

УДК 544.537

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК  
ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ**

**В.П. Вейко, А.В. Баранов, М.В. Ярчук, А.И. Иванов, К.В. Богданов**

Рассмотрен термохимический метод модификации тонких пленок хрома лазерными импульсами сверхкороткой длительности. Рассмотрены режимы облучения до испарения. Получены облученные участки в атмосфере и в вакууме, устойчивые к травлению. Определен структурный и химический состав облученных областей. Подобран наиболее технологичный режим модификации хрома, который отвечает задаче увеличения разрешающей способности метода. **Ключевые слова:** модификация поверхности, тонкие пленки хрома, фемтосекундный лазер, оксиды хрома, раман-спектроскопия.

**Введение**

Термохимический метод записи информации на тонких пленках хрома применяется в основном для изготовления дифракционных оптических элементов (ДОЭ) [1]. Он основан на локальном лазерном окислении тонкой металлической пленки, нанесенной на диэлектрическую (обычно стеклянную) под-

ложку, с последующим травлением необлученной области [2]. Этот способ является альтернативой лазерной фотолитографии и прямому лазерному удалению материала подложки.

ДОЭ широко используются в различных устройствах, таких как принтеры, аппараты для чтения штрих-кодов, лазерные CD и DVD-плееры и т.д. Новые виды ДОЭ применяются в технологических системах, лазерных скальпелях, искусственных хрусталиках и т.д. Точность изготовления ДОЭ в последние годы значительно возросла, что позволяет решать весьма сложные проблемы – создание волновых корректоров для контроля асферической оптики основного зеркала современных телескопов.

Лазерная фотолитография является одним из лучших способов формирования топологии ДОЭ, однако она характеризуется весьма большой сложностью и временными затратами. Для создания ДОЭ применяется также локальное лазерное испарение тонкой металлической пленки, но эта технология имеет некоторые ограничения по точности и качеству топологических структур, связанные с термическими и гидродинамическими искажениями изображения.

В термохимическом способе записи информации вышеупомянутые искажения отсутствуют, а количество технологических операций существенно меньше, чем при изготовлении фотошаблонов классическим методом. Таким образом, исследование и развитие этого метода кажется нам весьма важной и перспективной задачей [3, 4]. В частности, до настоящего времени не выяснены пределы разрешающей способности метода, что принципиально ограничивает диапазон его возможных применений. Основная цель данной работы – исследование предельного разрешения при наноструктурировании пленочных слоев и изучение термохимического действия лазерных импульсов пико- и фемтосекундного диапазона. Для этого необходимо изучение физико-химических процессов, происходящих в тонких пленках хрома под воздействием сверхкоротких импульсов. На данный момент они не изучены достаточным образом и требуют теоретического и экспериментального исследования.

### Постановка задачи исследования

Локальное окисление тонких металлических пленок под действием импульсного лазерного излучения исследовалось уже с 70-х годов прошлого века [1, 2]. Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования показали, что главным фактором, определяющим кинетику и результат активации реакции, является тепловое действие излучения.

Согласно развитым представлениям и имеющимся экспериментальным данным того времени минимальная длительность лазерного воздействия, при которой обнаруживаются следы термохимических изменений в зоне облучения, составляет 10–50 нс [5]. Длительность воздействия излучения определяет размеры области распространения тепла в пленке и, соответственно, влияет на размеры области, в которой инициируется реакция. Поэтому, для уменьшения минимального размера области окисления на поверхности пленки и повышения разрешающей способности термохимической обработки целесообразно использовать более короткие импульсы излучения. Как известно, при импульсном воздействии излучения толщина прогретого слоя  $\sqrt{a\tau}$  составляет величину от долей микрона (при длительностях  $\tau \sim 10^{-9}$  с), до нескольких десятков микрометров (при  $\tau \sim 10^{-3}$  с), где  $a$  – коэффициент температуропроводности. Таким образом, чем меньше длительность импульса, тем меньше размер зоны облучения отличается от формы и размеров температурного и оптического изображения. Таким образом, «термохимическое изображение» при кратковременных воздействиях может быть гораздо «острее» фокального пятна лазера (рис. 1), где  $T_{\min}$  и  $T_{\max}$  границы температур от структурной модификации хрома в низкопороговом малоинерционном режиме  $T_{\min} \sim 450^\circ\text{C}$ , до испарения  $T_{\max} \sim 2500^\circ\text{C}$ . Эффект увеличения «резкости изображения» характерен для всех типов термической литографии, включая лазерное окисление.

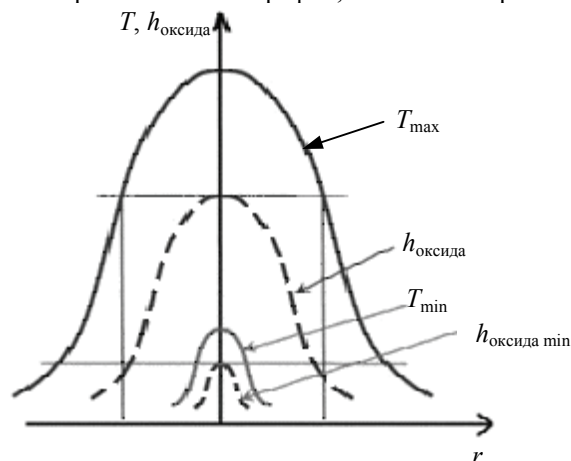


Рис. 1. Распределение температуры  $T$  и толщины окисла  $h$  по площади модифицированной области  $r$  при гауссовом распределении мощности

Было проведено исследование окислительных реакций металлов под действием сверхкоротких импульсов: пикосекундной ( $10^{-12}$  с) и фемтосекундной ( $10^{-15}$  с) длительности.

В качестве образца был взят образец тонкой пленки Cr, напыленной на стекло методом магнетронного напыления. Толщина пленки Cr около 70 нм. Целью эксперимента было получение устойчивого к травлению окисленного слоя на поверхности тонкой пленки хрома под воздействием лазерных импульсов различной длительности.

Эксперименты проводились на пикосекундном лазере, с частотой следования импульсов  $\nu=10$  Гц на длине волны  $\lambda=535$  нм при длительности импульса  $\tau=3 \cdot 10^{-11}$  с и мощности  $P=0,15$  мВт, а также на фемтосекундном лазере с частотой следования импульсов  $\nu=80$  МГц на длине волны  $\lambda=810$  нм при длительности импульса  $\tau=10^{-13}$  с и мощности  $P=0,25$  мВт. В результате проведенных опытов были получены устойчивые к травлению облученные участки хрома при пико- и фемтосекундных воздействиях.

По существующей теории окисление включает в себя несколько стадий: адсорбция кислорода на поверхности, связывание свободных электронов металла или растущего окисла, диффузия и электроперенос ионов металла и кислорода по вакансиям, междоузлиям и другим дефектам сквозь слой продукта реакции к межфазным границам, а также, собственно химическую реакцию [6]. Однако, при воздействии сверхкоротких импульсов, диффузионные процессы не успевают протекать, и образование окисла, по видимому, происходит с участием других процессов. Все это позволяет говорить о том, что имеющаяся (классическая) физическая теория импульсной лазерной термохимии не может быть напрямую использована [5]. Для определения структуры окисленного хрома был изготовлен образец со специальной топологией, на котором были реализованы режимы модификации исходной пленки хрома от плавления до рекристаллизации. Структурный состав пленок изучался методом Раман-спектроскопии и методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА). Для контроля высоты и геометрических размеров облученной поверхности мы использовали метод атомно-силовой микроскопии (АСМ).

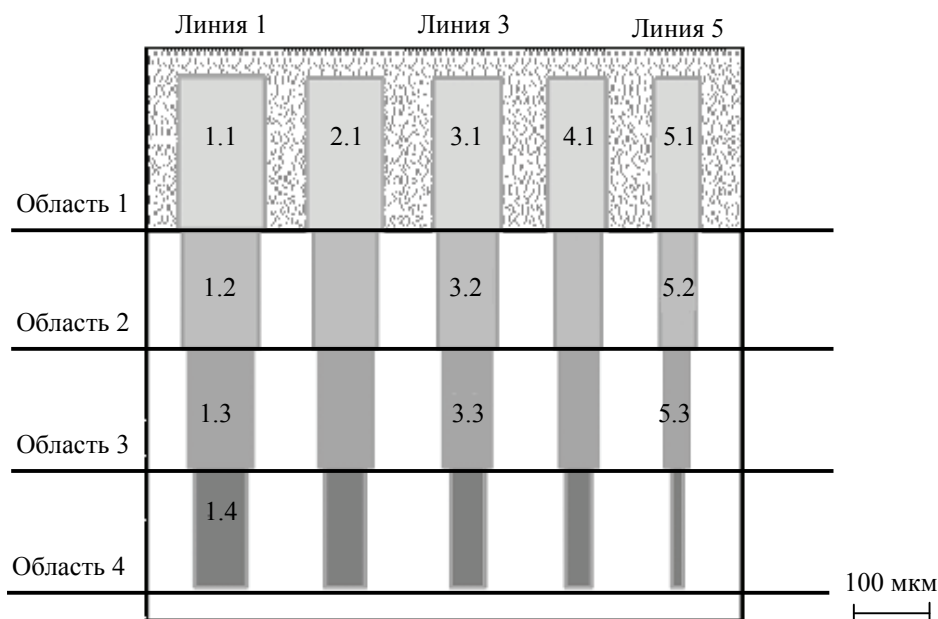


Рис. 2. Образец для исследования структуры хрома: область 1 – до травления; область 2 – травление 4 мин.; область 3 – травление 8 мин.; область 4 – травление 12 мин.

Для исследования структуры облученных областей был изготовлен образец (рис. 2), на котором при помощи координатного стола и фемтосекундного лазера были облучены 5 линий. Линии отличались средним количеством импульсов – от  $4,6 \cdot 10^6$  импульсов (линия 5) до  $5,1 \cdot 10^7$  импульсов (линия 1). Также было проведено травление облученных областей с различным временем, что позволило регулировать толщину линий. Раман-спектроскопия структуры проводилась на приборе Renishaw с использованием аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм. Для всех измерений использовались одинаковые начальные условия: мощность лазера – 0,2 мВт, время накопления – 10 с, количество аккумуляций – 20. При максимальном количестве импульсов (первая линия) метод Раман-спектроскопии показал пик на  $554 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий соединению  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 3, а). Интенсивность пика изменялась в зависимости от местоположения области травления. Чем дальше облученная область находилась в травителе (область 3), тем менее интенсивным был пик.

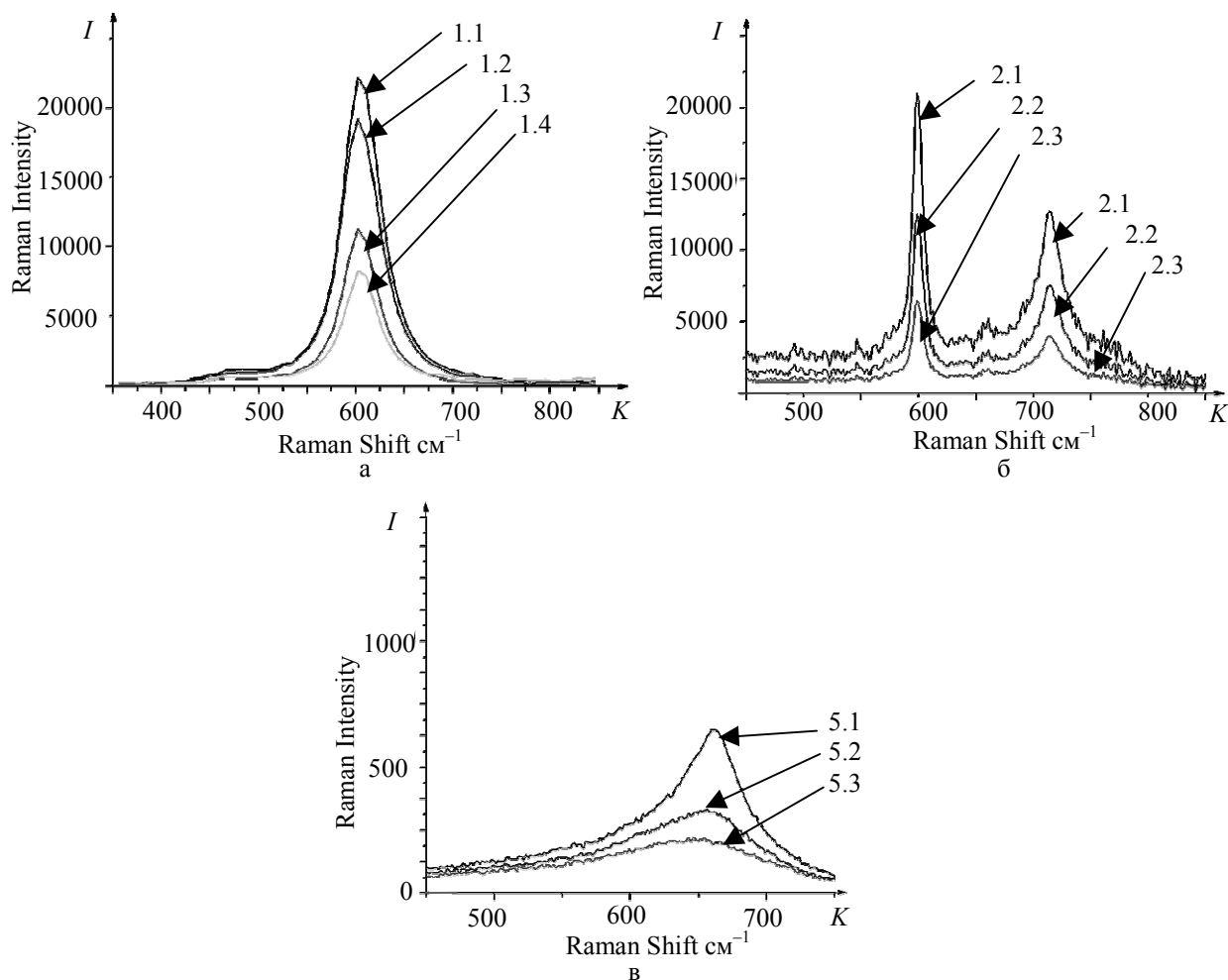


Рис. 3. Спектрограммы облученных участков: а – пик на  $554\text{ см}^{-1}$  (1.1 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до травления, 1.2 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  травление 4 мин., 1.3 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  травление 8 мин., 1.4 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  травление 12 мин.); б – два пика: на  $554\text{ см}^{-1}$  (2.1 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до травления, 2.2 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  травление 4 мин., 2.3 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  травление 8 мин.),  $665\text{ см}^{-1}$  (2.1 –  $\text{CrO}_2$  до травления, 2.2 –  $\text{CrO}_2$  травление 4 мин., 2.3 –  $\text{CrO}_2$  травление 8 мин.); в – пик на  $665\text{ см}^{-1}$  (5.1 –  $\text{CrO}_2$  до травления, 5.2 –  $\text{CrO}_2$  травление 4 мин., 5.3 –  $\text{CrO}_2$  травление 8 мин.)

При среднем количестве импульсов (линия 3) метод показал уменьшение пика на  $554\text{ см}^{-1}$ , а также появление пика на  $665\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, б). Интенсивность данного пика мала по сравнению с пиком оксида хрома, однако сильно отличается от шумов, получаемых на приборе и составляющих не более 20–30 относительных единиц. Чем дольше облученная область находилась в травителе (область 3), тем менее интенсивным становился пик на  $554\text{ см}^{-1}$ , пока совсем не исчезал. При минимальном количестве импульсов (линия 5) пик на  $554\text{ см}^{-1}$  полностью исчезает, и остается лишь пик на  $665\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, в). Пик на  $665\text{ см}^{-1}$  в центре и по краям линии имеет разную полуширину, что указывает на процесс перехода вещества из аморфного состояния в кристаллическое. Интерпретировать пик на  $665\text{ см}^{-1}$  методом раман-спектроскопии не удалось, и был использован метод ЭСХА, позволивший определить облученную область как соответствующую соединению  $\text{CrO}_2$ .

Одной из задач исследования было определение способов образования покрытия, селективного к травителю. Кроме известного ранее воздействия лазерного излучения на хром с образованием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (режим термохимии в атмосфере), были также получены чисто термические модификации хрома, устойчивые к травлению, без образования соединений с кислородом (облучение проходило в вакууме). Таким образом, кроме процессов окисления, можно предположить наличие структурной модификации пленки хрома во всех облученных областях до плавления. Такие выводы позволила сделать раман-спектроскопия облученных в сверхвысоком вакууме (до  $10^{-9}$  мм рт. ст.) участков хрома.

Для контроля геометрических размеров линий до и после травления был использован метод АСМ. Было показано, что при образовании расплава с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  высота облученной области увеличивается в 2 раза. При этом устойчивость к травителю максимальная. В областях с двумя пиками устойчивость к тра-

вительно средняя, высота области увеличивается в 1,5 раза. При минимальном количестве импульсов (пятая линия) – устойчивость к травителю наименьшая, но достаточная для технологического процесса изготовления ДОО. Высота линии не изменяется, определить наличие модифицированной области можно методом латеральной микроскопии, который позволяет различать области с различными коэффициентами трения. В результате после травления, в режиме 3, высота всех линий уменьшилась на 25%, тогда как ширина – более чем в 2 раза, что происходит, по-видимому, благодаря гауссову распределению интенсивности в пятне лазера.

Данные АСМ, раман-спектроскопии и ЭСХА позволяют сделать выводы о структуре облученного хрома, которая представлена на рис. 4.

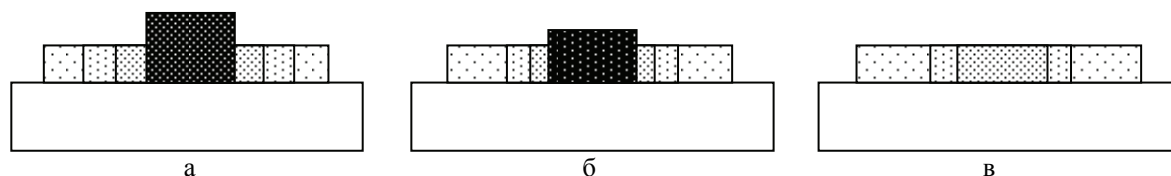


Рис. 4. Структура облученного хрома до травления 1, 3 и 5 линий: – необлученный хром; – слабо модифицированный хром + соединение CrO<sub>2</sub>; – сильно модифицированный хром + соединение CrO<sub>2</sub>; – расплав с Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; – модифицированный хром с двумя пиками: CrO<sub>2</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### Выводы

Показана возможность получения структур на тонких пленках хрома, проявляющих устойчивость к воздействию травителя, под действием квазинепрерывного фемтосекундного лазера, как в атмосфере (термохимический режим), так и в вакууме (режим структурной модификации). Полученные структуры мы можем разделить на три типа. Расплав с образованием пленки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (что соответствует первой линии), структурная модификация хрома с образованием одновременно Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CrO<sub>2</sub> (третья линия) и структурная модификация хрома с образованием только CrO<sub>2</sub> – пятая линия. По результатам исследования низкопороговый и малоинерционный режим рекристаллизации хрома с образованием CrO<sub>2</sub>, можно считать наиболее технологичным. Схожие по типу структуры были получены при воздействии на хром лазерного излучения с длительностью импульсов от  $\tau = 10^{-12}$  с до  $\tau = 10^{-3}$  с.

Авторы благодарят Загорянскую М.В. за определение структуры образцов методом ЭСХА, Первухину М.С. за рентгенографическое исследование структуры кристаллов облученного хрома, Левичева В.В. за исследование поверхности образцов методами латеральной микроскопии, Юльметову О.С. за подготовку образцов для облучения в вакууме.

Работа поддержана грантом РФФИ №09-02-01065а и госконтрактом РФ ГК№П1134.

#### Литература

1. Твердохлеб П.Е., Коронкевич В.П., Полещук А.Г. и др. 3D лазерные информационные технологии. – Новосибирск: Изд-во ИАЭ, 2003. – 550 с.
2. Вейко В.П. и др. Термохимическое действие лазерного излучения // Доклады АН СССР. – 1973. – Т. 208. – 600 с.
3. Veiko V.P., Metev S.M. Laser-Assisted Microtechnology. – Springer-Verlag, NY-Heidelberg, 1998. – 391 p.
4. Churin E.G., Koronkevich V.P., Korolkov V.P. et al. // Appl. Opt. – 1999. – № 38. – 1295 p.
5. Либенсон М.Н., Котов Г.А. Теория роста тонких окисных пленок на поверхности металла при импульсном нагревании. – Новосибирск: Электронная техника, 1973. – 200 с.
6. Churin E.G., Koronkevich V.P., Korolkov V.P. et al. Polar coordinate laser pattern generator for fabrication of diffractive optical elements with arbitrary structure // Appl. Opt. – 1999. – № 38. – 1301 p.

**Вейко Вадим Павлович**

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой, veiko@lastech.ifmo.ru

**Баранов Александр Васильевич**

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, a\_v\_baranov@yahoo.com

**Ярчук Михаил Владимирович**

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, chukforyou@list.ru

**Иванов Александр Игоревич**

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, ale4103@gmail.com

**Богданов Кирилл Вадимович**

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, kirw@inbox.ru