

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ

Роман Игоревич Куц

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

Виктор Павлович Корольков

Институт автоматизации и электротехники СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1, доктор технических наук, заместитель директора по научной работе, тел. (383) 333-10-65, e-mail: korolkov@iae.nsk.su

Владимир Николаевич Хомутов

Институт автоматизации и электротехники СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1, младший научный сотрудник, тел. (383) 330-79-31, e-mail: KhomutovVN@iae.nsk.su

Анатолий Иванович Малышев

Институт автоматизации и электротехники СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1, ведущий инженер-технолог, тел. (383) 330-79-31, e-mail: malyshev@iae.nsk.su

Сергей Львович Микерин

Институт автоматизации и электротехники СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1, заведующий лабораторией, тел. (383) 330-66-55, e-mail: mikerinsl@iae.sbras.ru

В работе представлены результаты исследования прямой лазерной записи на тонких пленках переходных металлов (Hf, Ti, Zr, Ta, V). Пленки были нанесены на подложки из плавленого кварца. Проведено сравнение лазерной записи на указанных пленках с точки зрения наличия контурной записи. Как было доказано ранее, при записи на пленках циркония, контурная запись приводит к образованию периодических наноструктур с периодом, равным шагу записи (250-500 нм). Были определены материалы, перспективные с точки зрения записи оксидных наноструктур для дальнейшего формирования дифракционного фазового микрорельефа дифракционных оптических элементов (ДОЭ).

Ключевые слова: лазерная запись, тонкие пленки, пленки переходных металлов, дифракционные оптические элементы, окисление, наноструктуры

STUDY OF FILMS OF TRANSITION METALS AS MATERIALS FOR LASER NANOSTRUCTURING

Roman I. Kuts

Novosibirsk National Research State University, 2, Pirogova St., Novosibirsk, 630090, 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, PhD, Assistant Director, phone: (383) 333-30-91, e-mail: victork@iae.nsk.ru

Vladimir N. Khomutov

Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Akademik Koptyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia, Junior Researcher, phone: (383) 330-79-31, e-mail: KhomutovVN@iae.nsk.ru

Anatoly I. Malyshev

Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Akademik Koptyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia, Leading Engineer-technologist, phone: (383) 330-79-31, e-mail: malyshev@iae.nsk.ru

Sergey L. Mikerin

Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Akademik Koptyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia, Head of Laboratory, phone: (383) 330-66-55, e-mail: mikerinsl@iae.sbras.ru

This paper presents the results of a study of direct laser writing on thin films of transition metals (Hf, Ti, Zr, Ta, V). The films were deposited on fused silica substrates. A comparison of laser writing on the indicated films is carried out from the point of view of the presence of contour writing. As it was proved earlier, when writing on zirconium films, contour writing leads to formation of periodic nanostructures with a period equal to the writing step (250-500 nm). Materials were identified that are promising from the point of view of writing oxide nanostructures for the further formation of the diffraction phase microrelief of DOEs.

Keywords: laser writing, thin films, transition metal films, diffractive optical elements, oxidation, nanostructures

Прямая лазерная запись на тонких металлических пленках хорошо зарекомендовала себя при создании дифракционных оптических элементов [1–5]. В отличие от методов проекционной и контактной фотолитографии эта технология требует меньшего количества этапов производства.

Выбор материала пленки является одним из ключевых параметров при реализации прямой лазерной записи. Пленки, предпочтительные для механизма, основанного на лазерно-индуцированном окислении, должны обладать высокой температурой плавления. Они, как правило, обладают высокой твердостью (что важно для технологического маскирующего покрытия) и ярко выраженной склонностью к образованию оксидной пленки [6]. Для данного исследования были выбраны тугоплавкие металлы группы титана и ванадия, а именно Ti, Zr, Hf, V, Ta.

С другой стороны, сейчас актуальна задача, связанная с повышением пространственного разрешения [7]. Температуропроводность пленки непосредственно влияет на пространственное разрешение технологии прямой лазерной записи. В процессе окисления путем экспонирования сфокусированным лазерным пучком материала с меньшей температуропроводностью уменьшается скорость растекания тепла по поверхности, соответственно, повышается пространственное разрешение [8, 9]. Температуропроводность для металлов из группы

хрома, которые активно применяются в технологии создания ДОЭ и наноструктурировании [10–13] выше, чем для рассматриваемых металлов группы титана.

Кроме того, в предыдущих исследованиях [14, 15] был обнаружен контурный механизм записи на пленках циркония, вследствие чего образовывались наноструктуры с периодом, равным шагу записи. Структуры, предположительно, представляют собой нанотрещины на образующейся в процессе записи границе металл/оксид. Наноструктурированная окисленная пленка обладала полезными оптическими свойствами – эффективным фазовым сдвигом относительно неокисленной пленки, соответствующим высоте бинарного фазового рельефа порядка 500 нм.

Целью данной работы являлось изучение термохимической лазерной записи на тонких пленках переходных металлов Ti, Zr, Hf, Ta, V с точки зрения проявления контурной записи и образования лазерно-индуцированных периодических наноструктур.

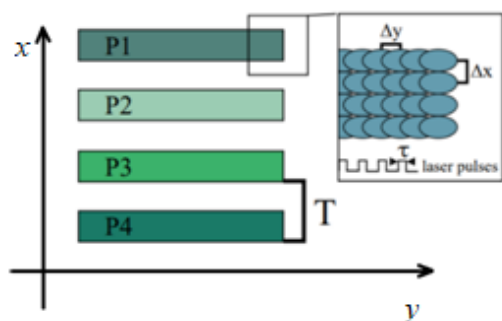


Рис. 1. Схема тестовой импульсной записи:

P – мощность лазера, T – период структур, Δy – расстояние между импульсами, Δx – шаг по медленной координате, τ – длительность импульсов

В данной работе все пленки металлов наносились на подложки из плавленого кварца методом магнетронного напыления. В отличие от предыдущих экспериментов по записи на цирконии [14, 15], установка напыления имела безмасленную систему вакуумной откачки. Толщина пленок составляла ~100 нм.

Эксперимент состоял в записи тестовых структур (рис. 1) с разной мощностью в диапазоне от 7 до 30 мВт. Расстояние между импульсами по обеим координатам составляло 250 нм, длительность импульсов равнялась 2 мкс. Записи производились на установке X-Y лазерного нанолитографа [15] с длиной волны излучения 405 нм. Диаметр записывающего пятна был равен ~350 нм (FWHM).

В табл. 1 представлены температурные и механические параметры рассматриваемых металлов. Мы рассматриваем параметр энтальпии образования оксидов ($\Delta_f H^\ominus$) как характеристику склонности к окислению, поскольку информация о кинетике окисления для многих изучаемых металлов практически отсутствует в публикациях. Чем отрицательнее значение $\Delta_f H^\ominus$, тем более устойчивый оксид образуется в металле. Значения $\Delta_f H^\ominus$ оксидов были взяты из общедоступной базы данных [16]. Табл. 1 также содержит параметры, важные для термохимической лазерной записи: температура плавления металла T_{m_met} , а также коэффициент температуропроводности металла α , который выражает способность материала пропускать тепло через него. Температуропроводность рассчитывалась как $\alpha = K/(\rho \cdot c_p)$ с использованием теплопроводности K , плотности ρ и удельной теп-

лостности c_p для каждого металла. Твердость металлов берется в рамках шкалы Мооса.

Таблица 1

Характеристики исследуемых переходных металлов

Металл	$\alpha \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$ (300 °С)	Твердость	$T_{m_met},$ °С	$\Delta_f H^\ominus, \text{ кДж/моль}$ (298 К)
Zr	12,5	5	1855	-1100,6
Hf	12	5,5	2233	-1117,5
Ti	9,3	6	1668	-943,9
Ta	24,6	6,5	3017	-2047
V	10,5	6,7	1910	-1552

Эксперимент показывает сходство в характере формирования лазерно-индуцированных структур, сформированных на пленках металлов титановой группы (рис. 2). Наноструктуры отчетливо наблюдаются на пленках циркония. Однако, как показывает интерферометрический анализ, производимый на интерферометре белого света, наноструктурированные области не дают сдвиг фаз отраженного света, эквивалентный сдвигу на структуре с бинарным микрорельефом высотой несколько сот нанометров. Такой сдвиг фаз наблюдался [14] при записи на пленках, напыленных на установке, включающей масляные компоненты системы откачки. Наличие масла в системе напыления обеспечивает присутствие углерода в напыляемой пленке. Это, как выяснилось, влияет на указанное оптическое свойство наноструктурированных областей. Причины влияния углерода и других примесей на оптические свойства формируемых микроструктур являются предметом дальнейших исследований.

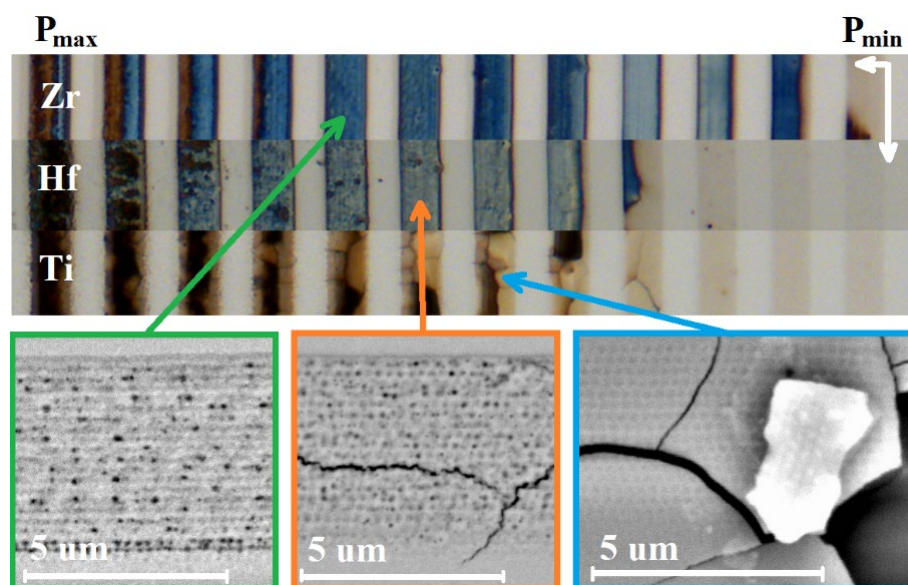


Рис. 2. Сравнительные микрофотографии тестовых записей на пленках Zr, Hf, Ti (сверху) и СЭМ-изображения полос (внизу)

Наиболее перспективным материалом для формирования наноструктурированных областей является гафний, в силу сходства с цирконием по энтальпии оксидообразования, температуропроводности и другим свойствам.

На СЭМ изображениях (рис. 2. внизу) видно увеличение склонности к образованию трещин окисленной области от циркония к титану. Это связано в том числе с увеличением твердости материала пленки (см. таблицу 1. Твердость по шкале Мооса). При этом известна причина появления трещин – остаточные напряжения в пленке, возникающие после магнетронного напыления. Значительно ослабить натяжения можно с помощью вакуумного отжига либо в процессе напыления пленки, либо после напыления, как дополнительный технологический этап. Используя электронно-лучевое напыление можно не допустить появления таких напряжений.

Вместе с увеличением склонности к трещинам видно уменьшение проявления наноразмерной структуры внутри окисленных областей, возникающей из-за эффекта контурной записи. Предположительно, наноструктуры появляются в момент экспонирования на границе оксид/металл из-за объемного уширения материала при окислении [14].

Для металлов тантал и ванадий показано, что для достижения видимых структур нужна плотность мощности экспозиции в несколько раз больше. Длительность импульсов при записи на пленках Ta и V равнялась 10 мкс (для вышеописанных металлов – 2 мкс).

На рис. 3 видно, что термохимическая запись на Ta имеет большой диапазон по мощности (полосы после 3-й слева), в отличие от записи на V. Это преимущество тантала можно изучить с точки зрения термохимической записи полутонковых микроструктур. Помимо этого, на тантале были обнаружены наноразмерные (менее 200 нм) следы от импульсов за границами между режимами прожига и термохимии. Это свидетельствует о высоком пороге записи, фактически вершинной энергетического распределения записывающего пятна, что ведет к увеличению пространственного разрешения технологии лазерной записи.

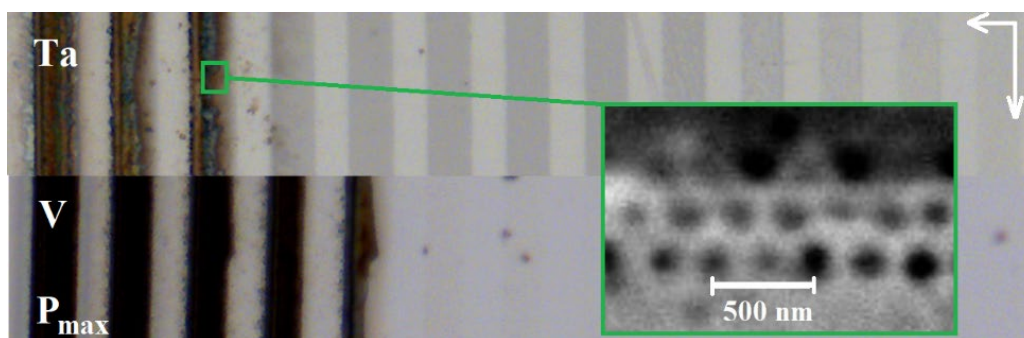


Рис. 3. Микрофотографии тестовых записей на пленках Ta и V

Таким образом, проведено исследование прямой лазерной записи на пленках переходных металлов титановой группы, а также Ta и V. Наноструктуриро-

вание оксидированной области наблюдается на цирконии, напыляемом безмасляным методом. При этом проявление контурной записи наблюдается на всех металлах титановой группы, но убывает с увеличением твердости металла, что также приводит к увеличению растрескивания окисленной пленки.

Запись на тантале и ванадии наблюдались при плотности мощности в 5 раз выше, чем для металлов титановой группы. Однако, на тантале были обнаружены лазерно-индуцированные структуры размером менее 200 нм, что говорит о возможности увеличения пространственного разрешения за счет высокого энергетического порога записи.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-19-01721-П). 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. Zhao Q., Qiu J. et. al., Direct writing computer-generated holograms on metal film by an infrared femtosecond laser // Opt. Express 13, 2089-2092 (2005).
4. Wei J., Laser Heat-Mode Lithography: Principle and Methods.
5. Wei T., Wei J. et. al., Origin of arbitrary patterns by direct laser writing in telluride thin film // May 2016RSC Advances 6(51).
6. Korolkov V.P, Mikerin S.L., Okotrub K.A., Sametov A.R., Malyshev A.I., High-resolution laser fabrication of amplitude diffractive structures on thin metal films // Proc. SPIE 10823, Nanophotonics and Micro/Nano Optics IV, 108230X.
7. 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.
8. Коронкевич В. П., Полещук А. Г., Чуринов Е. Г., Юрлов Ю. И. Лазерная термохимическая технология синтеза дифракционных оптических элементов в пленках хрома // Квантовая электроника. -1985.- 12.-№ 4.- С. 755–761.
9. 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.
10. 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.
11. 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).
12. 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: 82-89.
13. Kotsedi L., Nuru Z.Y. et. al., Femtosecond laser surface structuring and oxidation of chromium thin coatings: black chromium // Appl. Surf. Sci. 321 (2014) 560-565.
14. Куц Р.И., Корольков В.П., Шиманский Р.В., Хомутов В.Н., Малышев А.И. Влияние материала подложки на термохимическую лазерную запись дифракционных структур на плен-

ках циркония // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XVI Междунар. науч. конгр., 2020, Т. 8: Национальн. конф. с междунар. участ. «СибОптика-2020». – Новосибирск : СГУГиТ, 2020. – С. 153–159.

15. Korolkov V.P, Kuts R.I., Malyshev A.I., Matochkin A.E., Shimansky R.V., Dry method for the formation of reflective phase DOEs using direct laser writing on thin Zr films // Proc. SPIE 11551, Holography, Diffractive Optics, and Applications X, 1155110.

16. Kiper, R., Chemistry and toxicology. Databases: Physicochemical properties of substance, <http://chemister.ru/Database/search-en.php>.

© Р. И. Куц, В. П. Корольков, В. Н. Хомутов, А. И. Малышев, С. Л. Микерин, 2021