

УДК 004.85

И. А. Косско<sup>1</sup>, А. А. Крючин<sup>2</sup>, А. В. Панкратова<sup>2</sup>,  
Ф. И. Коржинский<sup>3</sup>, Л. Д. Середа<sup>3</sup>, И. В. Середа<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем материаловедения НАН Украины

ул. Кржижановского, 3, 03142 Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт проблем регистрации информации НАН Украины

ул. Шпака, 2, 03113 Киев, Украина

<sup>3</sup> ВАТ НВП «Сатурн»

ул. 50-річчя Жовтня, 2Б, 03148 Киев, Украина

## Формирование рельефных микроструктур на кремниевых подложках

*Рассмотрена возможность получения рельефных микроструктур на кремниевых подложках. Показано, что полученные рельефные микроструктуры могут быть использованы для записи, тиражирования и хранения информации, как в цифровом, так и в аналоговом виде. Для получения микроструктур использован способ электронно-лучевой литографии.*

**Ключевые слова:** рельефные микроструктуры, электронно-лучевая литография, химическое травление.

### Введение

В статье представлены результаты исследований технологии создания рельефных микроструктур на кремневых подложках. Кремневые подложки с рельефными микроизображениями могут использоваться в качестве дисков-оригиналов и штампов в процессе производства компакт-дисков. Кроме того, они могут представлять интерес для создания оптических носителей для долговременного хранения данных, как в цифровой, так и аналоговой форме. Высокое качество поверхности полированных кремневых подложек обеспечивает возможность получения дисков-оригиналов и штампов с минимально возможным числом дефектов [1, 2]. Сравнительно высокие твердость и ударная термостойкость подложек из монокристаллического кремния позволяют рассматривать их как перспективный материал для изготовления штампов для тиражирования компакт-дисков, в первую очередь компакт-дисков нового поколения (HD DVD и Blue Ray). Эффективному использованию штампов, изготовленных из монокристаллических материалов спо-

собствует изменению конструкции машин инжекционного литья новых типов компакт-дисков. Предусматривается размещение штампа на неподвижной части машины инжекционного литья, что позволяет использовать штампы толщиной 2–4 мм из монокристаллических материалов.

### **Микрорельефные структуры и защитные покрытия на подложках монокристаллического кремния**

Процесс селективного травления подложек монокристаллического кремния ионами, нейтральными атомами, химическим или плазмохимическим способом является достаточно отработанным [1, 3]. Принципиально важным здесь является строго контролируемая скорость травления и отсутствие увеличения шероховатости поверхности [4, 5]. Рельефные микроструктуры могут также создаваться в оксидном слое, сформированном на поверхности кремневых подложек. Травление оксида кремния имеет многолетнюю историю и является надежно отработанной операцией. Для повышения механической прочности и износостойкости рельефных микроструктур на поверхности кремневых подложек дополнительно напыляют пленку карбида кремния. Этому процессу упрочнения поверхности кремния посвящены ряд публикаций. Рассмотрим некоторые из них.

В работе [6] с помощью царапания острым индентором исследована адгезия покрытия SiC к оксидокремниевой основе. Изучено влияние подложки на микротвердость пленок SiC. Измерения микротвердости и определение адгезии по царапанию часто применяются для оценки механических свойств тонких пленок. В работе изучено влияние адгезии на измеряемую твердость. Пленки SiC, осажденные на подложки из кремния и сплава на основе Ni с помощью импульсной лазерной абляции, были индентированы и процарапаны с помощью индентора Виккерса и алмазного резца соответственно. Найдено, что твердость композита убывает более быстро при слабой адгезии при увеличении нагрузки на индентор. Этот результат объясняется с помощью моды упругопластической деформации при индентировании. Рассмотрена физическая модель, позволяющая разделить измерение твердости пленки от твердости композита.

В [7] исследован рост плотных пленок SiC на Si при средних температурах с помощью импульсного лазерного осаждения. Тонкие пленки SiC выращены импульсным лазерным осаждением на подложках Si(100) с температурой 550–700° С. При использовании лазерного излучения с интенсивностью 2,5 Дж/см<sup>2</sup> и частоты повторения импульсов 10 Гц получены кристаллические пленки с хорошими оптическими свойствами, содержащие менее 2 % кислорода, на подложках с температурой 700° С.

В работе [8] исследованы микромеханические свойства тонких пленок SiC, полученные методом плазмохимического осаждения с одним источником. Для осаждения пленок SiC на кремниевые подложки в качестве общего источника Si и C использовали 1,3-дисилабутан. Из измерений резонансной частоты консоли, в зависимости от толщины пленки с использованием соответствующей модели, определили модуль упругости пленки. Пленки SiC планировалось использовать для атомно-силовой микроскопии.

В [9] исследовали пленки карбида кремния, полученные методом химическо-

го осаждения из газовой фазы. С помощью методов РФА, ИКС, сканирующей электронной микроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов исследованы характеристики моно- и поликристаллических пленок SiC, полученных на монокристаллических подложках Si и SiC методом химического осаждения из газовой фазы при температуре подложки 1100–1360° С в потоке H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+SiH<sub>4</sub>. Показано, что пленки SiC, осажденные при температуре <1300° С, обладали низким качеством поверхности, низкой износостойкостью и содержали повышенное количество углерода. SiC, осажденные при температуре 1360° С, обладали высокой адгезионной прочностью и износостойкостью и состояли из альфа-SiC с гексагональной структурой при отношении Si:C = 1:1. В случае использования в качестве реакционных газов SiH<sub>4</sub> и <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> на подложках из Si <sup>12</sup>C были получены пленки Si <sup>13</sup>C.

В работе [10] исследовали пленки Ti–C, Si–C и Ta–C, полученные методом осаждения из газовой фазы. Рассматриваемые покрытия эффективно использовали для уменьшения износа режущих инструментов и механических частей и увеличения срока их службы.

В [11] предложен способ нанесения покрытия из карбида кремния методом химического осаждения из паровой фазы. Предлагаемый способ позволяет наносить на подложки карбидокремниевые антикоррозионные пленки достаточной толщины для обеспечения высокой механической прочности и, в то же время, свободные от трещин и отслоений. Сущность способа заключается в том, что на подложки методом CVD (химическим осаждением из паровой фазы) осаждаются тонкие чередующиеся слои из карбида кремния и слои из материала самой подложки до достижения нужной толщины пленки. Осаждались попеременно слои толщиной 20 нм из SiC и SiO<sub>2</sub> до достижения общей толщины пленки 520 нм. Исходным материалом для осаждения SiC служили силаны и ацетилен или гексаметилендисилазан. В качестве примера приводится высокая эффективность защиты с помощью полученных пленок от коррозии поверхности кварцевого стекла, вызываемой плавиковой кислотой при температуре 600–1000° С и давлении 26,6 Па.

Следует заметить, что в литературе зачастую не рассматриваются особенности переходного слоя между кремнием и карбидом кремния. Более корректно, с нашей точки зрения, было бы указывать, что на границе раздела присутствует слой оксида кремния (как и в нашем случае) и, по сути, переходной слой представляет собой структуру Si–SiO<sub>x</sub>–SiC. Наиболее подходящим, с нашей точки зрения, способом формирования рельефа является ионное травление [12].

Таким образом, карбид кремния наносится на поверхность материала-основы для его упрочнения и повышения стойкости к воздействию химических факторов (растворенных в воздухе паров воды, кислот и щелочей). Покрытие имеет отличную адгезию к массивной оксидкремниевой-кремниевой (до 10 мм толщины) основе. Такой композит обладает необходимым комплексом свойств для решения задач прямого мастеринга и создания носителя для долговременного хранения данных. В первом случае, на передний план выходят отличные механические свойства карбида кремния — твердость и износостойкость, во-втором — химическая инертность. На первый взгляд, весьма перспективная технология подготовки поверхности кремния путем создания перемешанной поликристаллической структуры [11] перед мастерингом, оказывается непригодной. Это связано с нарушени-

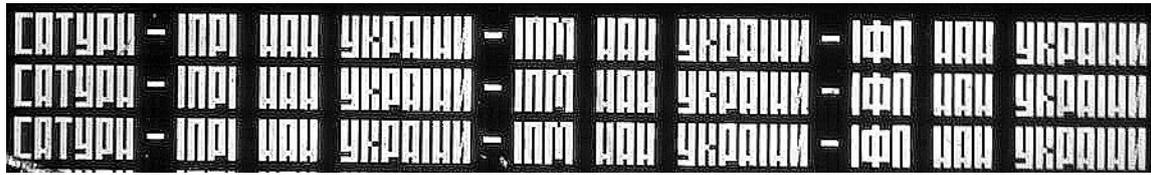
ем кристаллической структуры кремния, которая, впоследствии приводит к селективному травлению и, соответственно, к искажению созданной информационной структуры. С нашей точки зрения, наиболее оптимальным способом использования уникальных свойств карбида кремния для решения поставленных задач, является получение информационного рельефа в оксиде кремния на монокристаллическом кремнии с последующим напылением тонкой пленки (до 100 нм) карбида кремния. Таким образом, литературные данные позволяют говорить о том, что карбид кремния, осажденный CVD-методом, является самым подходящим материалом для этого благодаря его отличным физико-механическим свойствам и прекрасной адгезией к основе материала. Он исключительно твердый и имеет высокую ударную термостойкость, а его теплопроводность близка к значению для никеля [1].

### Методика эксперимента и анализ полученных результатов

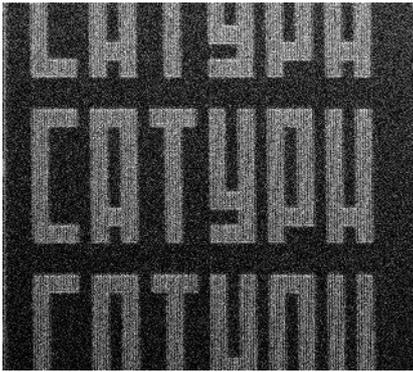
На монокристаллический кремний с шероховатостью  $R_z$  менее 10 нм с помощью электронно-лучевого напыления наносился слой оксида кремния толщиной 0,3 мкм. Далее, на центрифуге со скоростью 2000 об/мин наносился электронный резист толщиной 0,5 мкм. Далее проводилась сушка при 120° С в течение 30 мин. На электронно-лучевом комплексе ЦБА-21 проводилось экспонирование изображения различных тест-структур. Данный комплекс имеет оригинальное программное обеспечение, позволяющее управлять экспонирующим электронным лучом. Электронный луч может воспроизводить на поверхности электронного резиста напечатанный или рукописный текст, после сканирования с бумажного носителя, рисунки и т.д. В случае необходимости записи цифровых данных, используется программа, управляющая включением и выключением — отклонением электронного луча и формирующая, таким образом, аналоговый или цифровой рельеф. Проявление электронного резиста на основе полиметилметакрилата проводилось в растворе метилэтилкетона (МЭК) + изопропилового спирта (ИПС) состава 1:2. Далее проводилось ополаскивание образца в деионизованной воде и сушка при 180° С в течение 20 мин. После этого производилось травление  $\text{SiO}_2$  на половину его глубины (0,15 мкм) травителем следующего состава:  $\text{NH}_4\text{F}$  — 200 г,  $\text{H}_2\text{O}$  — 400 мл,  $\text{HF}$  — 60 мл. Затем удалялся остаток электронного резиста ацетоном и образцы промывались деионизованной водой с последующей сушкой при 100° С в течение 20 мин.

Контроль особенностей топографии информационного рельефа проводился с помощью оптической (Axiovert 200MAT, Carl Zeiss) и атомно-силовой микроскопии (NANOSCAN-2).

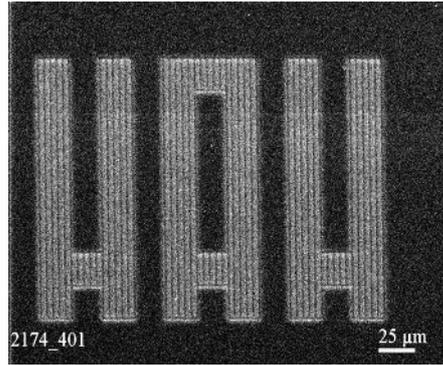
На рис. 1 (а–е) представлены тест-структуры в виде текста, каждая буква которого состоит из шести линий. Толщина линий колеблется от 0,18 (рис. 1г) до 1 мкм (рис. 1д). Тест-структура для реализации возможности записи цифровых данных представлена на рис. 1е.



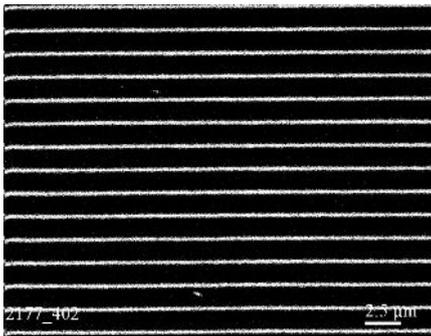
а)



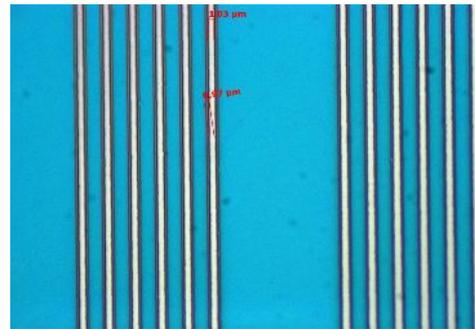
б)



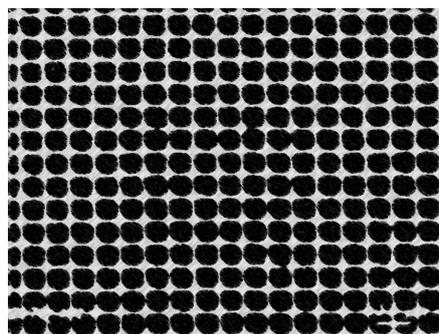
в)



г)



д)



е)

Рис. 1. Тест-структуры на поверхности штампа:

а), б), в), г), д) — тест-структуры для аналоговой записи; е) — тест-структура для цифровой записи

На рис. 2–4 приведены результаты анализа тест-структур с помощью атомно-силовой микроскопии. Из анализа представленных рисунков можно сделать ряд выводов. Шероховатость образца не была увеличена путем травления. Плоские участки информационного рельефа имеют шероховатость  $R_z \sim 6$  нм и  $R_{max} \sim 7$  нм (рис. 3), полосчатые структуры имеют у основания минимальную ширину от 0,8–0,9 мкм (рис. 2) до 0,47 мкм (рис. 4). Стенки дорожек гладкие с углом наклона порядка  $30^\circ$  (рис. 3), что вполне удовлетворяет требованиям инжекционного литья. Более крутые стенки будут влиять отрицательно на отделение полимера от матрицы, тогда как менее крутые — понизят уровень сигнала воспроизведения. Рельеф на рис. 4 имеет четкое разделение между круглыми углублениями, толщина стенки углубления у основания составляет менее 0,5 мкм, угол наклона стенки пита также порядка  $30^\circ$ . Глубина структур составляет от 0,3 мкм (рис. 3) до 80–90 нм (рис. 4). Минимальные размеры структур, низкая шероховатость, возможность травления на различную глубину и создания соответствующих углов наклона стенок углублений позволяют удовлетворять необходимым требованиям записи информации.

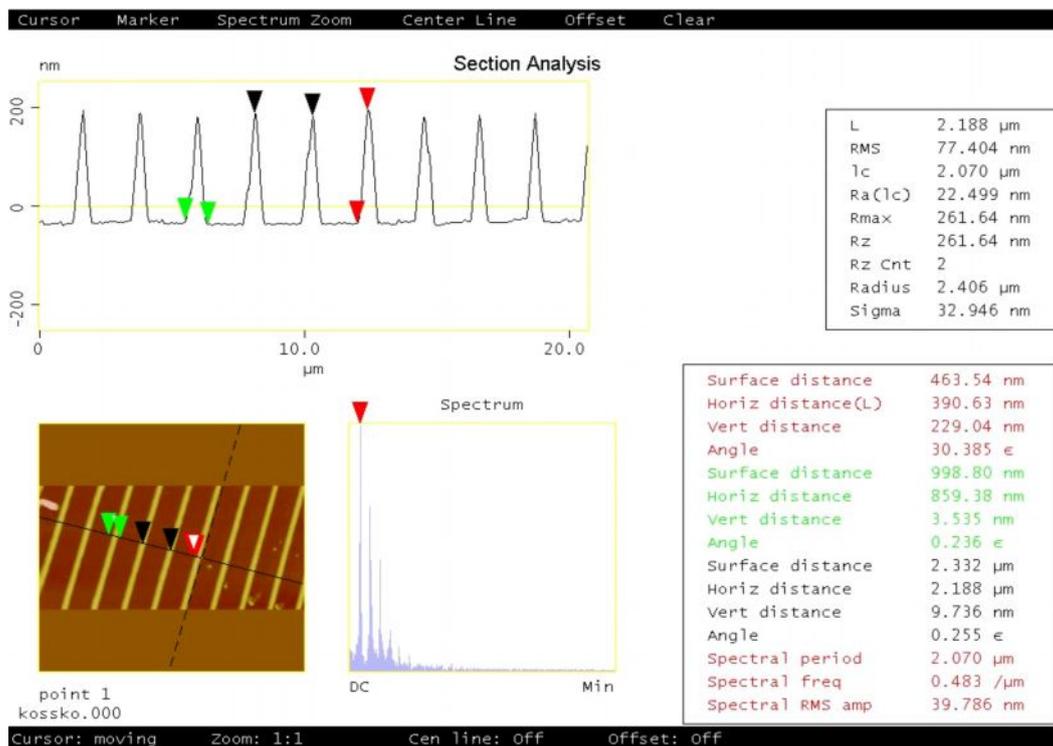


Рис. 2. Изображение поверхности полосчатой тест-структуры, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии

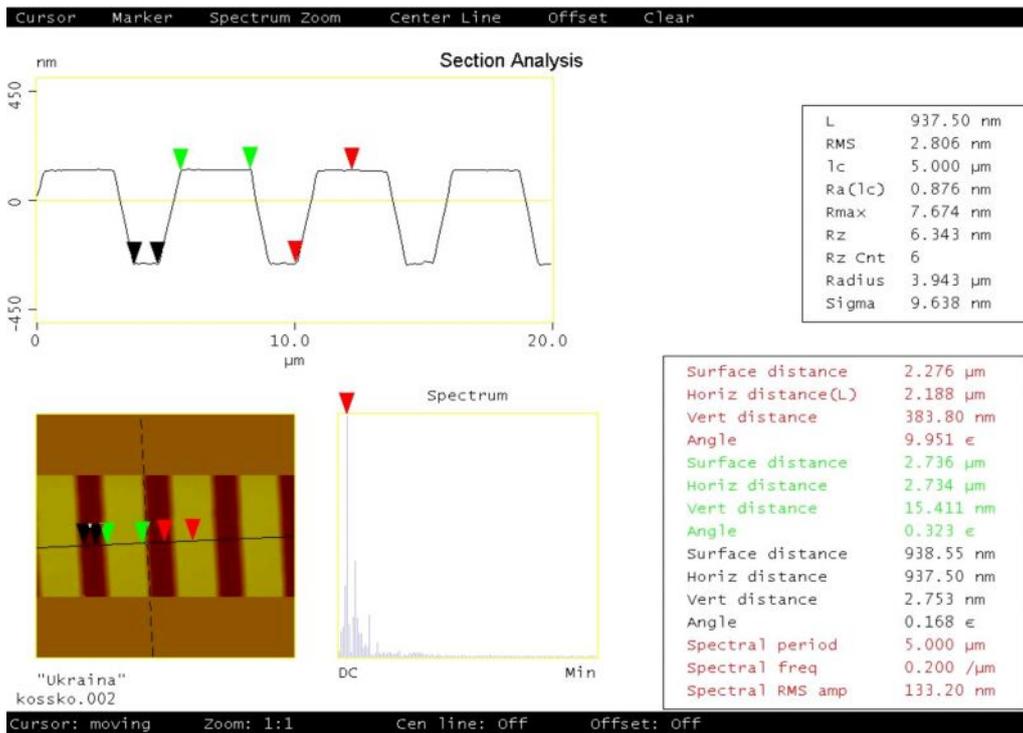


Рис. 3. Изображение тест-структуры, моделирующей матрицу для тиражирования информации

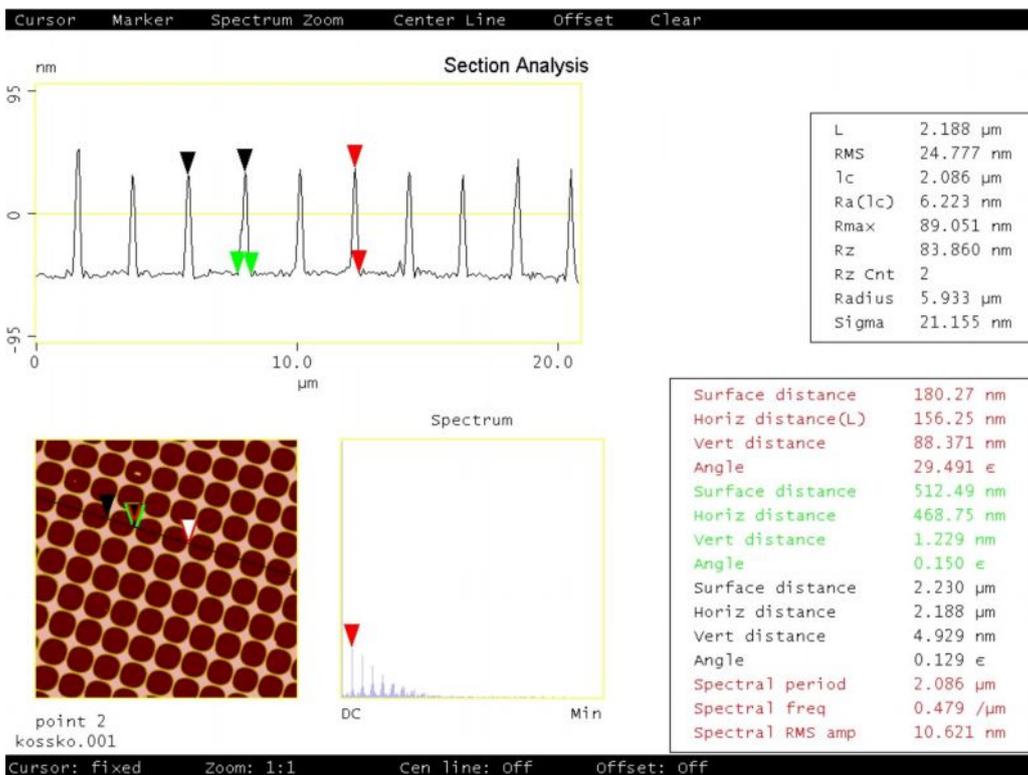


Рис. 4. Изображение тест-структуры в виде равноудаленных углублений

## Выводы

Субмикронные размеры элементарных рельефных микроструктур, полученных в данной работе позволяют говорить о реализации возможности осуществления высокоплотной записи и возможности ее тиражирования. Рельеф фактически формировался в тонкой пленке оксида кремния, покрывающего кремниевую подложку. В используемой установке запись информации проведена как в аналоговой, так и в цифровой форме. Анализ литературы позволяет говорить о возможности значительного упрочнения поверхности с помощью тонких покрытий карбида кремния. Твердые и инертные к агрессивным химическим воздействиям покрытия из карбида кремния позволяют использовать полученные рельефные микроструктуры также для долговременного хранения данных.

## Благодарности

Коллектив авторов благодарит старших научных сотрудников ИФП НАН Украины О. Литвин и П. Литвина за многолетнюю плодотворную работу по анализу рельефных микроструктур, осуществленную и в представленной статье.

1. Косско И.А., Крючин А.А., Кравец В.Г., Мохнюк А.А., Оберемок А.С. Формирование информационного рельефа в некоторых неметаллических материалах // Реєстрація, зберігання і обробка даних — 2006. — Т. 8, № 1. — С. 3–8.
2. Bifano T.G., Fawcett H.E., Bierden P.A. Precision Manufacture of Optical Disc Master Stampers // Precision Engineers. — 1997, Jan. — Vol. 20, N 1. — P. 54–62.
3. Bifano T.G., Fawcett H.E., T.Drueding T. Neutral Ion Figuring of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide // Opt. Eng. — 1994. — 33. — P. 967–974.
4. Egert C.M. Roughness Evolution of Optical Materials Induced by Ion beam Milling // Proc. SPIE. — 1992. — P. 1752.
5. Drueding T.W., Wilson S., Fawcett S.C., Bifano T.G. Ion Beam Figuring of Small Optical Components // Opt. Eng. — 1995. — 34. — P. 3565–3571.
6. Hou Q.R., Gao J., Li S.J. Adhesion and its Influence on Micro-Hardness of DLC and SiC Films // Eur. Phys. J. B. — 1999. — Vol. 8, N 4. — P. 493–496.
7. Craciun Valentin, Lambers Eric, Bassim Nabil D., Baney Ronald H., Singh Rajiv K. Growth of Dense SiC Films on Si at Medium Temperatures by Pulsed Laser Deposition // J. Vac. Sci. and Technol. A. — 2001. — Vol. 19, N 5. — P. 2691–2694.
8. Stoldt C.R., Fritz M.C., Carraro C. Maboudian R. Micromechanical Properties of Silicon-Carbide thin Films Deposited Using Single-Source Chemical-Vapor Deposition // Appl. Phys. Lett. — 2001. — Vol. 79, N 3. — P. 347–349.
9. Zheng Zhixiang, Guisuan Yuan Xuebao // J. Chin. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 23, N 5. — P. 550–554.
10. Knotek O. On Superstoichiometric Ti-C, Si-C and Ta-C PVD Coatings / Abstr. Mater. Res. Soc. Fall. Meet. — Boston (Mass). — Nov, 27. — Dec. 1. — 1995. — P. 14.7.

11. *Burte E., Horner A.* Substrat und Verfahren zur Herstellung Einer Siliziumkarbidbeschichtung auf Einem Substrat: 197406101 Fraunhofer-Gesellschaft zur Forderung der angewandten Forschung eV. — N 19740610.6; Заявл. 12.9.97; Опубл. 18.3.99 г.

12. *Оберемок А.С., Косско И.А., Крючин А.А.* Артефакты высокочастотного распыления при формировании информационного рельефа в стеклах // Оптико-электронні інформаційно-енергетичні технології. — 2006. — № 1(11). — С. 107–114.

Поступила в редакцию 05.06.2006