05;06;07;12

Формирование двумерных периодических наноструктур на поверхности плавленого кварца, полиимида и поликристаллического алмаза с помощью метода импульсной четырехлучевой интерференционной лазерной модификации

© Ю.К. Веревкин, Н.Г. Бронникова,¹ В.В. Королихин, Ю.Ю. Гущина,² В.Н. Петряков, Д.О. Филатов,² Н.М. Битюрин, А.В. Круглов,² В.В. Левичев²

Институт прикладной физики РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия e-mail: verevkin@appl.sci-nnov.ru ¹ НПО "Салют-Микро", 603107 Нижний Новгород, Россия ² Научно-образовательный центр физики твердотельных наноструктур, Нижегородский государственный университет, 603950 Нижний Новгород, Россия

(Поступило в Редакцию 23 октября 2002 г.)

С помощью атомно-силовой микроскопии (ACM) изучена топография субмикронных периодических структур, сформированных на поверхностях поликристаллического синтетического алмаза, и полиимидных пленок на подложках из плавленого кварца при наносекундных импульсных воздействиях ультрафиолетового излучения эксимерного XeCl лазера с длиной волны 308 nm в схеме четырехлучевой интерференционной лазерной модификации. Показана возможность прямого формирования двумерного периодического рельефа с субмикронным периодом на поверхности алмаза непосредственно импульсным лазерным испарением без применения резистора. Установлено, что в зависимости от экспозиции наблюдаются два различных механизма модификации полиимидных пленок. При экспозициях в диапазоне до 100 mJ/cm² в полиимиде наблюдается изменение рельефа вследствие увеличения объема в местах интерференционных максимумов. При экспозиции более 100 mJ/cm² в пленках возникают отверстия. С использованием УФ фоторезистора, экспонированного интерференционным импульсным лазерным облучением, и последующего ионного травления Аr получен периодический рельеф на поверхности плавленого кварца.

Введение

Использование метода модификации материалов под действием нескольких когерентных пучков ультрафиолетового (УФ) лазерного излучения, интерферирующих в области воздействия на обрабатываемый материал, позволяет создавать в твердых телах субмикронные периодические структуры с размерами менее 100 nm. Такие структуры представляют фундаментальный и прикладной интерес [1–4]. Среди фундаментальных направлений можно выделить создание полупроводниковых структур с размерами менее 50 nm. Такие структуры могут быть получены с использованием излучения XeCl лазера с длиной волны 308 nm за счет реализации нелинейных механизмов модификации. Среди прикладных направлений можно отметить создание фазовых масок в прозрачных диэлектриках, брэгговских волоконно-оптических и планарных отражателей с различными спектральными характеристиками.

Возможности метода интерференционной лазерной модификации изучаются в двух направлениях: для модификации образцов с использованием фоторезисторов с последующим полным циклом литографических технологий (проявления и травления) [1,2,5] и одноступенчатая модификация при прямом воздействии лазерного излучения [6–9]. В первом варианте используются непрерывные и импульсные лазерные источники, а во втором — применяются мощные импульсные лазеры. В данной работе развиваются оба варианта модификации. Высокая чувствительность фоторезисторов позволяет в первом варианте создавать совершенные структуры на площади более 10 cm² [2,5]. Данный подход перспективен при создании больших ансамблей субволновых отверстий в металлических пленках и фазовых масок на плавленом кварце для целей волоконно-оптических и планарных технологий. Однако в этом случае используется сложный многоступенчатый технологический процесс. Второй вариант позволяет реализовать режим быстрого (до 10¹¹ C°/s) отжига образцов в локальных наноразмерных областях, что приводит к испарению материала, рекристаллизации пленок различного состава [10–12], созданию ферромагнитных структур с большой коэрцитивной силой [4,6], лазерному окислению ИТ.Л.

В данной работе изучалось формирование наноразмерных периодических структур в пленках поликристаллических синтетических алмазов и полиимидных пленок на подложках из плавленого кварца при наносекундных воздействиях ультрафиолетового излучения эксимерного XeCl лазера с длиной волны излучения 308 nm. Морфология полученных наноструктур исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (ACM). Выбор объектов исследований определялся их важной ролью в прикладных задачах микроэлектроники и волоконной



Рис. 1. АСМ изображения модифицированной поверхности поликристаллического синтетического алмаза (экспозиция 10 mJ/cm²): *а* — модифицированная поверхность отдельного монокристаллита, *b* — глубокие повреждения поверхности в области непрозрачных включений, *с* — граница монокристаллитов.

оптики. Так, поликристаллические синтетические алмазы обладают уникальной теплопроводностью, высокой прозрачностью и стойкостью к излучению в различных диапазонах. Полиимидные пленки используются в микроэлектронике как один из слоев высококонтрастных резистов, для получения проводящих полимеров при лазерном облучении или имплантации ионов и др. Достаточно важной для прикладных целей является задача создания рельефа на поверхности плавленого кварца. В работе описывается новый метод модификации синтетических алмазов с помощью интерференционного лазерного облучения. Показано, что при воздействии лазерных пучков разной мощности на поверхности полиимидных пленок появляются изменения топографии поверхности различных типов. С использованием УФ фоторезистора, экспонированного интерференционным импульсным лазерным облучением, и ионного травления Ar получен периодический рельеф на поверхности плавленого кварца.

Методика эксперимента

В качестве объекта импульсной интерференционной лазерной модификации использовались поликристаллические синтетические алмазы и полиимидные пленки толщиной $1\,\mu$ m на подложках из плавленого кварца. В качестве источника УФ излучения использовался трехкаскадный эксимерный XeCl лазер со следующими характеристиками: длина волны излучения 308 nm; длина когерентности более 30 cm; длительность импульсов от 3 до 45 ns; энергия в импульсе до 0.1 J. Расходимость луча лазера была близкой к дифракционной.

В состав установки входят задающий генератор с термостабилизированной схемой селекции спектра, пространственный фильтр, четырехпроходный оптический усилитель с ВРМБ (вынужденное рассеяние Манделыштама–Бриллюэна) зеркалом, оконечный двухпроходный усилитель, оптическая схема деления пучков и сведения их на объекте, спектрограф высокого разрешения, блок диагностики энергетических и временны́х характеристик, газовакуумный пост для откачки объемов оптических усилителей и приготовления необходимых газовых смесей, блоки питания и синхронизации.

Использование в оптической установке термостабилизированных элементов селекции спектра, пространственных фильтров и ВРМБ зеркала позволяет сохранить высокое качество излучения в процессе усиления. ВРМБ зеркало используется также для компрессии длительности импульсов и фильтрации его от усиленного спонтанного излучения. Для деления выходного излучения лазера на четыре пучка и сведения их на образцах используется оптическая схема на основе диэлектрических зеркал с коэфффициентами отражения 50 и 99%. В основном эксперименты проводились при длительности импульсов около 7 ns.

Для создания периодического рельефа на поверхности плавленого кварца использовался позитивный УФ фоторезистор марки ФП-4-04 В толщиной 800–1000 nm. Исследовалась поверхность фоторезиста при различных экспозициях, а также после жидкостного проявления в растворе КОН. После проявления резиста методами жидкостного травления в НF и ионного травления аргоном в течение 12 h на установке дли ионного травления УРМ 3.279.029 (доза $4.4-5 \cdot 10^{-4}$, энергия ионов $2.5-3 \, kV$) были созданы периодические структуры на поверхности плавленого кварца.

Для исследования топографии поверхности структур, возникающих при интерференционном воздействии, использовался атомно-силовой микроскоп (ACM) ТороMetrix® TMX-2100 AccurexTM в контактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов производства компании μ mach® (жесткость 0.35 N/m, радиус закругления зонда 40 nm).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано ACM изображение поверхности поликристаллического синтетического алмаза после воздействия на него лазерного излучения с экспозицией



Рис. 2. АМС изображения модифицированной пленки полиимида (экспозиция: *a* — 60, *b* — 120 mJ/cm²).



Рис. 3. АСМ изображения поверхности УФ фоторезиста на подложке из плавленого кварца: a — фоторезист после экспонирования (экспозиция ~ 20 mJ/cm², b — фоторезист после проявления, c — плавленый кварц после травления в плавиковой кислоте, d — плавленый кварц после ионного травления Ar).

 $\sim 10 \text{ J/cm}^2$. При такой экспозиции участки образца имеют различный характер разрушения. Имеются участки, характер разрушения в которых четко связан со структурой интерференционного воздействия (рис. 1, *a*).

Это участки поверхности отдельных монокристаллитов. Также наблюдаются участки с глубокими разрушениями, такими что структура воздействующего излучения не наблюдается (рис. 1, *b*). Кристаллы алмаза достаточно прозрачны для излучения с длиной волны 308 nm, а отмеченная экспозиция (10 J/cm²) соответствует порогу разрушения монокристаллов алмаза. Глубокое же разрушение связано с наличием в образце высокопоглощающих участков между отдельными кристаллитами алмаза.

На рис. 1, *с* показан участок модифицированного поликристаллического алмаза на стыке разных кристаллитов без поглощающей прослойки и глубоких разрушений. В дальнейшем планируется изучить химический состав в зонах модификации поликристаллического алмаза. Таким образом, воздействие когерентных пучков УФ излучения на поликристаллический алмаз позволяет создавать субмикронные рельефные рисунки, в том числе для целей маркировки алмазов.

При исследовании лазерной модификации пленок полиимида установлено, что существует два диапазона экспозиций, в которых она протекает различным образом. При экспозициях до 100 mJ/cm^2 на поверхности пленки возникают вздутия. АСМ изображение такого участка показано на рис. 2, *а.* Высота таких вздутий при разных экспозициях составляет величину от 300 до 1000 nm. При дозах облучения более 100 mJ/cm^2 в пленке возникают отверстия. На рис. 2, *b* показано АСМ изображение пленки, модифицированной до получения отверстий. Такой объект может быть полезен как маска в субмикронной литографии.

Достаточно важной для прикладных целей является задача создания рельефа на поверхности плавленого кварца. Порог разрушения плавленого кварца при воздействии четырех пучков излучения с длиной волны 308 nm составил величину около 15 J/cm². Такой высокий порог прямого воздействия излучения не позволяет создавать периодический когерентный рельеф на площади $\sim 1\,\mathrm{cm}^2$. Для создания периодического рельефа на поверхности плавленого кварца использовался УФ фоторезистор. Фоторезистор толщиной 800-1000 nm наносился на кварцувую подложку с помощью центрифиги. При экспозиции $\sim 20 \,\mathrm{mJ/cm^2}$ на поверхности фоторезистора возникают вздутия высотой до 50 nm. ACM изображение поверхности экспонированного резистора показано на рис. 3, а. После жидкостного проявления в растворе КОН в резисторе возникли сквозные отверстия глубиной до $1000 \,\mathrm{nm}$ (рис. 3, b), однако появились также дополнительные ямки значительно меньшей глубины. Это можно объяснить влиянием на фоторезистор пучков излучения, отраженных от второй поверхности подложки. Через проявленную пленку фоторезистора было проведено травление плавленого кварца. На рис. 3, с показано АСМ изображение поверхности кварца после травления плавиковой кислотой, а на рис. 3, *d* — после ионного травления аргоном. В первом случае максимальная глубина рельефа составила величину ~ 100 nm, а во втором более 200 nm. Изучение характеристик дифракционных максимумов излучения с длиной волны 308 nm на рельефе, полученном методом ионного травления, показало, что в нулевом порядке дифракции сосредоточено менее 50% энергии. В дальнейшем планируется провести такие измерения на длинах волн 248 и 193 nm.

Заключение

Результаты данной работы показывают возможность создания периодического рельефа на поверхности алмазов методом интерференционного импульсного лазерного испарения. Этот метод, в частности, может быть использован для маркировки ювелирных бриллиантов. Установлено, что в зависимости от экспозиции реализуются два различных механима модификации полиимидных пленок. В диапазоне до 100 mJ/cm² наблюдается изменение рельефа вследствие увеличения объема в местах интерференционных максимумов (вспучивание). При экспозициях более 100 mJ/cm² в пленках возникают отверстия. Полученные в данном режиме периодические системы отверстий перспективны для использования в качестве маски для субмикронной литографии. С использованием УФ фоторезистора, экспонированного интерференционным импульсным лазерным облучением, и последующего ионного травления Ar получен периодический рельеф на поверхности плавленого кварца.

Работа проводилась при поддержке РФФИ (гранты № 98-02-1636 и 02-02-17139) и совместной российскоамериканской программы "Фундаментальные исследования и высшее образование", финансируемой совместно Американским фондом гражданских исследований и развития (CRDF) и Министерством образования Российской Федерации (грант № REC-001-1).

Список литературы

- Fernandez A., Nguyen H.T., Britten J.A. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1997. Vol. B15 (3). P. 729–735.
- [2] Fernandez A., Bedrossian P.J., Baker S.L. et al. // IEEE Trans. on Magn. 1996. Vol. 32. N 5. P. 4472–4474.
- [3] Smith H.I. // Physica E11. 2001. P.104–109.
- [4] Алексеев А.М., Веревкин Ю.К., Востоков Н.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73. Вып. 4. С. 214–219.
- [5] Savas T.A., Farhoud M., Smith H.I. et al. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. N 8. P. 6160–6162.
- [6] Zheng M., Yu M., Liu Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. N 16. P. 2606–2608.
- [7] Phillips H.M., Callaham D.L., Sauerbrey R. // Appl. Phys. 1992. Vol. A54. P. 158–165.
- [8] Pelissier S., Biauc D., Andrews M.P. et al. // Appl. Opt. 1999.
 Vol. 38. N 32. P. 6744–6748.
- [9] Ezaki M., Kumagai H., Toyoda K. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. Pt 1. N 3a. P. 1308–1311.
- [10] Chung Yi, Shi-Woo Rhee // J. Mater. Scien. Mater. in Elect. 2001. Vol. 12. P. 697–701.
- [11] Lee M., Moou S., Haatana M. et al. // Appl. Phys. A. 2001.
 Vol. 73. P. 317–321.
- [12] Ефремов М.Д., Болотов В.В., Володин В.А. и др. // ФТП. 2002. Т. 36. № 1. С. 109–116.