

УДК 004.085

А. А. Крючин¹, С. А. Костюкевич²

¹Институт проблем регистрации информации НАН Украины
ул. Н. Шпака, 2, 03113 Киев, Украина

e-mail: kryuchin@ipri.kiev.ua; тел. (044) 454-21-52

²Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины
e-mail: sekret@spie.org.ua; тел. (044) 525-62-05

Анализ методов получения наноразмерных рельефных структур на поверхности носителей информации

Представлены результаты исследований процессов получения наноразмерных рельефных структур с использованием методов неорганической лазерной фотолитографии. Показана перспективность применения неорганических фоторезистов на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников для формирования рельефных наноструктур с размерами десятки нанометров, обобщен опыт использования неорганических фоторезистов в процессе мастеринга компакт-дисков.

Ключевые слова: неорганический фоторезист, наноразмерные структуры, диск-оригинал, фототермическое разрушение, прямой мастеринг.

Введение

Одним из основных методов создания дисковых носителей с плотностью записи десятки Гбайт/мм² является изготовление дисков-оригиналов с поверхностной рельефной наноструктурой, с которых методом гальванопластики получают штампы, используемые в производстве гранулированных магнитных регистрирующих сред и отражающих рельефно-фазовых информационных слоев дисковых носителей [1, 2]. Требуемые значения плотности записи на поверхности дисков-оригиналов могут быть достигнуты с использованием электронно-лучевых методов записи. Они позволили реализовать рекордные значения плотности записи [3, 4]. Однако, в настоящее время более технологичными, имеющими существенно большую производительность, являются методы лазерной литографии для формирования наноразмерных структур на дисках-оригиналах.

Технологии, разрабатываемые для изготовления перспективных типов дисковых носителей, должны обеспечивать не только получение рекордных значений

© А. А. Крючин, С. А. Костюкевич

плотности записи, при которых размеры отпечатков составляют 10–30 нм, но и запись информации на диски-оригиналы со скоростью сотни мегабит в секунду. При этом желательно, чтобы время записи диска-оригинала емкостью десятки гигабайт было порядка одного часа. Скорости записи информации на диски-оригиналы возросли с 9,6 Мбит/с (8-кратная скорость записи данных в формате CD) до 22 Мбит/с (2-кратная скорость записи данных в формате DVD) и до 36 Мбит/с (1-кратная скорость записи данных в формате BD).

Органические позитивные фоторезисты, которые широко используются в процессе мастеринга оптических носителей CD и DVD, не могут обеспечить процесс записи информации на диски-оригиналы в формате Blue-ray BD. Поэтому актуальной задачей является разработка новых фоточувствительных материалов и режимов записи наноразмерных структур.

Анализ технологий записи дисков-оригиналов перспективных форматов

Запись информации лазерным излучением на диски-оригиналы в формате Blue-ray, минимальный размер питов на которых составляет около 100 нм, связана со значительными техническими сложностями. Дальнейшее уменьшение размеров питов на дисках-оригиналах (до 30–50 нм) может быть достигнуто за счет применения технологий, апробированных в нанолитографии, в которой уже успешно преодолен «нанобарьер» (100 нм), и на повестку дня поставлен вопрос о промышленном освоении критического размера интегральных схем (22–32 нм) [5, 6]. К таким технологиям следует отнести: экспонирование поверхности диска-оригинала излучением глубокого ультрафиолетового диапазона (DUV) и экстремального ультрафиолета (EUV), применение иммерсионных систем записи (прогнозируется переход с «супериммерсии», которую обеспечивает иммерсионные жидкости с показателем преломления $n = 1,75$) [5]. К недостаткам технологии иммерсионной записи следует отнести появление дополнительных ошибок, связанных с выходом из жидкости пузырьков растворенных в ней газов атмосферы.

Для записи информации на диски-оригиналы в формате BD использовались лазеры с длинами волн 257 нм (вторая гармоника излучения аргонового лазера) и 266 нм (четвертая гармоника неодимового лазера). В современных станциях лазерной записи используются полупроводниковые лазеры с наименьшей длиной волны 357 нм. Более коротковолновые лазеры (лазеры глубокого ультрафиолетового диапазона — KrF₂ с длиной волны 248 нм и ArF с длиной волны 193 нм) пока не нашли применения в процессе мастеринга дисков-оригиналов. Это связано со сложностью обеспечения необходимого качества лазерного луча и высокой скорости записи эксимерными лазерами, трудностями выбора фоторезистов и создания малогабаритных объектов для этого спектрального диапазона [5].

Большое внимание как в разработке процесса лазерной записи дисков-оригиналов, так и в технологии нанолитографии, уделяется выбору фоторезистов, режимов записи и технологии их обработки для уменьшения в 4–6 раз размеров питов и воспроизводимых элементов топологического рисунка по сравнению с длиной волны экспонирующего излучения.

В настоящее время для уменьшения размеров элементов, записываемых сфо-

кусированным лазерным излучением предлагается использовать неоднородность распределения температуры в зоне фокусировки луча с гауссовым распределением интенсивности. Наблюдается резкое увеличение температуры в центре зоны облучения. Авторами данной статьи такой метод уменьшения размеров отпечатков для повышения плотности оптической записи информации было предложено использовать более тридцати лет назад [7, 8]. Он показал свою эффективность особенно при записи информации на фоточувствительных материалах с нелинейной экспозиционной характеристикой [8, 9]. Использование лазерной термической литографии позволяет существенно уменьшить размер отпечатков. Сообщалось о записи отпечатков с размерами 100 нм на неорганическом многослойном регистрирующем материале, состоящем из слоя PtO_x и термоизолирующих слоев, лазерным излучением с длиной волны 405 нм, сфокусированным объективом с числовой апертурой 0,85 в пятно диаметром 580 нм [10]. Для существенного уменьшения размеров пиков на дисках-оригиналах предлагается использовать режим записи, при котором в зоне с температурой выше критической происходит локальное удаление материала органического терморезиста за счет его локального испарения (сублимации) [10]. Экспериментально была продиагностирована возможность получения пиков диаметром 40–60 нм при облучении терморезиста сфокусированным пятном 580 нм [10].

Промышленно реализован вариант термооптической записи дисков-оригиналов в форматах DVD и Blue-ray на фоточувствительном материале «краситель-полимер» [11]. Преимуществом этого метода записи по сравнению с технологиями фоторезистного мастеринга является формирование рельефного изображения непосредственно в процессе облучения, с другой стороны, наличие на поверхности диска-оригинала материала фоточувствительного слоя, удаленного из зоны облучения, снижает разрешающую способность этого метода.

Режим записи отпечатков на пороговом фото(термо)чувствительном материале, размер которых существенно меньше диаметра луча записи, характерен тем, что незначительные изменения плотности энергии экспонирующего излучения приводят к существенно большим изменениям записываемых отпечатков. Использование такого режима записи предполагает использование высокоточных систем фокусировки лазерного излучения и применения подложек дисков-оригиналов с минимальными торцевыми биениями.

Лазерная литография на тонких пленках халькогенидных полупроводников

Неорганические фоторезисты на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников широко используются при изготовлении штампов для тиражирования компакт-дисков (РТМ-технология) [12]. Это связано с тем, что они имеют высокую чувствительность в ультрафиолетовом диапазоне длин волн (200–400 нм) и позволяют записывать информацию короткими (10–30 нс) импульсами лазерного излучения. В технологии РТМ используется фазовый переход между аморфной и кристаллической фазой, который происходит в области температур выше пороговой, что дает возможность уменьшить размер записываемых отпечатков по сравнению с диаметром сфокусированного луча записи. Технология

РТМ позволяет использовать для записи дисков-оригиналов в формате VD излучение с длиной волны 375 нм.

Для изготовления дисков-оригиналов нами были выбраны неорганические фоторезисты на основе ХСП, в которых под действием лазерного излучения происходят фотоструктурные превращения в тонких пленках ХСП. Нами был предложен и исследован ряд неорганических фоторезистов, которые обеспечивают запись информации на диски-оригиналы с высокой скоростью, имеют высокую селективность травления и технологичны в получении и применении. В отличие от органических фоторезистов для неорганических фоторезистов на основе ХСП наблюдается увеличение фоточувствительности при экспонировании короткими импульсами лазерного излучения. Этот эффект наблюдался и интерпретировался многими исследователями [8, 9]. Одной из причин повышения чувствительности при импульсном экспонировании является локальный нагрев фоторезиста, который приводит к повышению скорости фотоструктурных превращений. Локальный нагрев фоторезиста в зоне облучения излучением с неоднородным распределением интенсивности позволяет выбором режимов записи уменьшить размер отпечатков на требуемую величину. Использование таких фоторезистов позволило осуществлять запись рельефных изображений с шириной элементов 0,3–0,8 мкм [13], изготовить штампы для тиражирования компакт-дисков с использованием позитивных неорганических фоторезистов [14].

Для описания процесса записи информации сфокусированным лазерным излучением на тонких пленках халькогенидных полупроводников, в которых наблюдаются фотоструктурные превращения, может быть использована модель, предложенная авторами в [15–17], позволяющая определить форму отпечатков и пиков в слое неорганического фоторезиста.

Использование неорганических фоторезистов на дисках-оригиналах требует точного определения мощности и продолжительности импульсов лазерного излучения, времени травления и концентрации травителя для получения необходимой формы пиков. Форма и глубина пиков зависит от многих факторов. Среди них самыми важными являются:

- коэффициент поглощения света;
- зависимость скорости растворимости от экспозиции;
- распределение экспозиции.

В общем случае скорость растворимости $W(x, y, z, t)$ относительно от экспозиции для конкретного травителя определяется уравнением

$$W(x, y, z, t) = V(E), \quad (1)$$

где E — энергия фотонов.

Функция $V(E)$ определяется по экспериментальным данным. Для моделирования процессов образования пиков на пленках ХСП может использоваться линейная функция $V(E)$.

Уравнение для определения скорости растворимости пленки для линейной функции $V(E)$ в каждой точке с координатами (x, y, z) имеет вид:

$$W(x, y, t) = V(E) I(x, y, t), \quad (2)$$

где $I(x, y, t)$ — функция распределения интенсивности экспонирующего излучения.

Оптическое поглощение сфокусированного лазерного луча определяется законом Бугера-Ламберга-Бера

$$\frac{\partial I(x, y, z, t)}{\partial z} = -(x, y, z, t) i(x, y, z, t). \quad (3)$$

Здесь $I(x, y, 0, t)$ — интенсивность сфокусированного гауссового луча на поверхности слоя $z = 0$.

Коэффициент поглощения a может быть представлен в виде:

$$a(x, y, z, t) = a_0 (1 - M(x, y, z, t)) + a_p M(x, y, z, t), \quad (4)$$

где a_0 — коэффициент поглощения первичной фазы ХСП; a_p — коэффициент поглощения трансформированной фазы ХСП; M — часть трансформированной фазы.

Распределение интенсивности сфокусированного гауссового луча в пленке ХСП ($z > 0$) зависит от распределения трансформированной фазы $M(x, y, z, t)$:

$$I(x, y, z, t) = I(x, y, 0, t) \exp \left[-a_0 z - (a_p - a_0) \int_0^z M(x, y, \xi, t) d\xi \right]. \quad (5)$$

Пространственное распределение фототрансформированного материала $M(x, y, z, t)$ может быть рассчитано из уравнения Колмогорова-Аврами:

$$M(x, z, t) = 1 - \exp \left(- \int_0^t \frac{d\tau}{\tau_m} I(x, y, z, \tau) \exp \left(- \frac{E_0}{k_B T(x, y, z, \tau)} \right) \right). \quad (6)$$

Температура $M(x, z, t) = T_0 + \Delta T(x, y, z, t)$ фоточувствительного материала во время экспонирования определяется поглощением света:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Delta T &= \gamma \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial z^2} + \delta I(x, y, z, t), \\ \Delta T(t=0) &= 0, \quad \frac{\partial \Delta T(z=0)}{\partial z} = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Нагрев способствует повышению скорости структурных преобразований в соответствии с активационными законами.

При условии малой мощности экспонирующего лазерного луча форма сечения фототрансформированной области $As_{40}S_{60}$ приближается к параболической. Увеличение мощности излучения (в этом случае $a_p > a_0$) меняет форму трансформированной области — она приближается к равнобедренной трапеции.

Приведенный анализ формы питов после экспонирования и селективного тра-

вления на неорганическом фоторезисте $As_{40}S_{60}$ и сравнение их с расчетными фототрансформированными областями показал, что форму фототрансформированной области можно рассматривать как приближенную форму пита.

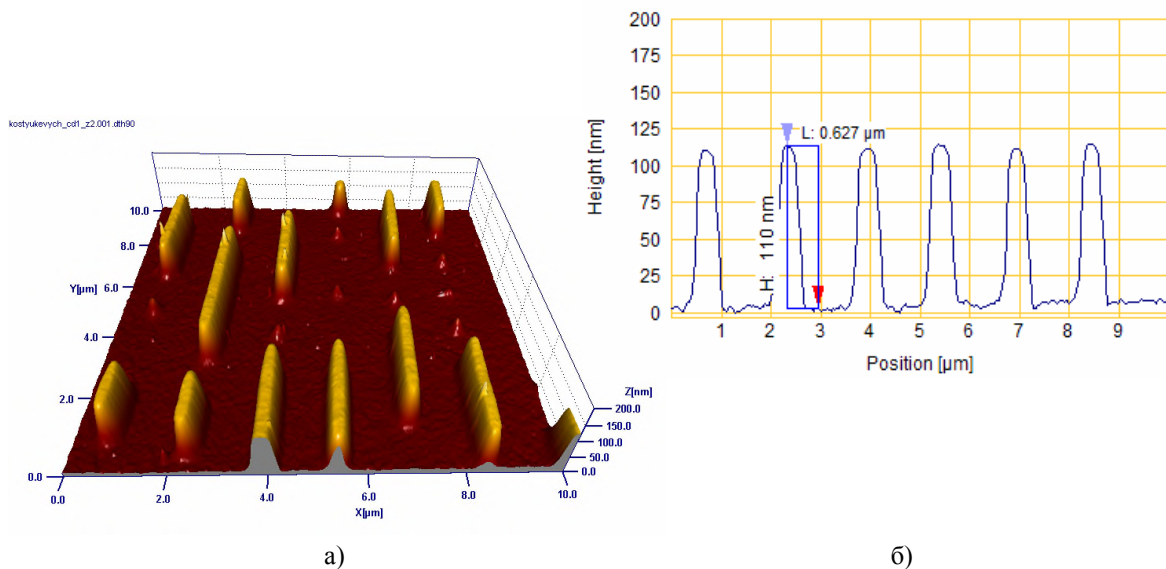
Для получения рельефных микроизображений на поверхности диска-оригинала с неорганическим фоторезистом необходимо осуществлять селективное химическое травление [14, 18, 19]. Нами для получения рельефных микроизображений использовались травители для халькогенидного стекла на основе диметилсульфоксида [19]. Получение дисков-оригиналов с высокой однородностью и строго заданным значением дифракционной эффективности может быть получено только при использовании контроля процесса травления по достигнутому значению дифракционной эффективности [20].

Проведенные эксперименты по записи информации сфокусированным лазерным излучением с длиной волны 405 нм (апертура фокусирующего объектива составляла 0,6) показали, что на поверхности диска-оригинала в зависимости от мощности экспонирующего излучения могут быть получены отпечатки шириной от 0,1 мкм до 0,3 мкм (см. таблицу).

Экспериментальные значения ширины отпечатков на поверхности диска-оригинала с неорганическим резистом $As_{40}S_{60}$

Мощность экспонирующего излучения, мВт	Ширина отпечатка, мкм
2	0,18
3	0,28
6	0,62

Общий вид поверхности диска-оригинала после обработки слоя неорганического фоторезиста в селективном травителе и поперечное сечение отпечатков представлены на рисунке.



Поверхность записанного диска-оригинала после обработки селективным травителем ($P_{записи} = 3$ мВт): а) общий вид поверхности диска-оригинала; б) поперечное сечение записанных отпечатков

При выборе режимов записи особое внимание необходимо было уделять экспонированию отпечатков минимальной длины. Применение для записи фокусирующей системы с большой разрешающей способностью позволит на 30 % уменьшить размер записываемых отпечатков.

Анализ перспектив использования неорганических резистов для изготовления дисков-оригиналов

Неорганические фоторезисты имеют существенно большую механическую и термическую прочность по сравнению с органическими фоторезистами, что позволяет рассматривать их в качестве перспективного материала для реализации прямого мастеринга в процессе изготовления штампов для тиражирования компакт-дисков [15]. Для повышения количества отпечатков, получаемых с таких штампов, может быть использована технология, предложенная для повышения эксплуатационных характеристик никелевых штампов с негативными органическими фоторезистами, а именно металлизация рельефной микроструктуры слоем никеля [21]. На основе тонких пленок халькогенидных полупроводников могут быть получены как позитивные, так и негативные фоторезисты, однако для негативных фоторезистов получена более высокая селективность травления, что позволяет изготавливать штампы с использованием негативных фоторезистов более высокого качества.

Получение рельефных микро- и наноструктур на слоях неорганических фоторезистов с фотоструктурными превращениями связано в основном с использованием жидкостных методов селективного травления фоторезиста. Неорганические фоторезисты используются достаточно широко в качестве защитных слоев в процессе ионного травления, в том числе при изготовлении голограммных дифракционных элементов [22, 23]. Незначительные изменения электропроводности тонких пленок ХСП при фотоструктурных превращениях затрудняют реализацию процессов ионно-плазменного селективного травления неорганических фоторезистов. Большими возможностями для ионного травления обладают неорганические фоторезисты на основе ХСП, в которых наблюдается в процессе экспонирования переход между поликристаллической и аморфной фазами, приводящий к изменению проводимости на несколько порядков [24].

Выводы

1. Предложен и использован ряд неорганических фоторезистов, в которых под действием сфокусированного лазерного излучения наблюдаются фотоструктурные превращения. На предложенных неорганических фоторезистах могут быть получены рельефные изображения шириной 100–150 нм при экспонировании дисков-оригиналов излучением с длиной волны 405 нм (апертура фокусирующего объектива 0,85).

2. Показана возможность реализации прямого мастеринга с использованием неорганических фоторезистов.

3. Определены режимы записи на тонких пленках халькогенидных полупроводников, при которых удается получить линейный размер отпечатков в 2–4 раза

меньше диаметра сфокусированного лазерного луча, и не наблюдается локальное фототермическое разрушение фоторезиста.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам Институтов проблем регистрации информации НАН Украины и физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины за помощь в изготовлении образцов носителей информации, осуществлении записи информации и их последующей обработки, а также за плодотворное обсуждение результатов исследований.

1. *Practical Electron Beam Recorder for High-Density Optical and Magnetic Disk Mastering* / H. Kitahara, Y. Kojima, M. Kobayashi [et al] // *Jap. J. Appl. Phys.* — 2006. — Vol. 45, N 2B. — P. 1401–1406.
2. *Katsuyuki Naito. Ultra-Density Storage Media Prepared by Artificially Assisted Self-Assembling Methods* / Katsuyuki Naito // *Chaos.* — 2006. — Vol. 15, N 4. — P. 047507/1–047507/5.
3. *Electron Beam Recorder with Nanometer-Scale Accuracy for 100 Gbit/in² Density Mastering* / H. Kitahara, Y. Ozawy, A. Masafumi [et al] // *Jap. J. Appl. Phys.* — 2004. — Vol. 43, N 7B. — P. 5068–5073.
4. *Nano-Dot and -Pit Arrays with a Pitch of 25 nm × 25 nm Fabricated by EB Drawing, RIE and Nano-Imprinting for 1 Tb/in² Storage* / S. Hosaka, Z. Mohamad, M. Shirai [et al] // *Microelectronic Engineering.* — 2008. — Vol. 85. — P. 774–777.
5. *Бельский А.Б. Перспективы развития оптических систем для нанолитографии* / А.Б. Бельский, М.А. Ган, И.А. Миронов, Р.Н. Сейсян // *Оптический журнал.* — 2009. — Т. 76, № 2. — С. 59–56.
6. *Бобков С.Г. Проблемы перехода микроэлектроники в субнанометровую область размеров. Ч. 1. Общие положения и возможности литографических и нелитографических методов формирования топологии* / С.Г. Бобков, В.Ю. Киреев // *Нано- и микросистемная техника.* — 2007. — № 5. — С. 11–21.
7. *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.
8. *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.
9. *Костышин М.Т. Поведение светочувствительной системы Ag-As₂S₃ при облучении импульсным лазерным излучением большой мощности* / М.Т. Костышин, С.А. Костюкевич // *Укр. физ. журн.* — 1981. — Т. 26, № 9. — С. 1561–1563.
10. *405 nm Laser Thermal Lithography of 40 nm Pattern Using Super Resolution Organic Resist Material* / Y. Usami, T. Watanabe, Y. Kanazawa [et al] // *Applied Physics Express.* — 2009. — 2. — P. 126502/1–126502/3.
11. *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.
12. *Kashiwagi. PTM: an Alternative Solution to Mastering Blue-Ray Disc* / Kashiwagi // *One Tone.* — 2004. — N 8. — P. 57–60.

13. *Костюкевич С.О.* Лазерный запис рельефных микроструктур на шарах $As_{40}S_{40}Se_{20}$ / С.О. Костюкевич, І.З. Индутний, П.Є. Шепелявий // Реєстрація, зберігання і оброб. даних. — 1999. — Т. 1, № 2. — С. 19–24.
14. *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.
15. *Исследование* процесса мастеринга компакт-дисков на неорганических фоторезистах / С.А. Костюкевич, П.Е. Шепелявий, Р.А. Москаленко [и др.] // Реєстрація, зберігання і оброб. даних. — 2001. — Т. 3, № 4. — С. 5–11.
16. *Запись* информации в тонких слоях халькогенидных полупроводников, основанная на фотоиндуцированных преобразованиях / С.А. Костюкевич, А.Н. Морозовская, П.Е. Шепелявий [и др.] // Оптический журнал. — 2005. — Т. 72, № 5. — С. 76–80.
17. *Investigation* of the Process for Manufacturing Optoelectronic Devices Using Non-Organic Photoresists / S.A. Kostyukevych, A.A. Kryuchyn, A.N. Morozovska [et al.] // Proc. of SPIE. — 2005. — Vol. 5713. — P.43–53.
18. *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.
19. Пат. 34995 Україна. МПК⁷ 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.
20. *Ken C. Pohlmann.* The Compact Disc Handbook. — 2-nd ed., 1992.
21. *Snape C.A.* CD: Still Generating Business for In-House Mastering Equipment / C.A. Snape // One to One. — 2003. — N 6. — P. 47–54.
22. *Корешев С.Н.* Голографическая фотолитография на основе тонких пленок халькогенидного стеклообразного полупроводника / С.Н. Корешев, А.В. Белых, В.П. Ратушный // Оптический журнал. — 2007. — Т. 74, № 7. — С. 80–85.
23. *Знаменский М.Ю.* Ионное травление голограммных дифракционных решеток на слоях халькогенидных стекол / М.Ю. Знаменский, Ф.А. Саттаринов // Оптический журнал. — 2007. — Т. 74, № 6. — С. 51–54.
24. *Terao M.* Electrical Phase-Change Memory: Fundamentals and State of the Art / M. Terao, T. Morikawa, T. Ohta // Jap. J.Appl. Phys. — 2009. — Vol. 48, N 8. — P. 080001/1–080001/4.

Поступила в редакцию 22.02.2010