УДК 29.31.26
DOI: 10.33764/2618-981X-2020-8-1-153-159

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА ТЕРМОХИМИЧЕСКУЮ ЛАЗЕРНУЮ ЗАПИСЬ ДИФРАКЦИОННЫХ СТРУКТУР НА ПЛЕНКАХ ЦИРКОНИЯ

Роман Игоревич Куц
Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, техник-программист, тел. (953)890-39-36, e-mail: r.i.kuts@mail.ru

Виктор Павлович Корольков
Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, доктор технических наук, заместитель директора, тел. (383)333-30-91, e-mail: victork@iae.nsk.ru

Руслан Владимирович Шиманский
Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, младший научный сотрудник, тел. (383)333-30-91, e-mail: shimansky@iae.nsk.su

Владимир Николаевич Хомутов
Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, младший научный сотрудник, тел. (383)333-30-91, e-mail: v.n.homutov@gmail.com

Анатолий Иванович Малышев
Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, ведущий инженер-технолог, тел. (383) 333-30-91, e-mail: malyshev60@yandex.ru

Работа посвящена сравнению особенностей формирования окисных микроструктур при прямой лазерной записи на тонких (порядка 100 нм) пленках циркония, напыленных на подложки из стекла и плавленого кварца, с целью выявления наиболее стабильных и прогнозируемых режимов записи. Было зарегистрировано наличие самоиндуцированных оксидных квазипериодических структур при непрерывной лазерной записи на пленках циркония, напыленных на подложки из стекла. Выявлен эффект образования наноструктур, представляющих собой параллельные трещины в оксидном слое и имеющие период, равный шагу записи (250-500 нм), формирующихся в процессе записи на пленках циркония, нанесенных на кварцевую подложку. Показаны преимущества плавленого кварца как материала подложки при прямой лазерной записи на пленках циркония, благодаря более высокой по сравнению со стеклом температуре размягчения.

Ключевые слова: лазерная запись, тонкие пленки, пленки циркония, дифракционные оптические элементы, окисление, микроструктуры.

SUBSTRATE MATERIAL INFLUENCE ON THE THERMOCHEMICAL LASER WRITING OF DIFFRACTIVE STRUCTURES ON ZIRCONIUM FILMS

Roman I. Kuts
Novosibirsk National Research State University, 2, Pirogova St., Novosibirsk, 630073, Russia; Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Akademik Koptyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia, Technician-Programmer, phone: (953)890-39-36, e-mail: r.i.kuts@mail.ru

Victor P. Korolkov
Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Akademik Koptyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia, Deputy Director, phone: (383)333-30-91, e-mail: victork@iae.nsk.ru

Ruslan V. Shimansky
Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Akademik Koptyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia, Junior Researcher, phone: (383)333-30-91, e-mail: shimansky@iae.nsk.su

Vladimir N. Khomutov
Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Akademik Koptyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia, Junior Researcher, phone: (383)333-30-91, e-mail: v.n.homutov@gmail.com

Anatoly I. Malyshev
Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Akademik Koptyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia, Leading Engineer-technologist, phone: (383)333-30-91, e-mail: malyshev60@yandex.ru

The paper is devoted to comparing the features of the formation of oxide microstructures during direct laser writing on thin (100 nm) zirconium films deposited on glass and fused silica substrates to identify the most stable and predicted writing modes. The presence of self-induced oxide quasiperiodic structures was detected during continuous laser writing on zirconium films deposited on glass substrates. The effect of the formation of nanostructures, which are parallel cracks in the oxide layer and have a period equal to the recording step (250-500 nm), formed during the writing process on zirconium films deposited on a quartz substrate is revealed. The advantages of fused silica as a substrate material for direct laser writing on zirconium films are shown due to the higher softening temperature of fused silica compared to glass.

Key words: laser recording, thin metal films, zirconium films, diffractive optical elements, oxidation, microstructures.

Технология прямой лазерной записи на тонких металлических пленках хорошо зарекомендовала себя при создании дифракционных оптических элементов [1 – 8]. В отличии от проекционной и контактной фотолитографии этот способ требует меньшего количества технологических этапов производства.

Важным параметром при создании дифракционных микроструктур методом прямой лазерной записи является выбор материала пленки. К примеру, для маскирующего покрытия желательно иметь более высокую твердость материала. С другой стороны, сейчас актуальна задача, связанная с повышением пространственного разрешения [9]. Поэтому стоит учитывать, что при процессе окисления путем экспонирования сфокусированным лазерным пучком более низкая температуропроводность материала пленки, влияющая на скорость растекания тепла по поверхности, обеспечивает более высокое пространственное разрешение записанных структур [10,11].

Металлы титановой группы имеют особенности в кинетических и тепловых свойствах. Их температуропроводность увеличивается с ростом температуры, а для основной части других металлов – уменьшается[12]. Тем не менее, температурапроводность довольно низка по сравнению с другими переходными металлами. Например, температуропроводность для металлов из группы хрома, ко-

торые активно применяются в технологии создания ДОЭ ДОЭи наноструктурировании [13-16], в 2–7 раз выше, чем для рассматриваемых металлов.

Другим фактором, влияющим на формирование структур, является выбор материала подложки. Металлы титановой группы имеют температуру плавления выше, чем у плавленого кварца (1715°C). Температура размягчения боросиликатного стекла, обычно используемого для изготовления фотошаблонов, существенно ниже, чем у плавленого кварца (у стекла около 600 °C, а у плавленого кварца около 1250°C), что дает возможность поднять температуру записи и достичь сквозного окисления при более высоких скоростях сканирования. Целью данной работы являлось изучение различия процесса термохимической лазерной запись на тонких пленках циркония, нанесенных на подложки из двух материалов: стекла и плавленого кварца. Цирконий был выбран из-за его более высокой энтальпии образования оксида по сравнению с титаном.

На первом этапе был проведен эксперимент по записи тестовых структур с использованием стеклянной подложки [17]. После нанесения тонкой металлической пленки Zr на стеклянную подложку образец помещался в круговую записывающую систему CLWS-300IAE [18, 19] для тестовой записи структур (рис. 1) с различной мощностью лазерного пучка и с шагом сканирования образца RS.

На рис. 2 изображены СЭМ-изображение тестовых записей на пленке циркония, имеющей пропускание около 10 % на длине волны 405 нм. При этом было зарегистрировано наличие нормальных решеток с периодом 0,5 мкм в центре изображения и показано формирование различных типов лазерно-индуцированных структур на левой и правой решетках. Направление движения экспонирующего пятна показано стрелкой. Мощность записывающего лазера уменьшалась слева направо. Правая квазипериодическая решетка была записана на прямых траекториях лазерного луча, но следы оксида (более светлые линии) демонстрируют неустойчивое поведение, которое слабо зависит от направления сканирования лазерного луча диаметром 0,7 мкм.

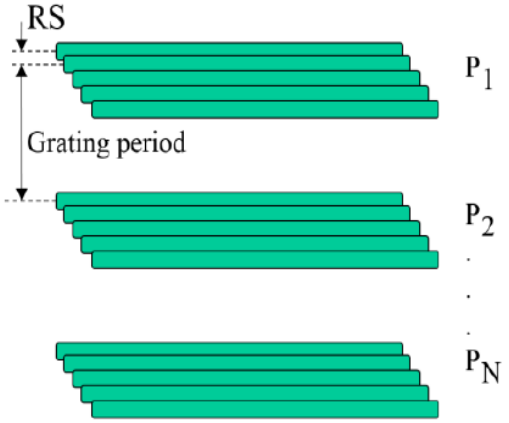


Рис. 1. Схема лазерной записи тестов:

RS – шаг записи; P_i – падающая мощность

Мы предполагаем, что странное поведение линий в правой решетке, записанной при более низкой мощности, вызвано самопроизвольным изменением роста оксидных микрокристаллитов из-за самоподдерживающегося окисления, подобного самовоспламенению, присущему порошкам циркония при высоких температурах. Ширина записанных линий в соответствии с изображением SEM составляет около 0,36 мкм, что в два раза меньше диаметра лазерного пятна.

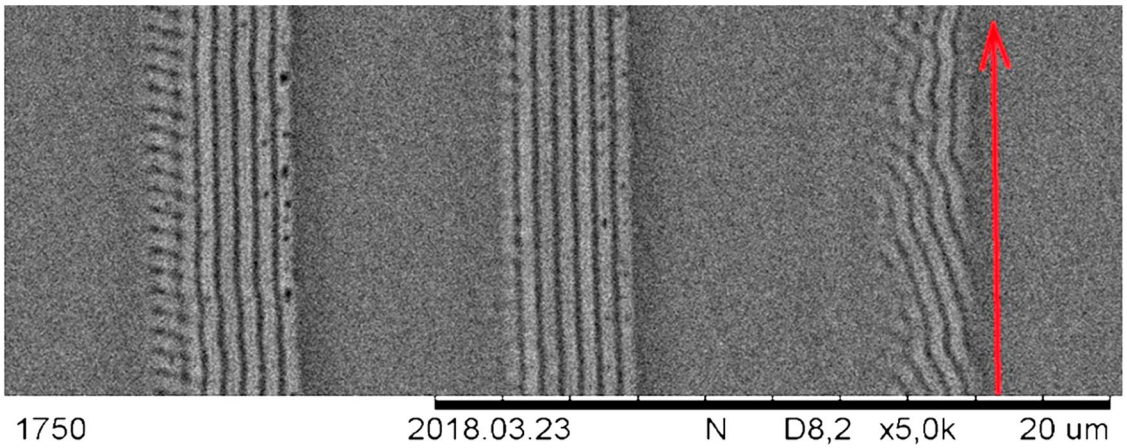
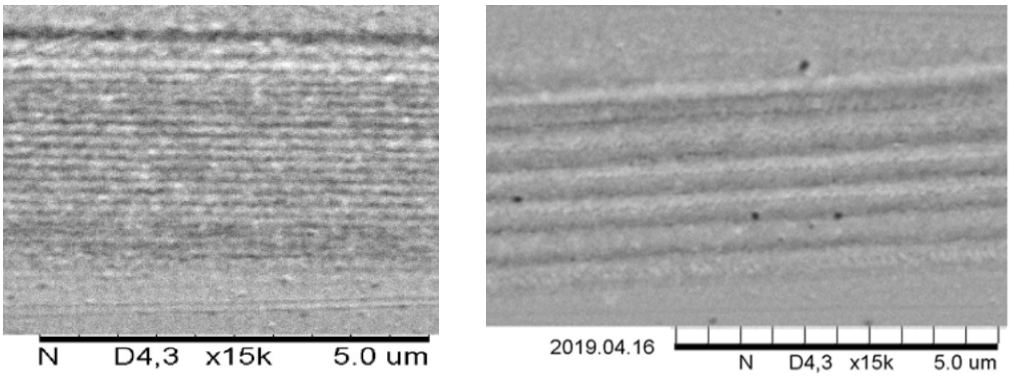


Рис. 2. СЭМ-изображение структур, записанных на пленке циркония на подложке из стекла



а) *б*)

Рис. 3. СЭМ изображения решеток, записанных на пленке циркония, нанесенной на подложку из плавленого кварца. Период решеток:
а) 0,25 мкм; б) 0,5 мкм

Механизм формирования периодических структур, наблюдаемых на левом тесте на рис. 2. можно описать следующим образом. Когда металлическая пленка нагревается лазерным лучом, то фронт окисления углубляется в вертикальном направлении. Когда пленка окисляется насквозь, то значительная часть энергии пучка уходит в подложку. В результате температура падает, и распространение фронта окисления прекращается. Непрерывно сканируемый пучок выходит из зоны сквозного окисления, поглощение его энергии снова растет, пленка нагревается, и через некоторое время фронт окисления снова достигает подложки. Таким образом, происходит волнообразный процесс поглощения излучения и колебания температуры. Увеличение толщины пленки приводит к увеличению тепловой инерции системы, и тогда самоиндуцированные структуры не образуются.

Как уже было сказано, применяемый в качестве материала подложки плавленый кварц позволит поднять температуру, до которой можно бездефектно

нагревать металлическую пленку в процессе записи. Чтобы исследовать это обстоятельство, был проведен ряд тестовых записей на пленке циркония с пропусканием около 0,1% (на 405 нм), нанесенной на кварцевую подложку [20]. Были записаны решетки с периодом от 0,25 до 0,5 мкм. На рис. 3 представлены СЭМ-изображения решеток с периодом 0,25мкм (рис. 3, *а*) и 0,5мкм (рис. 3, *б*). Мощности записывающего лазера были выбраны таким образом, чтобы достигался режим сквозного окисления. На каждом изображении отчетливо видны нанорешетки с периодом, равным шагу сканирования, причем ширина темных полос уменьшается с уменьшением шага сканирования.

Предположительно такие нанорешетки представляют собой параллельные трещины в оксидном слое, формирующиеся при записи последовательно на границе раздела металл-оксид из-за механических напряжений, вызванных существенно большим объемом, занимаемым оксидом, по отношению к объему металла. По нашим измерениям, объем пленки при полном ее окислении увеличивается в 1,33 раза. Схема процесса образования таких дефектов представлена на рис. 4. При формировании структур на пленках циркония, нанесенных на стеклянную подложку, таких трещин не было из-за того, что при записи достигалась температура, превышающая температуру размягчения стекла но при этом не достаточная для формирования оксидного слоя со значительным увеличением его объема. Вместо этого деформации стеклянной подложки, связанные с ее размягчением, формируются при мощности записывающего лазера более низкой, нежели при записи на кварцевой подложке.

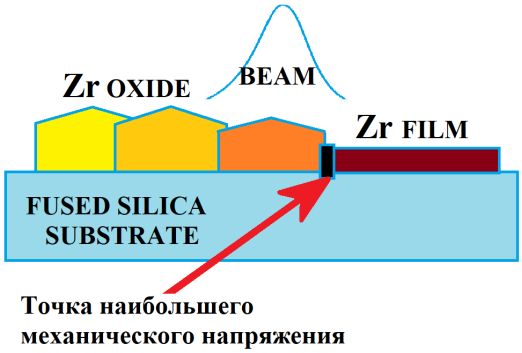


Рис. 4. Схема процесса формирования контурной записи на подложке из плавленого кварца

Таким образом, в отличие от подложек из стекла, использование подложек из плавленого кварца позволяют получать более равномерные решетки без самоиндуцированных квазипериодических структур, образующихся поперек линии записи или же имеющих произвольное направление. Благодаря более высокой температуре окисления при записи на кварцевой подложке, внутри полос оксида наблюдаются решетки с наноперидом, равным шагу сканирования, представляющие собой параллельные трещины в оксидном слое. При этом хотя и формируются равномерно залитые оксидные полосы крупного (больше 1–2 мкм) периода, но такие решетки с наноперидом могут влиять на оптические характеристики структур, например, при использовании в производстве специальных ДОЭ, работающих на длине волны, которая не превышает период этих структур.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-19-01721). В исследованиях использовано оборудование ЦКП «Спектроскопия и оптика» ИАиЭ СО РАН.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Metev S. M., Veiko V. P., Savchenko S. G. et. al. Thermochemical action of laser radiation on thin metal films // Proc. IEEE Journ. Quant. Electr. –1981. – 17. – N 9. 2004–2007.

2. Pruss C., Reichelt S., Korolkov V. P., Osten W., Tiziani H., Performance improvement of CGHs for optical testing// Proc. SPIE 5144, Optical Measurement Systems for Industrial Inspection III, (30 May 2003).

3. Fomchenkov S.A., Porfirev A. P., Fabrication of phase diffractive optical elements by direct laser writing process in aluminum thin films// Proc. SPIE 10691, Advances in Optical Thin Films VI, 1069121 (5 June 2018).

4. Zha Y., Wei J., Gan F. A novel design for maskless direct laser writing nanolithography: Combination of diffractive optical element and nonlinear absorption inorganic resists// Optics Communications, Volume 304, 2013, pp. 49–53.

5. Zhao Q., Qiu J. et. al. Direct writing computer-generated holograms on metal film by an infrared femtosecond lase r// Opt. Express 13, 2089–2092 (2005).

6. Wei J. Laser Heat-Mode Lithography: Principle and Methods.

7. Wei T., Wei J.et. al., Origin of arbitrary patternsby direct laser writing in telluride thin film // May 2016 RSC Advances 6(51).

8. Im Y., Moon W., Roh J., Kim H., and Hahn J. Direct laser writing of computer-generated hologram using pulse laser system// *Imaging and Applied Optics 2014,* OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2014), pp. J Tu 4A.27.

9. Veiko V. P., Poleshchuk A. G.Laser-induced local oxidation of thin metal films: physical fundamentals and applications// Fundamentals of Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies

10. Коронкевич В. П., Полещук А. Г., Чурин Е. Г., Юрлов Ю. И. Лазерная термохимическая технология синтеза дифракционных оптических элементов в пленках хрома // Квантовая электроника. –1985. – 12.-№ 4. – С. 755–761.

11. Korolkov V.P., Sedukhin A. G. Mikerin S. L. Technological and optical methods for increasing the spatial resolution of thermochemical laser writing on thin metal films // Optical and Quantum Electronics, 51, 389, 2019.

12. Zinovev, V. E., Polev, V. F., Ilinykh, S. A., Zinoveva, G. P., and Talits S. G., Anomalies of the kinetic and thermal properties of titanium-group metals in solid and liquid states // Fizika Metalliv i Metallovedenie 60(1):47–53, 1985.

13. Shakhno E. A., Nguen Q. D. Dynamics of the laser heating and oxidation of thin metallic films, allowing for absorptivity variation // J. Opt. Technol. 83 (4), 2016.

14. Burge J. Applications of computer-generated holograms for interferometric measurement of large aspheric optics // Proc. SPIE 2576, International Conference on Optical Fabrication and Testing, (2 August 1995).

15. Poletaev S.D. Laser ablation of thin films of molybdenum for the fabrication of contact masks elements of diffractive optics with high resolution // Proceedings of Information Technology and Nanotechnology (ITNT-2015), CEUR Workshop Proceedings, 2015; 1490:pp. 82–89.

16. Kotsedi L., Nuru Z.Y. et. al. Femtosecond laser surface structuring and oxidation of chromium thin coatings: black chromium // Appl. Surf. Sci. 321 (2014), pp. 560–565.

17. Korolkov V.P., Sedukhin A.G., Belousov D.A., Shimansky R.V., Khomutov V.N., Mikerin S.L., Spesivtsev E.V., and Kuts R.I. Increasing the spatial resolution of direct laser writing of diffractive structures on thin films of titanium group metals // Proc. SPIE 11030, 110300A.

18. Poleshchuk A.G., Churin E.G., Koronkevich V.P., Korolkov V.P. Polar coordinate laser pattern generator for fabrication of diffractive optical elements with arbitrary structure// Applied Optics. – 1999. –v.38. –N8. –pp.1295–1301.

19. Shimansky, R.V. Error measurement method in the fabrication of precision synthesized holograms on circular laser writing systems // Optoelectron.Instrument.Proc. 55, 303–308 (2019).

20. Куц Р. И., Корольков В. П., Шиманский Р. В., Хомутов В. Н., Малышев А. И. Экспериментальное исследование взаимосвязи изменений коэффициентов пропускания и отражения пленок титана и циркония при прямой лазерной записи // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XV Междунар. науч. конгр., 24–26 апреля 2019 г., Новосибирск : сб. материалов в 9 т. Т. 8 : Национальн. конф. с междунар. участ. «СибОптика-2019». – Новосибирск : СГУГиТ, 2019. – С. 34–40.

© Р. И. Куц, В. П. Корольков, Р. В. Шиманский, В. Н. Хомутов, А. И. Малышев, 2020