

DOI: 10.35681/1560-9189.2021.23.1.235022

УДК 004.085; 539.219.1; 548.213.2; 548.53
PACS 61.43.Fs; 61.46.+w; 78.30.-j

**А. В. Панкратова, А. А. Крючин, Ю. О. Бородін,
Є. В. Беляк, О. В. Пригун**

Інститут проблем реєстрації інформації НАН України
вул. М. Шпака, 2, 03113, Київ, Україна
e-mail: antonina_pank@ukr.net

Дослідження процесу формування мікрорельєфних структур у плівках хрому на основі методу хімічного травлення

Розглянуто сучасні підходи, які використовуються при формуванні мікрорельєфних структур на поверхні високостабільних підкладок. Проведено аналіз технологічного процесу нанесення захисної маски на основі хрому при формуванні інформаційного шару оптичного диска з сапфіровою підкладкою. Представлено результати експериментальних досліджень формування мікророзмірних елементів у тонких плівках хрому. Визначено умови оптимізації процесу лазерного запису у середовищі маски фоторезисту, що застосовується при хімічному травленні плівки хрому під час формування мікрорельєфної структури на поверхні сапфірової підкладки.

Ключові слова: мікрорельєфна структура, хімічне травлення, лазерний запис, сапфірові підкладки, математичне моделювання, плівка хрому, шар фоторезисту.

Вступ

При формуванні мікрорельєфних структур на поверхні широкого класу підкладок (як то підкладок на основі полікристалічного германію, полікристалічного сплаву SiGe, графіту, плавленого кварцу, нітриду кремнію, полікристалічного кремнію тощо) широко використовуються маски на основі хрому [1–3]. Як було показано, такі маски також можуть бути застосовані при виготовленні сапфірових дисків для довгострокового зберігання інформації [4]. Сучасні технології виготовлення хромових масок розраховані на формування субмікронних отворів [5], при цьому найбільш поширеною технологією формування мікрозображення на плівці хрому є фотолітографія. Для отримання шаблону мікрозображення фоторезист наноситься на металеве покриття і опромінюється, формуючи вікна на експонува-

© А. В. Панкратова, А. А. Крючин, Ю. О. Бородін, Є. В. Беляк, О. В. Пригун

них ділянках, які надалі мають бути проявлені. Після формування вікон у фоторезисті плівка хрому може бути вилучена за допомогою травника, який не розчиняє фоторезист [2, 5]. При плазмохімічному травленні сапфірових підкладок використовуються багатошарові маски, які включають у себе шари хрому та фоторезисту [6]. Для спрощення технології виготовлення хромових масок пропонується використання термохімічної технології прямого безрезистивного лазерного запису. Порівняно з фоторезистивною технологією вона характеризується меншою кількістю технологічних операцій і меншим діапазоном потужності лазерного променя, який налаштовується відповідно до зміни лінійної швидкості сканування. Проте, термохімічна технологія не позбавлена і недоліків, причому найбільш суттєвим є утворення мікротріщин на плівці хрому через термоіндуковане напруження в структурі плівка-підкладка. Такий ефект виникає при встановленні надмірного рівня потужності лазерного пучка під час запису у середовищі плівки хрому, що має низьку адгезію до підкладки через наявність на ній забруднень. Іншим недоліком зазначеної технології є порівняно низька роздільна здатність, що обмежує галузь її застосування в оптичному записі даних. Мінімальний розмір елементів при цьому становить величину порядку довжини хвилі, тобто близько 0,5–0,8 мкм [7]. Для підвищення роздільної здатності методу лазерного термохімічного запису пропонується використання плівок титану товщиною 3–60 нм, нанесених на скляні підкладки [7], а також підхід, заснований на випаровуванні (абляції) ділянок металевієї плівки, що були опромінені. Таким чином, дослідниками була показана можливість створення оптичних структур субмікронної роздільної здатності, в тому числі субдифракційного запису (розмір елементів мікрорельєфу складає 0,25 мкм) при застосуванні сухого травлення кварцу через контактні маски, що отримуються методом лазерної абляції молібденової плівки [7]. Базовим процесом виготовлення захисних масок для плазмохімічного травлення підкладок оптичних носіїв залишається метод лазерного запису на шарі позитивного фоторезисту.

Аналіз технологічного процесу формування захисної маски хрому на поверхні сапфірових підкладок оптичних носіїв

Формування мікрорельєфної структури на поверхні підкладки монокристалічного сапфіра методами хімічного та плазмохімічного травлення є ключовою складовою технологічного процесу виготовлення оптичних носіїв довготермінового зберігання даних. Особливість використання цієї технологічної операції полягає в тому, що плазмохімічне травлення супроводжується накопиченням електричного заряду на поверхні сапфірової підкладки, що перешкоджає формуванню мікрорельєфної структури. В результаті цього, як вказують проведені дослідження, виникають проблеми з отриманням належної глибини мікрорельєфної структури (120 нм для CD-формату, 105 нм для DVD-формату, 65 нм для BD-формату).

Для усунення зазначеного ефекту електризації поверхні сапфірової підкладки в процесі плазмохімічного травлення пропонується використовувати двошарову маску на основі шару фоторезисту та металевієї плівки. При цьому запис даних здійснюється у шарі фоторезисту, а металева плівка необхідна для відведення наведеного електричного заряду. Схему технологічного процесу виготовлення сапфірового диска наведено на рис. 1.

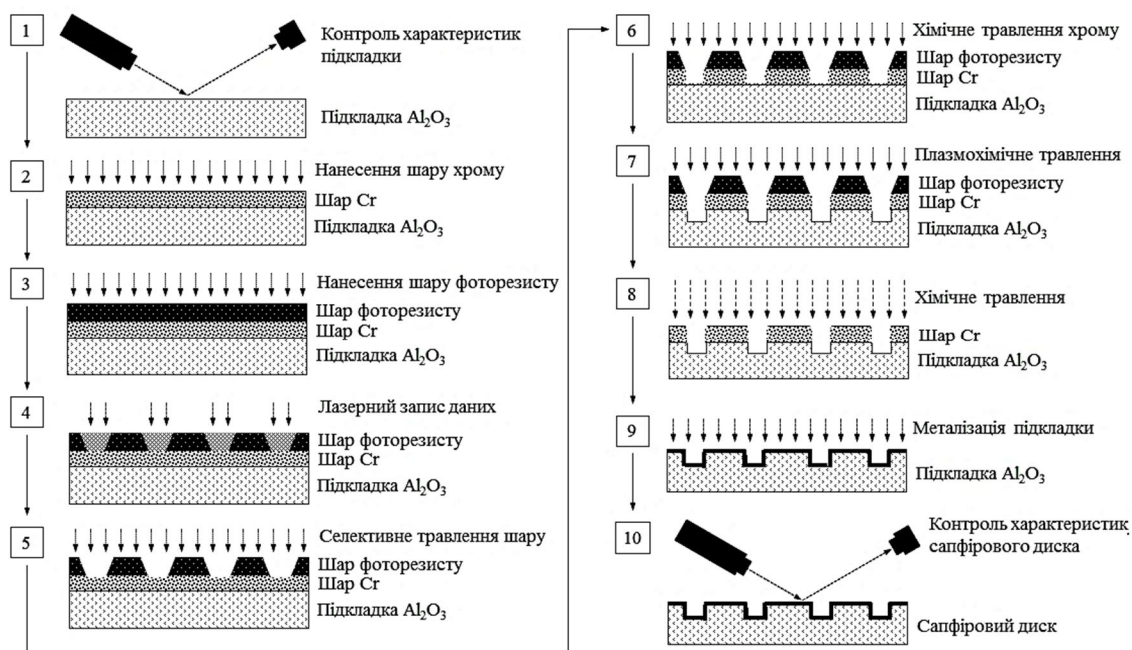


Рис. 1. Схема технологічного процесу виготовлення сапфірового диска

Для вирішення проблеми відведення заряду з поверхні сапфірового диска необхідно підібрати матеріал, який може бути використано як основу металевої плівки відповідно до показників електропровідності та адгезії до монокристалічного сапфіра. Крім того, важливо розробити технологію травлення мікрорельєфних структур відповідно до заданої геометрії інформаційного шару та вимог до маскувального шару, що використовується при плазмохімічному травленні. Таким чином, металева плівка має характеризуватися високим рівнем адгезії до монокристалічного сапфіра, ефективно відводити накопичений на поверхні сапфірової підкладки електричний заряд, а також бути маскою при плазмохімічному травленні. Зазначеним вимогам до матеріалу металевої плівки найбільшою мірою відповідає хром. Формування мікрорельєфної структури в плівці хрому можливо здійснити методом хімічного та плазмохімічного травлення. Хоча плазмохімічне травлення дозволяє отримати мікрорельєфні структури більшої роздільної здатності, хімічне травлення при цьому є більш технологічно простим процесом і характеризується меншим рівнем енергозатрат, що вказує на переваги зазначеного підходу. При хімічному травленні мікрорельєфної структури в плівці хрому використовуються травники на основі солей церію [8, 9], зокрема такі травники як CR-7 та CR-14, які являють собою суміші хлорної кислоти ($HClO_4$) та амонієвого нітрату церію $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$. Травлення при цьому відбувається без активного газовиділення та при температурі не вище $50\text{ }^\circ C$, а отже не призводить до руйнування шару фоторезисту.

Іншою проблемою зазначеного технологічного процесу є ефект засвітки фоторезисту, що виникає при відбитті сфокусованого лазерного променя системи зчитування від плівки хрому (рис. 2). Слід зазначити, що відбиття променя призводить до утворення стоячої хвилі у шарі фоторезисту. При цьому основним ме-

ханізмом засвіткн є дипольна електрична взаємодія, а отже сила взаємодії пучка з фоторезистом у першу чергу визначається розподілом інтенсивності електричного поля у стоячій хвилі вздовж напрямку розповсюдження лазерного променя [10].

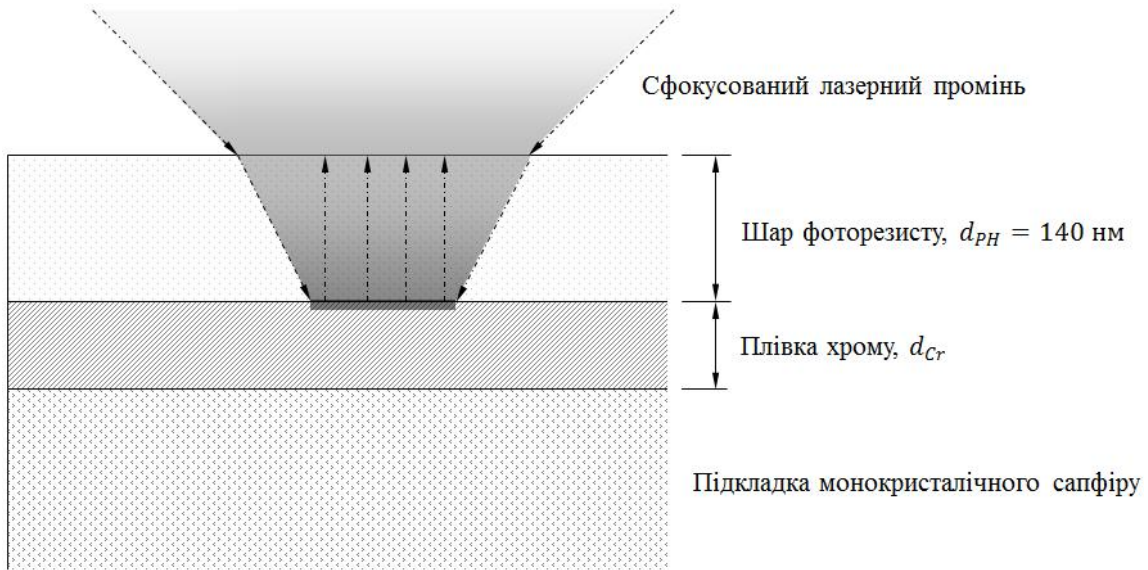


Рис. 2. Діаграма моделювання ефекту засвіткн шару фоторезисту при відбитті лазерного променя від плівки хрому

Математичне моделювання розподілу нормованої інтенсивності як функції від товщини шару хрому $d_{Cr} = \{1; 2; 5; 10; 20; 40\}$ нм при стандартній товщині шару фоторезисту $d_{PH} = 140$ нм (рис. 3–5) надало можливість визначити придатність відповідного матеріалу та сформуваи вимоги щодо вибору оптимальної товщини металевої плівки [10]. Результати математичного моделювання вказують на зменшення рівня засвіткн пропорційно до зменшення товщини плівки хрому.

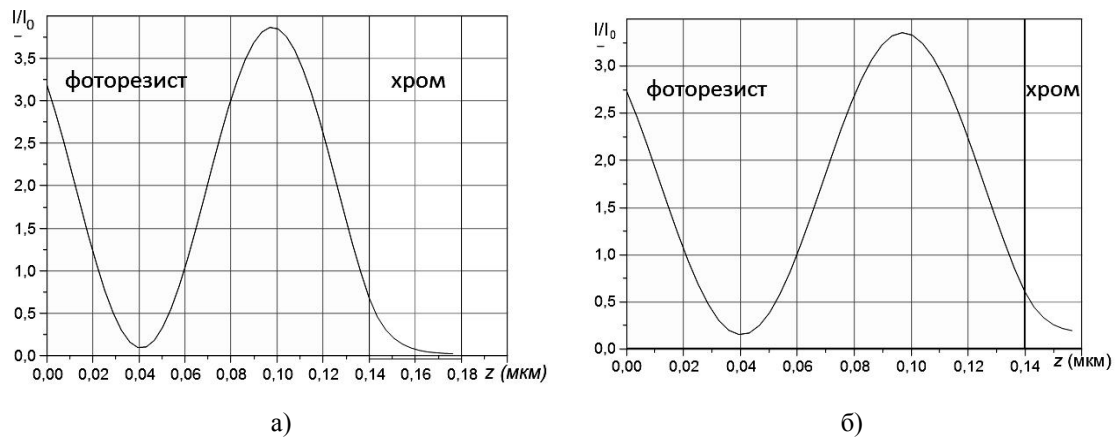


Рис. 3. Розподіл нормованої інтенсивності електричного поля сфокусованого променя у двохшаровій масці при товщині шару фоторезисту 140 нм: а) $d_{Cr} = 40$ нм; б) $d_{Cr} = 20$ нм

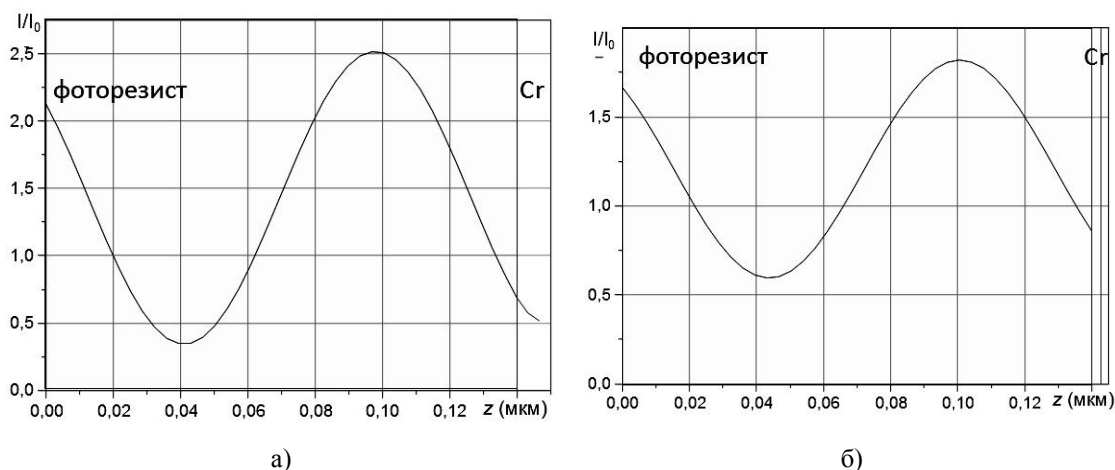


Рис. 4. Розподіл нормованої інтенсивності електричного поля сфокусованого променя у двошаровій масці при товщині шару фоторезисту 140 нм: а) $d_{Cr} = 10$ нм; б) $d_{Cr} = 5$ нм

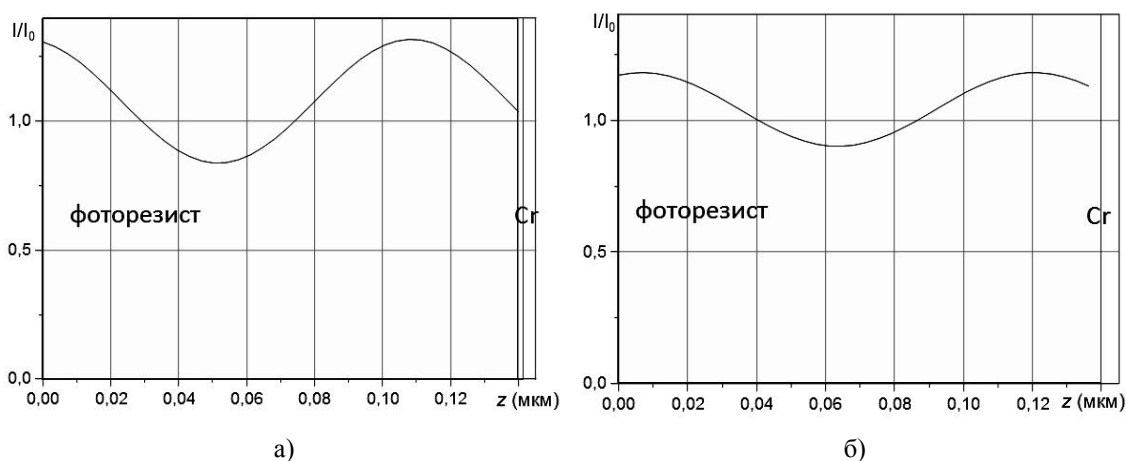


Рис. 5. Розподіл нормованої інтенсивності електричного поля сфокусованого променя у двошаровій масці при товщині шару фоторезисту 140 нм: а) $d_{Cr} = 2$ нм; б) $d_{Cr} = 1$ нм

Результати експериментальних досліджень з формування мікророзмірних елементів у плівках хрому

Експериментальні дослідження проводилися для зразків оптичних дисків довготермінового зберігання даних на основі підкладок монокристалічного сапфіра, на поверхню яких методом резистивного вакуумного наплення наносилися плівки хрому товщиною 20–50 нм і методом центрифугування — шар фоторезисту товщиною 150 нм. Після відпалу фоторезисту протягом 30 хв. при температурі 90 °С на станції лазерного запису здійснювався запис даних. Наступним етапом з опромінених ділянок лужним розчинником вилучалися залишки фоторезисту. Перед проведенням процесу селективного травлення фоторезисту було враховано особливості експонування шару фоторезисту за умов наявності плівки хрому, як то ефект засвітки фоторезисту відбитим світлом, інтенсивність якого, як було показано в попередньому розділі, залежить від товщини плівки. Додатковий нагрів унаслідок засвітки змінював рівень розчинності фоторезисту [5]. Для зменшення

впливу ефекту засвітки була зменшена товщина шару хрому до $d_{Cr} = 20$, що надає можливість забезпечити ефективне відведення електричного заряду. Було встановлено, що плівки хрому товщиною 20 нм не вносять змін у форму отворів у масці фоторезисту, що при більшій товщині металевого шару виникають внаслідок засвітки. Відповідно, було експериментально доведено можливість застосування маски фоторезист-хром для запису інформації на станції лазерного запису без застосування додаткового антивідбивального покриття (АВП). Слід окремо зазначити, що для компенсації змін розчинності фоторезисту було запропоновано збільшити концентрацію активної речовини (КОН) у селективному розчиннику фоторезисту [5].

Так збільшення концентрації їдкою калію в розчині для проявлення фоторезисту від 0,7 % до 0,9 % дозволило ефективно вилучити залишки фоторезисту, які перешкоджають процесу травлення хрому, що збільшує час травлення і, відповідно, призводить до відхилення від заданих значень розмірів елементів мікрорельєфної структури інформаційного шару. Крім того, розчинник включав у себе наступні компоненти: церій сірчаноокислий — 100 г/л, сірчана кислота — 50 мл, вода — до 1 л. Температура розчину складала 50 °С, тривалість процесу травлення — $2,5 \pm 0,5$ хв. Травлення виконувалося на спеціалізованій станції при швидкості обертання 100 об./хв. На рис. 6 наведено мікрофотографії поверхні сапфірового диска після проявлення фоторезисту (рис. 6,а) і хімічного травлення хрому (рис. 6,б). Слід відзначити, що розміри пітів і проміжків між ними за даними оптичних вимірювань майже не змінилися на різних етапах формування мікрорельєфної структури інформаційного шару сапфірового диска.

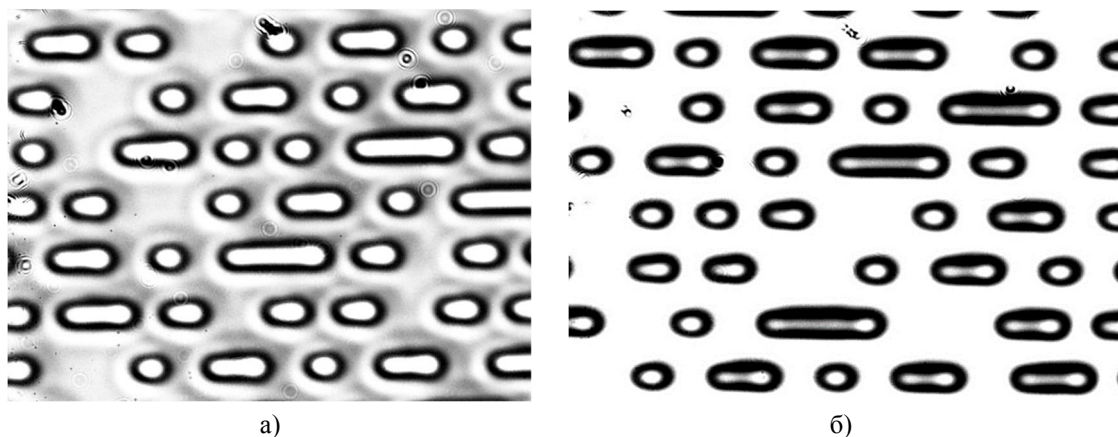


Рис. 6. Мікрофотографії поверхні сапфірового диска для $d_{Cr} = 20$ нм:
а) після проявлення фоторезисту; б) після травлення хрому

Також для забезпечення рівномірного травлення плівки хрому було необхідно забезпечити ефективне відведення травника від зони обробки. Для збільшення ефективності взаємодії між поверхнею, що обробляється, і травником запропоновано використовувати процедуру динамічного травлення, яке було реалізовано через відведення продуктів реакції і підведення нового розчину в зону травлення при обертанні зразка з фіксованою кутовою швидкістю. Дослідження показало, що обертання зразка сприяє кращому обміну між продуктами реакції і розчином, і при цьому не призводить до зменшення швидкості травлення малих ділянок інфо-

рмаційної структури. Оптимальне значення швидкості обертання зразка під час процесу травлення було підібрано експериментально. Також серія експериментів показала, що плівка хрому для окремих елементів мікрорельєфної структури в деяких випадках не протравлюється до сапфірової підкладки (рис. 7,а). Було показано, що остаточному вилученню залишків плівки хрому сприяє обробка зразків у травнику в ультразвуковій ванні (рис. 7,б).

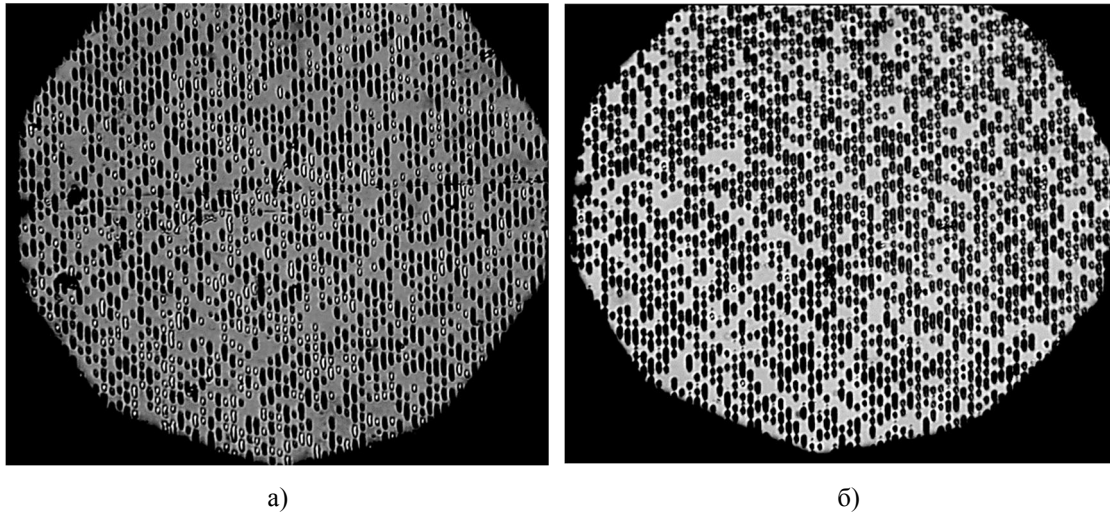


Рис. 7. Мікрображення сапфірової підкладки після хімічного травлення плівки хрому: а) плівка протравлена не повністю б) додаткове травлення в ультразвуковій ванні

Контроль процесу травлення здійснювався оптичними методами, при цьому момент закінчення процесу травлення визначався в момент появи рисунку на зворотній стороні диска. Контроль процесу хімічного травлення шару хрому також проводився оптичним методом через визначення інтенсивності світла, що проходить крізь зразок під час обробки. Характерно, що при цьому зміни оптичного пропускання можуть бути незначними (до $\Delta I_0 = 20\%$ зміни амплітуди сигналу), що ускладнює контроль процесу хімічного травлення плівки хрому. Тому для контролю процесу хімічного травлення шару хрому було розроблено спеціалізований стенд, на базі якого проводився моніторинг процесу пропускання світла зразками, на поверхні яких було необхідно отримати задану мікрорельєфну структуру. На відміну від типових у даній галузі методів з вимірами першого, другого та третього дифракційних порядків така методика характеризується простою схемою, що не потребує точної юстировки. Це важливо при організації вимірювань рухомих об'єктів у гарячих, хімічно агресивних середовищах. Крім того, для складних дифракційних систем, де присутні фазова та амплітудна ґратки, розрахунки нульового дифракційного порядку набагато простіші, ніж першого, другого та третього, у зв'язку з тим, що пропускання такої системи для променя, що падає перпендикулярно, відповідає саме нульовому дифракційному порядку. Слід зазначити, що при проведенні теоретичних розрахунків було використано спрощену модель носія інформації, схему якої представлено на рис. 8, де (1) — шар фоторезисту, (2) — плівка хрому і (3) — сапфірова підкладка [10].

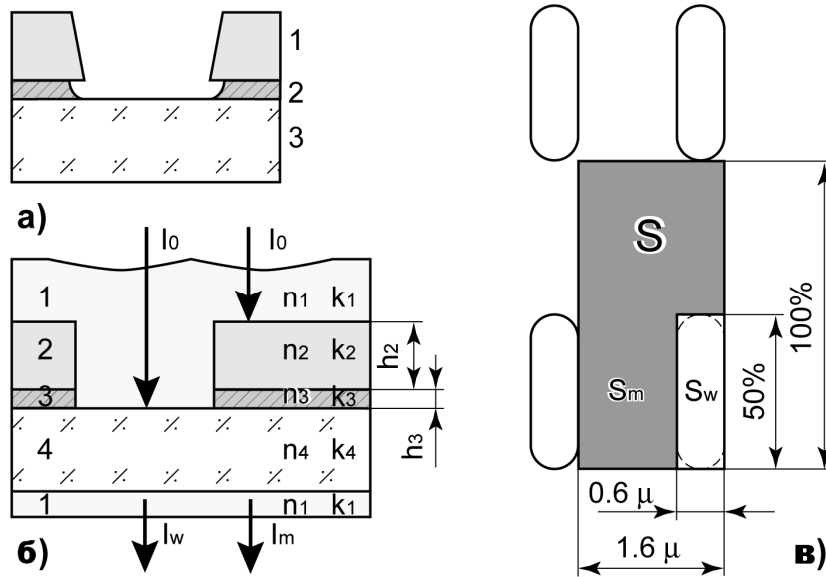


Рис. 8. Базова модель процесу формування сапфірового диска: а) структура «підкладка-маска»; б) модель процесу запису інформаційного шару; в) інформаційний шар

Амплітудний коефіцієнт пропускання T_m для променя I_m є добутком амплітудних коефіцієнтів пропускання після кожного шару на його шляху: $T_m = T_{1,2} \cdot T_{2,3} \cdot T_{3,4} \cdot T_{4,1}$. Аналогічно для променя I_w — $T_w = T_{1,4} \cdot T_{4,1}$, де у загальному випадку $T_{a,b}$ є амплітудний коефіцієнт пропускання променя з довжиною хвилі λ на межі середовищ «а» та «b», який визначається як

$$T_{a,b} = \frac{4 \cdot n_a \cdot n_b}{(n_a + n_b)^2} \cdot \exp\left(\frac{-2 \cdot \pi \cdot h_a \cdot (k_a - i \cdot n_a)}{\lambda}\right). \quad (1)$$

Таким чином, коефіцієнт пропускання T_{MM} математичної моделі є відношенням інтенсивності нульового дифракційного порядку I_{T0} до інтенсивності падаючого світла I_0 :

$$T_{MM} = \frac{I_{T0}}{I_0} = \left| \frac{T_m \cdot S_m + T_w \cdot S_w}{S_m + S_w} \right|^2. \quad (2)$$

Проведені вимірювання оптичного пропускання на макетному зразку пристрою показали, що зазначений підхід не характеризується достатнім рівнем точності та має бути надалі вдосконаленим. Результати вимірювань представлено в таблиці, де \bar{I}_{PHD} — середнє значення струму фотодіода, I'_{PHD} — значення струму фотодіода при витравлених вікнах, τ — коефіцієнт пропускання. Характерно, що дані з сапфірових дисків зчитуються тільки тоді, коли середнє (розрахункове) значення струму фотодіода приблизно співпадає з величиною струму фотодіода для витравлених вікон, а пропускання лазерного променя близьке до контрольного значення [11].

Результати вимірювань пропускання плівок хрому на макетному зразку

	Test Cr 28		Test Cr 29		Test Cr 31		Test Sap Cr 12	
	Зона		Зона		Зона		Зона	
	без запису	із записом	без запису	із записом	без запису	із записом	без запису	із записом
\bar{I}_{PHD} , мА	23,2	52,0	21,52	21,0	25,57	54,20	30,87	54,98
I'_{PHD} , мА	50,9		49,43		51,51		56,43	
τ , %	13,67	29,88	12,62	27,05	14,11	31,80	16,14	29,06
Результат	Дані відтворюються		Носій ідентифікується		Носій не читається		Носій ідентифікується	

При цьому процес хімічного травлення з достатньо високою точністю може контролюватися за часом травлення. Час травлення як проміжок часу від початку процесу травлення до повного вилучення плівки хрому визначався для контрольних зразків плівок хрому без шару фоторезисту, які не опромінювалися лазером. Експериментальні дослідження показали, що час травлення як на контрольних зразках, так і на записаних сапфірових дисках збігається з відхиленням у межах похибки вимірювання (для плівки хрому з товщиною 20 нм час травлення складає 150 с). Але при цьому відхилення від базових вимог до режиму лазерного запису та селективного травлення фоторезисту призводять до значного збільшення часу хімічного травлення плівки хрому, і остаточне вилучення хрому в усіх інформаційних елементах стає неможливим. Це пов'язане з тим, що кислотостійкий фоторезист частково залишається в межах мікрорельєфної структури і не дає можливість проводити травлення плівки хрому.

Значно спростити технологічний процес виготовлення сапфірових дисків можливо шляхом збільшення електропровідності шару фоторезисту, який, у такому разі, виконуватиме функцію відведення електричного заряду, що накопичується на поверхні підкладки під час плазмохімічного травлення матеріалу підкладки носія. В рамках даної роботи було проведено додаткове дослідження фоторезисту з домішками солей літію і органічного наповнювача, синтезованого дослідниками Інституту органічної хімії НАН України. Було зазначено актуальність проведення подальших досліджень у даній галузі для фоторезисту з органічним наповнювачем.

Висновки

1. Показано, що найбільший вплив на процес формування захисної маски, що складається з шару фоторезисту та плівки хрому, здійснюють залишки фоторезисту в мікрорельєфній структурі оптичного диска, яка формується внаслідок селективного хімічного травлення фоторезисту після проведення лазерного запису даних.

2. Оптимізовано процес селективного травлення плівки хрому крізь вікна у шарі фоторезисту шляхом проведення зазначеного процесу в ультразвуковій ванні,

що, як показує експериментальне дослідження, значним чином сприяє вилученню залишків фоторезисту.

3. Доведено, що методом селективного хімічного травлення півки хрому, яка застосовується як захисний шар при плазмохімічному травленні високостабільних підкладок, на поверхні сапфірової підкладки можливо отримати мікрорельєфну структуру із заданими параметрами та субмікронною роздільною здатністю.

Подяка

Автори висловлюють глибоку подяку співробітникам Інституту проблем реєстрації інформації НАН України та Інституту органічної хімії НАН України за допомогу у виготовленні зразків носіїв інформації, технологічного обладнання, здійснення запису інформації і обробки носіїв інформації, а також за плідне обговорення результатів досліджень.

1. Tay F.E.H., Iliescu C., Jing J., et al. Defect-free wet etching through pyrex glass using Cr/Au mask. *Microsyst Technol.* 12, 935–939 (2006). URL: <https://doi.org/10.1007/s00542-006-0116-0>
2. Williams K.R., Gupta K., and Wasilik M. Etch rates for micromachining processing. Part II. *Journal of Microelectromechanical Systems*. Dec. 2003. Vol. 12, No. 6, P. 761–778. doi: 10.1109/JMEMS.2003.820936
3. Пат. США 6139716, C25F3/12A. М. McCarthy, R.J. Contolini, V. Liberman, J. Morse U. Submicron patterned metal hole etching. 05.18.1999.
4. Method of aberration compensation in sapphire optical discs for the long term data storage / V.V. Petrov, V.P. Semynozhenko, V.M. Puzikov, A.A. Kryuchyn, A.S. Lapchuk, Ye.M. Morozov, Y.O. Borodin, O.V. Shyhovets, S.M. Shanoilo. *Functional Materials*. 2014. Vol. 21, No. 1. P. 105–111.
5. Корольков В.П., Гурин Н.А., Никаноров Н.Ю. Запись амплитудных фотошаблонов и угловых шкал по фоторезисту на круговых лазерных записывающих системах. *Интерэкспо Гео-Сибирь*. 2017. 5(1). P. 13–17.
6. Волков А.В., Истинова О.Г., Казанский Н.Л., Костюк Г.Ф. Разработка и исследование метода формирования микрорельефа ДОО в сапфировых подложках. *Компьютерная оптика* 2002. №24. С. 70–73.
7. Волков А.В., Моисеев О.Ю., Полетаев С.Д. Высокоразрешающая лазерная запись контактных масок на плёнках молибдена для изготовления элементов дифракционной оптики. *Компьютерная оптика*. 2013. 37(2). P. 220–225.
8. Ратушный В.П., Корешев С.Н., Белых А.В., Дубровина Т.Г. Способ формирования топологического изображения в пленке хрома Патент России № 2442239 МПК.Н01L 21/027. Retrieved from <https://findpatent.ru/patent/244/2442239.html>
9. Chromium etchant 651826. (n.d.). Retrieved January 05, 2021. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/651826?lang=en>.
10. Kryuchyn A.A., Petrov V.V., Shanoilo S.M., Lapchuk A.S., & Morozov Y.M. (2014). Sapphire optical discs for long term data storage. *Optical Data Storage*. 2014. doi:10.1117/12.2060786
11. Gorbov V., Manko D., Kryuchyn A.A., Zichun Le Mingel, Pankratova A.V. Optical disk for long-term data Storage basend on chromium film. *Metal Physics and Advansed Technology*. 2016. Vol. 38, No. 2. P. 267–272.

Надійшла до редакції 08.01.2021