоторезисту)

Вміст ZnS у композитному фоточутливому матеріалі може становити від 80 до 60 вагових відсотків.

Для селективного травлення неорганічного фоторезисту рекомендовано використовувати кислотні (HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) або лужні (KOH, NaOH) травники [8, 10]. Наприклад, при використанні шару фоторезисту товщиною 87 нм і поглинаючого шару з Ni товщиною 10 нм час селективного травлення у 1 % водному розчині HNO<sub>3</sub> становить 15 хвилин [10].

На композитному неорганічному фоторезисті можуть бути отримані рельєфні мікроструктури, розмір елементів яких у 5–6 разів менше діаметра експонуючого променя [10, 12].

Як неорганічні фоторезисти в технологічному процесі виготовлення дисків-оригіналів пропонується використовувати нестехіометричні оксиди перехідних металів, зокрема, молібдену і вольфраму. Пропонується використовувати резисти складу  $Mo_{1-x}O_x$ ,  $W_{1-x}O_x$ , де  $0,1 \leq x \leq 0,75$ . Максимальна чутливість досягається, коли значення  $x$  знаходиться в межах 0,4 ... 0,7. Нестехіометричні оксиди перехідних металів мають високе оптичне поглинання у видимому та ультрафіолетовому діапазонах. При локальному нагріві змінюється швидкість розчинення оксидного шару [18]. Для селективного травлення пропонується використовувати лужні травники. Запропонований фоторезист, який є позитивним фоторезистом (швидкість травлення опромінених ділянок зростає), був використаний для запису дисків-оригіналів у форматі BD (лінійна швидкість носія 4,92 м/с, потужність випромінювання запису 6 мВт) [18].

Неорганічні фоторезисти на основі халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) мають високу роздільну здатність, яка дозволяє записувати елементи з мінімальними розмірами порядку 0,1 мкм, високу селективність травлення. Можливість отримання їх вакуумним напиленням забезпечує мінімальну кількість дефектів.

Неорганічні фоторезисти мають широкий спектральний діапазон фоточутливості, що дозволяє використовувати для експонування джерела з різною довжиною хвилі. Проведені експериментальні дослідження показали, що розмір елементів, які записуються на неорганічних фоторезистах на основі ХСН, головним чином визначається роздільною здатністю фокусувальної системи. В неорганічних фоторезистах на основі халькогенідних напівпровідників для запису інформації можуть застосовуватися як фотоструктурні перетворення [17, 19], так і фазові переходи «скло↔кристал» [6]. Більш дослідженими є неорганічні фоторезисти на базі фотоструктурних перетворень. Неорганічні фоторезисти з фазовими перетвореннями привертають увагу до себе тим, що дозволяють реєструвати елементи з розмірами до 1/10 діаметра експонуючого променя [6]. Проведені дослідження показали, що зони кристалічної фази мають більшу розчинність у лужних травниках [6]. Недоліком таких фоторезистів є малий динамічний діапазон потужності запису.

Для виготовлення дисків-оригіналів нами були вибрані неорганічні фоторезисти на основі тонких плівок ХСН, в яких під дією лазерного випромінювання відбуваються фотоструктурні перетворення. Нами був запропонований і досліджений ряд неорганічних фоторезистів, які забезпечують запис інформації на диски-оригінали з високою швидкістю, мають високу селективність травлення і технологічні у виготовленні та використанні. На відміну від органічних, для неорганічних фоторезистів на основі ХСН спостерігається збільшення фоточутливості при експонуванні короткими імпульсами лазерного випромінювання. Цей ефект спостерігався й інтерпретувався багатьма дослідниками [3, 4]. Однією з причин підвищення чутливості при імпульсному експонуванні є локальний нагрів фоторезисту, який призводить до підвищення швидкості фотоструктурних перетворень.

Локальний нагрів фоторезисту в зоні опромінення випромінюванням з неоднорідним розподілом інтенсивності дозволяє вибором режимів запису зменшити розмір відбитків на необхідну величину. Використання таких фоторезистів дозволило здійснити запис рельєфних зображень з шириною елементів 0,3–0,8 мкм [2, 17, 19], виготовити штампи для тиражування компакт-дисків із використанням позитивних неорганічних фоторезистів [2]. Для отримання рельєфних мікрозображень на поверхні диска-оригіналу з неорганічним фоторезистом необхідно здійснювати селективне хімічне травлення [17, 20, 21]. Для отримання рельєфних мікрозображень нами використовувалися травники для халькогенідного скла на основі диметилсульфоксиду [21]. Диски-оригінали з високою однорідністю і строго заданим значенням дифракційної ефективності можуть бути отримані лише при використанні контролю процесу травлення за досягнутим значенням дифракційної ефективності.

Проведені експерименти із запису інформації сфокусованим лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм (апертура фокусуємого об'єктива складала 0,85) показали, що на поверхні диска-оригіналу залежно від потужності експонуючого випромінювання можуть бути отримані відбитки шириною від 0,1 мкм до 0,3 мкм.

Для створення комбінованих елементів було проведено подвійне експонування неорганічного резисту з різною потужністю лазерного випромінювання. Загальний вигляд поверхні диска-оригіналу при подвійному експонуванні з різною потужністю лазерного випромінювання та після обробки шару неорганічного фоторезиста в селективному травнику наведено на рис. 3.

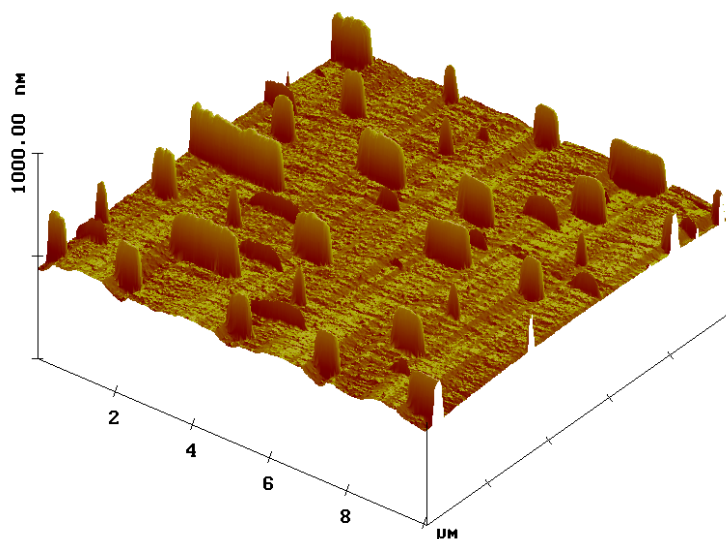


Рис. 3. Мікрорельєф зображення на шарі негативного неорганічного фоторезисту при подвійному експонуванні з різною потужністю лазерного випромінювання

Отримані результати дозволяють зробити висновки, що на неорганічних резистах можливо створювати різні комбіновані елементи з різною висотою пітів, у

тому числі багаторівневі диски. При виборі режимів запису особливу увагу необхідно приділяти експонуванню відбитків мінімальної довжини. Застосування для запису системи, яка фокусує з великою роздільною здатністю, дозволяє на 30 % зменшити розмір записуваних відбитків.

## **Висновки**

1. Використання фоточутливих матеріалів з нелінійною або пороговою експозиційною характеристикою дозволяє реєструвати зображення, розміри елементів яких значно менші розмірів опроміненої зони, при експонуванні променем з однорідним розподілом інтенсивності.

2. Одним із перспективних матеріалів для термолітографії є неорганічні фоторезисти на основі склоподібних халькогенідних напівпровідників.

## **Подяки**

Автори висловлюють глибоку вдячність співробітникам Інститутів проблем реєстрації інформації і фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України за допомогу у виготовленні зразків носіїв інформації, здійснення запису інформації та обробки носіїв, а також за плідне обговорення результатів досліджень.

1. *Крючин А.А.* Влияние нелинейности регистрирующей среды на плотность записи информации в оптических запоминающих устройствах / А.А. Крючин, В.В. Петров // Квантовая электроника. — 1997. — Т. 4, № 1. — С. 188–190.

2. *Петров В.В.* Неорганічна фотолітографія: монографія / В.В. Петров, А.А. Крючин, С.О. Костюкевич, В.М. Рубіш / Нац. акад. наук України, Ін-т проблем реєстрації інформації, Ін-т фізики напівпровідників. — К.: ІМФ НАНУ, 2007. — 195 с.

3. *Петров В.В.* О светочувствительности систем на основе стеклообразных халькогенидных полупроводников при высокой мощности облучения / В.В. Петров, А.А. Крючин // Квантовая электроника. — 1974. — Т. 1, № 12. — С. 2618–2620.

4. *Костышин М.Т.* Поведение светочувствительной системы  $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$  при облучении импульсным лазерным излучением большой мощности / М.Т. Костышин, С.А. Костюкевич // Укр. физ. журн. — 1981. — Т. 26, № 9. — С. 1561–1563.

5. *Крючин А.А.* Анализ методов получения наноразмерных рельефных структур на поверхности носителей информации / А.А. Крючин, С.А. Костюкевич // Реєстрація, зберігання і оброб. даних. — 2010. — Т. 12, № 1. — С. 3–11.

6. *Macroscopic Study on Etching Characteristics of Phase — Change Recording Films* / Anri Y., Shintani T., Ninemura H. [et al.] // Proc. E\*PCOS 04. — P. 1–6.

7. *Resin Material Dependence of Pit Shape in Thermal Direct Mastering* / Toshihiko Sakai, M. Shimo, Nobuyuki Takamori [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. — 2007. — Vol. 46. — P. 3942–3944.

8. *Thermal Direct Mastering Using Deep UV Laser. Part. 1* / Sakai Toshihiko, Nakano Ikuo, Shimo Masanor [et al.] // Jpn. Appl. Phys. — 2006. — Vol. 45, N 2B. — P. 1407–1409.

9. *Wilkinson R.L.* DVD Mastering Using Dye Polymer Media / R.L. Wilkinson // Optical Data Storage Topical Meeting, 1997. — ODS. Conference Digest. — 1997, 7–9 Apr. — P. 90–91.



10. Пат. США 2008/015 2936A1, E.R. Meinders, H. Sijvert, P. Bouwmans, P.G. Jacobus, M. Peeters. Methods for Mastering and Mastering Substrate. — Jun. 26, 2008.
11. 405 nm Laser Thermal Lithography of 40 nm Pattern Using Super Resolution Organic Resist Material / Yoshihisa Usami, Tetsuya Watanabe, Yoshinora Kanazawa [et al.] // Applied Physics Express. — 2009. — Vol. 2. — P. 126502/1–126502/3.
12. Исследование пространственного разрешения лазерной термохимической технологии записи дифракционных микроструктур / В.П. Вейко, В.И. Корольков, А.Г. Полещук [и др.] // Квантовая электроника. — 2011. — Т. 41, № 7. — С. 631–637.
13. Либенсон М.И. Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние / М.И. Либенсон. — СПб: Наука, 2007. — С. 423.
14. Агафонов А.Н. Анализ зависимости разрешающей способности технологии локального термохимического окисления от параметров структуры светочувствительной пленки хрома / А.Н. Агафонов, О.Ю. Моисеев, А.А. Корлюков // Компьютерная оптика. — 2010. — Т. 34, № 1. — С. 101–107.
15. Агафонов А.Н. Исследование параметров микроструктуры пленок хрома и их влияние на результаты локального термохимического окисления под действием лазерного излучения / А.Н. Агафонов // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. — 2010. — № 5(69). — С. 17–21.
16. Лазерная термохимическая технология микроструктурирования пленок хрома / В.П. Вейко, Т.В. Беженар, В.Н. Чуйко [и др.] // Изв. Вузов. Приборостроение. — 2011. — № 54, № 1. — С. 89–94.
17. Laser Lithography in the Layers  $As_2S_3$  / Indutniy I.Z., Kostyukevich S.A., Minko V.I. // Optoelectron and Semiconductor Engin. — 1993. — N 25. — P. 52–59.
18. Пат. 2011/0274895A1.USA.МПК B32B 3/10. Method for Manufacturing Optical Disc Master and Method for Manufacturing Optical Disc / A. Kouchiyama (JP), K. Azatani (JP). — Sony Corp. Pub. — Data 10.11.2011.
19. Костюкевич С.О. Лазерный запис рельефных микроструктур на шарах  $As_{40}S_{40}Se_{20}$  / С.О. Костюкевич, І.З. Індутний, П.Є. Шепелявий // Реєстрація, зберігання і оброб. даних. — 1999. — Т. 1, № 2. — С. 19–24.
20. Mamedov S. Calculation of Etching Profile in the Photolithographic Process on  $As_2S_3$  thin Films / S. Mamedov // J. Vac. Sci. Technol. B. — 1996. — Vol. 14, N 3. — P. 1864–1866.
21. Пат. 34995 Україна. МПК<sup>7</sup> C03C 15/00. Спосіб приготування негативного селективного травника для резистних шарів халькогенідного скла  $As_2S_3$  / Є.Ф. Венгер, С.О. Костюкевич, П.Є. Шепелявий [та ін.]; заявл. 27.07.99; опубл. 15.09.03. — Бюл. № 9.

Надійшла до редакції 18.07.2012