

无机激光热刻蚀材料的研究进展

李 豪^{1,2} 耿永友¹ 吴谊群^{1,3}

¹中国科学院上海光学精密机械研究所中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800
²中国科学院研究生院, 北京 100039
³黑龙江大学无机功能材料化学重点实验室(教育部), 黑龙江 哈尔滨 150080

摘要 激光热刻蚀技术是近年发展起来的利用激光热刻蚀薄膜的热变化阈值特性突破光学衍射极限进行纳米图形制备的新技术,在亚波长纳米结构器件和高密度光盘母盘制造等领域具有广阔的应用前景。阐述了激光热刻蚀技术的基本原理和特点,以及对激光热刻蚀材料性质的要求,综述了相变型激光热刻蚀薄膜材料(包括硫系相变薄膜材料、金属亚氧化物薄膜材料和陶瓷复合薄膜材料)、热分解型激光热刻蚀薄膜材料和化学反应型激光热刻蚀薄膜材料的最新研究进展。分析并总结了无机激光热刻蚀材料的激光热刻蚀机制,在此基础上对无机激光热刻蚀材料的发展趋势和前景进行了探讨。

关键词 光数据存储; 无机激光热刻蚀材料; 激光热刻蚀技术; 激光热刻蚀机制

中图分类号 O439; TB34; TB43

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP48.011602

Progress on Inorganic Laser Thermal Lithography Materials

Li Hao^{1,2} Geng Yongyou¹ Wu Yiqun^{1,3}

¹Key Laboratory of Material Science and Technology for High Power Lasers, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China
³Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, Heilongjiang University Harbin, Heilongjiang 150080, China

Abstract Laser thermal lithography is a new technique developed in recent years, and is used in a number of areas including the manufacture of sub-wavelength nanostructure devices and high density optical disc mastering. Based on thermal change threshold effect of laser thermal lithography materials, the pattern size less than the optical diffraction limit can be fabricated. The fundamental principle, characteristics and requirements for the laser thermal lithography materials are presented. Then the latest research of the phase-transition laser thermal lithography thin films, including chalcogenide phase-change thin films, metal sub-oxide thin films and ceramics composite thin films, thermal decomposition laser thermal lithography thin films and chemical reaction laser thermal lithography thin films is reviewed. In addition, the thermal lithography mechanism of inorganic laser thermal lithography materials is analyzed and summarized, and the development and prospect of inorganic laser thermal lithography materials are discussed.

Key words optical data storage; inorganic laser thermal lithography materials; laser thermal lithography technique; laser thermal lithography mechanism

OCIS codes 160.2900; 210.4590; 310.6628; 310.6845

1 引言

激光束刻录机(LBR)的刻录能力受激光衍射极限和光刻材料性能的限制。根据瑞利公式^[1],提高刻录分辨率的途径有三种:一是减小刻录时的激光波长;二是增大聚焦物镜的数值孔径(NA);三是发展新型光

收稿日期: 2010-07-19; **收到修改稿日期:** 2010-09-24

基金项目: 国家 863 计划(2007AA03Z412)资助课题。

作者简介: 李 豪(1984—),男,博士研究生,主要从事无机激光热刻蚀材料方面的研究。E-mail: lihao84@siom.ac.cn

导师简介: 吴谊群(1957—),女,博士,教授,博士生导师,主要从事高密度光存储材料和光电子学功能材料方面的研究。

E-mail: yqwu@siom.ac.cn(通信联系人)

刻材料、改进光刻工艺,减小光刻常数。减小激光波长和增大聚焦物镜的数值孔径是提高刻录分辨率最直接的手段。近年来激光束刻录系统所使用的光源,其波长已经从可见光逐渐减小到了紫外、深紫外波段。但继续减小刻录波长会带来许多问题,如深紫外光需要高真空运行环境,可见光刻录时采用的光学聚焦系统将不再适用,需要采用价格昂贵的光学材料如纯石英或氟化钙等材料设计新的光学聚焦系统,同时物镜的设计、加工和装配也需要更高的精度,这些都大大增加了刻录的成本。电子束产生的斑点尺寸比激光系统得到的光斑小得多,因此电子束刻录技术具有很高的分辨率能力,该技术最早用于集成电路的光刻中,目前可以将刻录单元的尺寸降低到 50 nm 以下^[2, 3]。但是电子束刻录需要超高真空运行环境,光学系统非常复杂,配套使用的设备价格昂贵,使得电子束刻录的成本非常高,限制了其在光盘母盘刻录方面的应用和发展。

增大聚焦物镜的数值孔径可以有效地提高光刻分辨率。近场光刻录技术突破了由于光学衍射极限引起的数值孔径极限为 1 的限制,可以将数值孔径提高到 1.8 或更高^[4]。近场光刻录主要包括固体浸没透镜近场光刻录和液体浸没透镜近场光刻录。固态浸没透镜近场光刻录的速度比较慢,固体浸没透镜记录头和盘片之间的近场距离稳定性不易控制;液态浸没透镜也存在许多弊端,如浸没液体的供给与回收,液体传输中的流速、气泡、温度、压力的控制,浸没液体的注入导致系统球差增加,需要重新设计物镜和照明系统等。

超分辨近场光刻录^[5, 6]是在超分辨技术和近场光技术的基础上发展起来的,它是在传统的母盘刻录模层结构中间添加超分辨掩模层,利用超分辨掩模层精确控制近场光距离,并且利用超分辨掩模层的非线性效应可以提高刻录分辨率。超分辨刻录被认为是一种比较简单的近场光存储方法,它的记录头设计简单,没有机械损耗,没有污染,并且可以实现高速记录。但是超分辨刻录中存在很难在不影响刻录数据的前提下把光刻胶上的超分辨掩模层清洗掉的问题,而且在引入超分辨掩模层后需要对传统的母盘制作工艺做重大改动,这些因素将严重影响超分辨刻录的应用和发展。因此,发展新型的纳米单元结构制备技术和相应的刻录材料进一步减小刻录结构单元的尺寸和降低刻录成本成了当今的迫切需求。

2 激光热刻蚀技术

2.1 热刻蚀技术的机制

传统的光刻工艺是用激光直接辐照光刻胶材料,其光刻原理被解释为光模式,即是激光辐照光刻胶材料后,激光辐照区域吸收光子引起光刻胶材料化学键断裂、重建,或者光致分解等变化,激光辐照引起的变化区域尺寸与所使用的 LBR 的光学衍射极限相关。而激光热刻蚀技术^[7~10]的机制被认为是光热模式^[11, 12],即激光直接辐照热刻蚀薄膜,激光热刻蚀薄膜吸收光子产生热效应引起热刻蚀薄膜的物理化学性质发生变化,如沉积态到晶态的转变等,激光辐照前和辐照后的热刻蚀薄膜在特定的显影液中显影后制备得到纳米尺度的结构单元。

激光热刻蚀技术获得的结构单元的尺寸不仅与所使用的 LBR 有关,还与激光热刻蚀材料有关。主要是利用激光热刻蚀材料本身的光热性质突破激光光学衍射极限的限制,制备纳米结构。我们可以通过优化热刻蚀薄膜的组分、激光辐照条件和显影条件获得尺寸较小的纳米结构。图 1 为激光热刻蚀的工艺流程示意图^[13]。

与其他纳米结构制备技术相比,激光热刻蚀技术不需要真空运行环境,也不需要昂贵的设备,利用激光热刻蚀薄膜的特性突破激光光学衍射极限限制,是一种工艺简单、操作方便、成本低廉的纳米图形制备技术。激光热刻蚀技术一经提出就受到了广泛关注,现在该技术已经广泛应用于纳米单元结构制备^[13~20]。

2.2 激光热刻蚀技术对激光热刻蚀材料性质的要求

在激光热刻蚀技术的实现中,激光热刻蚀材料的温度变化阈值和热传导特性以及激光热刻蚀材料在显影液中的刻蚀选择特性决定了信息刻录单元尺寸的大小,是

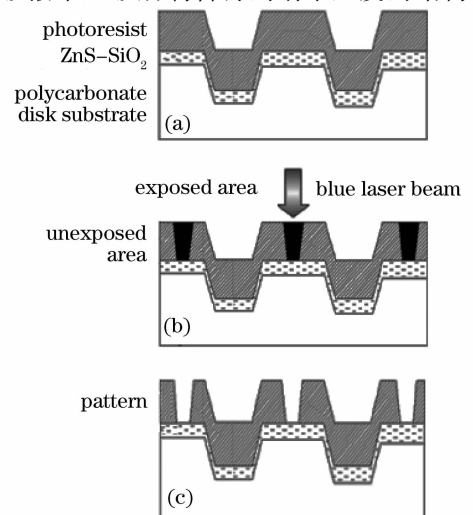


图 1 激光热刻蚀步骤。(a)沉积,(b)曝光,(c)显影

Fig. 1 Procedure of laser thermal lithography.

(a) deposition, (b) exposure, (c) development

该技术实现纳米尺度结构单元刻录的关键。因此,激光热刻蚀技术对激光热刻蚀材料的基本性质要求如下:

1) 较高的温度变化阈值。通常所用的曝光激光光源出射的是高斯光束,根据图 2 的模拟结果^[21]可以看出,适当偏高的温度变化阈值可以获得比较小的有效激光作用光斑。

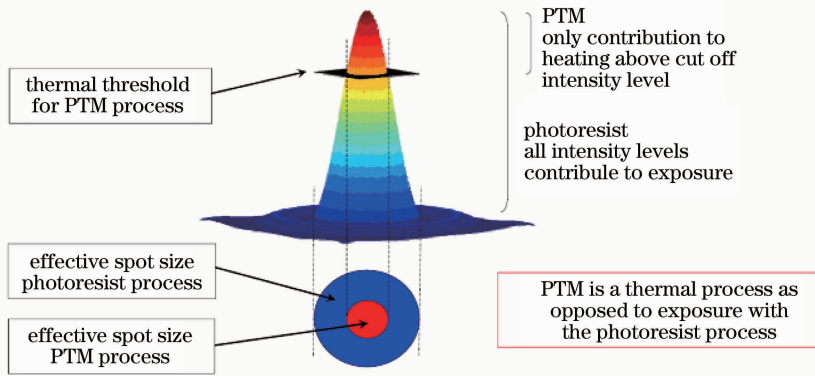


图 2 光刻工艺的有效斑点尺寸和热刻蚀工艺的有效斑点尺寸

Fig. 2 Effective spot size of photoresist process and thermal lithography process

2) 较低的热传导和热扩散系数。较低的热传导和热扩散系数可以减小小激光热刻蚀薄膜受激光辐照后的热扩散效应,从而有效减小由于热扩散引起的阈值温度变化区域面积的扩大。

3) 激光辐照前后的热刻蚀薄膜对特定的显影液要具备较高的刻蚀选择特性。要求激光辐照前后的热刻蚀薄膜在显影液中腐蚀对比度大,显影时间短,并且要求显影后的图形边界处陡峭、轮廓规则、清晰。

2.3 热刻蚀材料

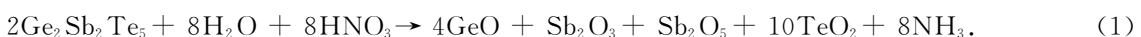
热刻蚀材料是激光热刻蚀技术实现纳米结构单元刻录的关键和核心所在,主要包括无机热刻蚀材料和有机热刻蚀材料两大类。有机材料溶解性好,易于加工,制作成本低,波长易于调节;但是一般有机材料温度变化阈值较低;分子量大,有机分子链较长,易产生热交联,热变化边缘过渡区较大,使得制备出的纳米结构单元边缘轮廓不规则、不够陡峭。而无机材料温度变化阈值比一般的有机材料高,分子量小,热变化边缘过渡区域相对较小,制备出的纳米结构单元边缘轮廓相对较为规则和陡峭^[13, 14]。

3 无机热刻蚀材料

3.1 相变型激光热刻蚀薄膜

3.1.1 硫系相变薄膜

现阶段的观点认为硫系相变薄膜的激光热刻蚀的刻录机制和相变合金薄膜的晶态/非晶态的状态以及薄膜表面的微观结构有关^[11]。金属材料的非晶态相比晶态相更加耐侵蚀,非晶态相表面形成的均匀氧化层起到了化学抵抗层的作用,而晶态相表面氧化层分布不均匀,存在大量的颗粒边界或成分偏析区域,这些表面缺陷的存在导致了晶态相易被腐蚀液侵蚀。关于硫系相变薄膜的刻录机制还在进一步的研究中。硫系相变薄膜是较早被用于激光热刻蚀技术的激光热刻蚀材料之一。2004 年日本的 T. Shintani 等^[11]把 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜作为激光热刻蚀材料,采用激光波长 405 nm,聚焦物镜的数值孔径 0.85 的激光系统辐照 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜,用 NaOH 溶液显影,获得了最小点直径约 40 nm 的刻录点,相当于激光光学衍射极限的 1/9,显示了硫系薄膜作为激光热刻蚀薄膜在纳米结构制造方面巨大应用前景。之后 H. Y. Cheng 等^[22]研究了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在 HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 , CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 HNO_3 等 7 种酸性显影液中的激光热刻蚀性质,研究结果表明非晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在一定浓度的 HNO_3 溶液中可以被均匀腐蚀。利用诱导耦合等离子体(ICP)和 X 射线光电子谱(XPS)等方法对非晶态相 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在 HNO_3 溶液中的腐蚀机制^[23]分析认为,非晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在 HNO_3 溶液中首先发生化学键的断裂,然后各元素被 HNO_3 氧化,最后金属氧化物溶解到 HNO_3 溶液中。非晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在体积分数为 20% 的 HNO_3 溶液中的腐蚀机制被认为遵循如下反应式:



硫系相变薄膜作为激光热刻蚀材料可以制备出纳米尺寸的结构,突破了激光光学衍射极限的限制,但现有的文献报道中硫系相变热刻蚀薄膜的研究范围较窄,需要进一步拓宽,以便于我们寻找热刻蚀性能更加合适和优越的激光热刻蚀材料。另外,已报道的硫系相变热刻蚀薄膜制备出的纳米结构点存在形貌不规则^[11],大小不均匀,边缘轮廓不清晰,被腐蚀的部分膜面粗糙度较大的缺点,因此腐蚀的工艺条件和热刻蚀薄膜的组分还有待进一步优化,以满足实用化的要求。

3.1.2 金属亚氧化物薄膜

金属亚氧化物薄膜的刻录机制,以 TeO_x 基薄膜为例,被认为是沉积态 TeO_x 薄膜在激光照射后, TeO_2 网格中的 Te 由非晶态转变为晶态,Te 晶粒发生偏析和重聚,使得激光辐照的区域分布于 Te 基晶粒之间的 TeO_2 相形成连通相^[16, 24~27]。对于沉积态 TeO_x 基薄膜,Te 基材料和 TeO_2 均匀分布,Te 基材料不溶于碱性溶液,当薄膜表面的 TeO_2 被溶解后,薄膜受到 Te 基材料的阻止而停止侵蚀;激光辐照区域由于 Te 基颗粒的晶化、偏析和重聚作用使得 TeO_2 形成了连通相,在 TeO_2 相被碱性显影液溶解后,不溶于碱性显影液的 Te 基颗粒被剥落到溶液中。在碱性溶液中显影时, TeO_x 基光刻薄膜表现为正性光刻材料性质。

1982 年 T. Ohta 等^[24]研究了亚氧化物 SbO_x , TeO_x , MoO_x 和 GeO_x 等在热处理过程中光学性质的变化。发现 TeO_x 发生变化的临界温度适中,且折射率变化较大,比较适合作为光存储记录介质。由于单纯的 TeO_x 薄膜发生相变的时间太长^[28],无法满足实用化要求。K. Kimura 等^[29]通过对 TeO_x 薄膜掺杂 Pd 发现可以显著提高薄膜相变速率(由几分钟缩短到 300 ns),同时提高了薄膜的热稳定性。1998 年 K. Nishiuchi 等^[30]对成分优化后的 $\text{Te}_{42}\text{O}_{16}\text{Pd}_{12}$ 薄膜在密度双层存储中的性能进行了研究,得到了 5.2 GB 的单面记录容量。2005 年 E. Ito 等^[16]把 TeO_x 基薄膜作为激光热刻蚀材料,采用波长 405 nm、数值孔径 0.95 的激光系统直接辐照 TeO_x 基薄膜,然后用 NaOH 溶液显影,制备出了单面容量高达 25 GB 的蓝光光盘母盘(BD-ROM)。目前 Sony 公司已经利用 TeO_x 基薄膜生产出商品化的蓝光母盘,充分显示了亚氧化物薄膜作为激光热刻蚀材料的巨大应用前景。

3.1.3 陶瓷复合薄膜

陶瓷复合激光热刻蚀薄膜的刻录机制,以 ZnS-SiO_2 热刻蚀薄膜为例,被认为是沉积态 ZnS-SiO_2 薄膜中 SiO_2 颗粒均匀分布于 ZnS 颗粒之间,当被氢氟酸腐蚀时, SiO_2 颗粒首先被腐蚀,同时 ZnS 颗粒脱落到腐蚀液中;经激光辐照后的 ZnS-SiO_2 薄膜中 ZnS 颗粒长大,把 SiO_2 颗粒包裹于其中,阻止了 ZnS-SiO_2 薄膜被氢氟酸腐蚀,从而在激光辐照前后产生显著的刻蚀选择效应^[31, 32]。

ZnS-SiO_2 薄膜是一种重要的电介质保护层材料,它主要用于相变光盘中。2006 年 H. Miura 等^[18]把传统的电介质保护层材料 ZnS-SiO_2 薄膜作为激光热刻蚀材料,发现 ZnS-SiO_2 薄膜被波长 405 nm 的激光系统辐照后,被激光辐照区域和未被激光辐照区域的 ZnS-SiO_2 薄膜在氢氟酸溶液中具有较大的腐蚀选择特性,表现为负性光刻胶性质。由于 ZnS-SiO_2 薄膜在可见光区对光的吸收几乎为零,也即是光热转换效应很小, H. Miura 等用 AgInSbTe , GeSbTe 合金薄膜或 Si 半导体薄膜做光热吸收层,用波长 405 nm,数值孔径 0.85 的激光系统辐照 ZnS-SiO_2 薄膜,然后在体积分数比为 $V(\text{HF}):V(\text{H}_2\text{O})=1:4$ 的水溶液中腐蚀 10 s,获得了边缘平滑、陡峭,轮廓清晰的点,点的直径和高度均约 200 nm。通过优化激光功率和作用脉宽,获得了最小点直径 90 nm,最小线宽 100 nm 的刻蚀图形。H. Miura 等^[31, 32]通过改变 ZnS-SiO_2 薄膜中 ZnS 和 SiO_2 的组分比例研究其在显影液中的刻蚀选择特性表明,当 ZnS 和 SiO_2 的质量比为 80:20 时, ZnS-SiO_2 薄膜在氢氟酸溶液中具有最大的腐蚀选择性。目前经过组分和光刻工艺的优化,德国光盘设备厂商 Singulus 已经利用 ZnS-SiO_2 薄膜成功地生产出商业化的蓝光母盘^[21]。T. Mori 等^[33]采用共溅射的方法制备掺杂 Zn 的 ZnS-SiO_2 薄膜, ZnS-SiO_2 薄膜受到激光辐照时,分散于 ZnS-SiO_2 之间的 Zn 颗粒吸收光产生热促使 ZnS 颗粒的长大,起到了和额外的热吸收层同样的效果,并且简化了膜层结构。

ZnS-SiO_2 复合薄膜在 BD-ROM 的成功应用给了我们很大的启发,可以通过设计无机复合薄膜的组分寻找适合的激光热刻蚀材料,大大拓展复合薄膜在光盘母盘方面的应用空间,同时也将为发展新型激光热刻蚀材料开辟新的途径。

3.2 热分解型激光热刻蚀薄膜

热分解型激光热刻蚀薄膜的刻录机制被认为是受到激光辐照后热刻蚀薄膜吸收光转化为热量,当热温

度值超过热刻蚀薄膜的分解温度时,热刻蚀薄膜发生热分解挥发效应,从而在激光辐照区域形成一个刻蚀坑点或线。热刻蚀材料只有具备较高的热分解温度才有可能制备出小的刻蚀坑点或窄的刻蚀线宽。

PtO_x 薄膜的热分解温度约 $600\text{ }^\circ\text{C}$ ^[34], PtO_x 薄膜的热分解曲线如图 3 所示。2003 年 J. Kim 等^[35] 用 AgInSbTe 掩模层和 PtO_x 记录层的超分辨结构在波长 635 nm , 数值孔径 0.6 的红光激光系统上实现了长度小于 100 nm 的记录符, 载噪比大于 47 dB 。研究其记录机理时发现 PtO_x 分解时在 PtO_x 模层上形成了椭圆形的硬质气泡。2004 年该研究小组^[36] 用记录层为 PtO_x 、掩模层为 GeSbTe 的超分辨结构在波长为 405 nm 、数值孔径 0.85 的蓝光激光系统上实现了长度小于 50 nm 的记录符, 载噪比大于 42 dB 。J. Kim 等的研究结果说明 PtO_x 在蓝光超高密度存储方面存在巨大的发展前景。2004 年 D. Yoon 等^[37] 采用 PtO_x 为记录层的超分辨结构制备出了超分辨蓝光 ROM。采用 635 nm 波长的红光激光系统制得了直径 150 nm 的坑点, 深度为 50 nm , 其载噪比为 40 dB ; 在 405 nm 波长的蓝光激光系统上制得了直径 120 nm 的坑点, 其载噪比大于 45 dB 。

采用单层的 PtO_x 薄膜制备纳米结构时, 随着 PtO_x 分解坑点直径的减小, 坑点的深度也随之减小, 制备出的小尺寸纳米结构深度不能满足实际应用的要求。2006 年, K. Kurihara 等^[34, 38] 通过设计薄膜模层结构, 用 PtO_x 薄膜做激光直接作用层, 采用波长 405 nm 、数值孔径 0.65 的激光系统, 制得了直径 100 nm , 深度 500 nm 的坑点, 通过优化模层结构和激光作用条件, 有望继续减小坑点直径。该设计方案的刻蚀原理为: 激光直接作用 PtO_x 薄膜, PtO_x 薄膜分解后形成纳米量级的浅坑点, 然后用 CF_4 气体对模层干法刻蚀, 此时经激光辐照后的 PtO_x 薄膜作为干法刻蚀的掩模层, CF_4 气体经 PtO_x 薄膜分解形成的纳米量级坑点刻蚀 PtO_x 薄膜下方的模层 (Si_3N_4), 从而形成小直径、大深度的坑点。该模层设计方案有效提高了在 PtO_x 薄膜上制得的纳米结构的高宽比, 为制备超高密度光盘母盘和小尺寸大深度的纳米结构提供了可能。

虽然具备较高热分解温度的 PtO_x 薄膜可以实现纳米尺度图案的制备, 但是 PtO_x 薄膜热分解产生的坑点或刻蚀线边缘形貌较差, 需要进一步改进激光热刻蚀的工艺条件, 优化 PtO_x 薄膜组分或对 PtO_x 薄膜掺杂, 改善 PtO_x 薄膜热分解产生的坑点或刻蚀线的边缘形貌。

3.3 化学反应型激光热刻蚀薄膜

化学反应型激光热刻蚀薄膜的刻录机制被认为是热刻蚀薄膜受到激光辐照后热刻蚀薄膜与外界环境中的物质发生化学反应或激光致热刻蚀薄膜内部发生化学反应, 使得激光辐照区域与未被激光辐照到的区域在刻蚀液中的刻蚀速度发生变化, 从而制备出一定结构的刻蚀图案。

R. Bussjager 等^[39] 研究氧化钨 WO_3 薄膜的光盘存储性质时发现 WO_3 薄膜收到激光辐照后发生了光致化学变色反应。该化学变色反应被认为是黄色的共角八面体结构 WO_3 在光热作用下转变成了蓝色的共边八面体结构 W_2O_5 。这种光热致化学变色反应引起的薄膜反射率变化很大, 显示了氧化钨薄膜用于光存储光盘存储介质的巨大潜力。2006 年 T. Aoki 等^[40] 研究了激光脉冲沉积 (PLD) 法制备的二氧化钨薄膜的一次写入光存储记录性质, 获得了蓝光标准要求 25 GB 存储容量的光盘。一次写入的机理被认为是沉积态二氧化钨薄膜在激光加热的作用下产生吸氧效应, 促使薄膜内形成 WO_2 或 WO_3 晶态结构, 薄膜结构的变化产生体积膨胀, 形成一次记录的纳米点。尽管 WO_2 薄膜存在信噪比高和稳定性好等优势, 但是其制备成本较高, 仍需要改进。之后 Y. Aoki 等^[41] 研究了用反应溅射法制备 WO_x 薄膜的激光热刻蚀性质。采用波长 351 nm , 数值孔径 0.9 的激光系统直接辐照 WO_x 薄膜, WO_x 薄膜在一定浓度的碱性溶液显影液中表现为负性光刻材料, 即未被激光辐照的区域被腐蚀, 激光辐照区域保留了下来。通过优化激光热刻蚀工艺之后, 制备出了可实用化的相变母盘 (PTM) 压模。把 WO_x 薄膜制备的 PTM 压模用于制备多层蓝光光盘, 证实 WO_x 材料制备的 PTM 压模是一种持久耐用型硬质可传送压模, 可以替代一次性塑料压模, 减少了光盘制备中的电镀工艺, 且制备出的 25 GB 蓝光光盘抖动值低, 很大程度上节约了光盘制造成本。K. Yusu 等^[20] 用透射电子显微镜 (TEM) 研究 WO_x 薄膜的

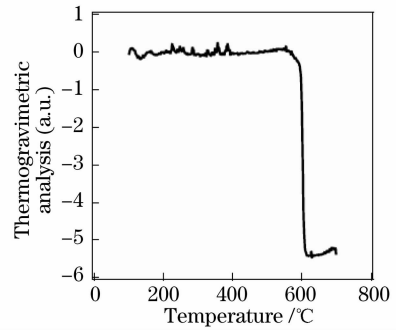


图 3 PtO_x 薄膜的热分解曲线

Fig. 3 Thermal decomposition curve of PtO_x film

激光热刻蚀机理时发现磁控溅射法制备的 WO_2 和 WO_3 薄膜经激光辐照后在碱性显影液中表现为正性光刻材料。这和 Y. Aoki 等得到的关于 WO_x 薄膜刻蚀选择性的结果完全相反。K. Yusu 等认为不同的薄膜沉积条件引起的沉积态薄膜具体的原子排列有序程度的不同,进而导致 WO_x 薄膜在碱性溶液中出现相反的刻蚀选择性。具体的腐蚀过程和机理还需通过实验做进一步研究。

4 结 论

激光热刻蚀技术的主要优势是可以以较低的成本制造亚波长纳米结构和光盘母盘,它主要通过激光热刻蚀材料的特性来实现的,激光热刻蚀材料的选择是激光热刻蚀技术的核心和关键所在。目前 TeO_x , ZnS-SiO_2 等激光热刻蚀材料的研究已成功应用于蓝光母盘生产,另外利用硫系相变 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜作为激光热刻蚀材料获得了直径约 40 nm 的点阵结构^[11],相当于激光光学衍射极限的 1/9,充分显示了硫系相变薄膜作为激光热刻蚀材料在亚波长纳米结构制造方面巨大应用前景。但是,激光热刻蚀材料的研究仍处于初始阶段,但是已报道的激光热刻蚀材料还相对较少,而且与之匹配较好的显影液还有待继续研究,有关的刻录机制还有相互矛盾之处^[20],还有待于进一步研究分析。要使得激光热刻蚀材料能够满足更加广泛的实用化的要求,还需要解决以下问题:首先是研究刻蚀比大、刻蚀速度快且能够刻蚀出的形貌规则的亚波长纳米结构的匹配刻蚀液;其次是通过优化设计激光热刻蚀材料的组分或模层结构等手段,解决现有的激光热刻蚀材料刻蚀形貌不规则的问题。另外通过设计激光热刻蚀材料的模层结构,还可以调节和控制到达激光热刻蚀模层的热量,控制和改变激光热量在热刻蚀薄膜中的温度场的分布,进一步缩小激光在热刻蚀模层上的有效作用尺寸,达到超分辨刻蚀的效果。今后的主要工作将集中在选择匹配刻蚀液、优化设计激光热刻蚀材料的组分或模层结构和发展新型激光热刻蚀材料上,并深入研究激光热刻蚀材料的热刻蚀机制,为探索新的激光热刻蚀材料提供理论指导。

参 考 文 献

- 1 P. L. M. Put, H. P. Urbach, R. D. Morton *et al.*. Resolution limit of optical disc mastering[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(1B): 539~548
- 2 H. Kitahara, Y. Kojima, M. Kobayashi *et al.*. Practical electron beam recorder for high-density optical and magnetic disk mastering[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(2B): 1401~1406
- 3 Y. Wada, H. Tanaka, H. Kitahara *et al.*. Improvement of electron beam recorder for mastering of future storage media [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, **47**(7): 6007~6012
- 4 M. Shinoda, K. Saito, T. Kondo *et al.*. High-density near-field readout over 50 GB capacity using solid immersion lens with high refractive index[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**(2B): 1101~1104
- 5 M. Kuwahara, T. Nakano, J. Tominaga *et al.*. High-speed optical near-field photolithography by super resolution near-field structure[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(9AB): L1079~L1081
- 6 M. Kuwahara, T. Nakano, C. Mihalcea *et al.*. Less than 0.1 μm linewidth fabrication by visible light using super-resolution near-field structure[J]. *Microelectronic Eng.*, 2001, **57~58**: 883~890
- 7 M. Kuwahara, J. M. Li, C. Mihalcea *et al.*. Thermal lithography for 100 nm dimensions using a nano-heat spot of a visible laser beam[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**(9AB): L1022~L1024
- 8 M. Kuwahara, C. Mihalcea, N. Atoda *et al.*. Thermal lithography for 0.1 μm pattern fabrication[J]. *Microelectronic Eng.*, 2002, **61~62**: 415~421
- 9 M. Kuwahara, C. Mihalcea, N. Atoda *et al.*. A thermal lithography technique using a minute heat spot of a laser beam for 100 nm dimension fabrication[J]. *Optical Nanotechnologies, Topics Appl. Phys.*, 2003, **88**: 79~87
- 10 M. Kuwahara, J. H. Kim, J. Tominaga. Dot formation with 170-nm dimensions using a thermal lithography technique [J]. *Microelectronic Eng.*, 2003, **67~68**: 651~656
- 11 T. Shintani, Y. Anzai, H. Minemura *et al.*. Nanosize fabrication using etching of phase-change recording films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(4): 639~641
- 12 C. T. Yang, M. F. Hsu, S. L. Chang *et al.*. Spin coatable inorganic resist for high density disk mastering process application[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, **47**(7): 6023~6024
- 13 C. P. Liu, Y. X. Huang, C. C. Hsu *et al.*. Nanoscale fabrication using thermal lithography technique with blue laser[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2009, **45**(5): 2206~2208
- 14 A. Kouchiyama, K. Aratani, Y. Takemotoi *et al.*. High-resolution blue-laser mastering using an inorganic photoresist[J].

- Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**(2B): 769~771
- 15 M. Kuwahara, J. Kim, D. Yoon *et al.*. Nanoscale dots fabrication by volume change thermal lithography[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(8B): L1045~L1047
- 16 E. Ito, Y. Kawaguchi, M. Tomiyama *et al.*. TeO_x-based film for heat-mode inorganic photoresist mastering[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(5B): 3574~3577
- 17 T. Sakai, I. Nakano, M. Shimo *et al.*. Thermal direct mastering using deep UV laser[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(2B): 1407~1409
- 18 H. Miura, N. Toyoshima, Y. Hayashi *et al.*. Patterning of ZnS-SiO₂ by laser irradiation and wet etching[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(2B): 1410~1413
- 19 C. P. Liu, C. C. Hsu, T. R. Jeng *et al.*. Enhancing nanoscale patterning on Ge-Sb-Sn-O inorganic resist film by introducing oxygen during blue laser-induced thermal lithography[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2009, **488**(1): 190~194
- 20 K. Yusu, R. Yamamoto, M. Matsumaru *et al.*. Transition mechanism of WO_x available for optical disc by laser irradiation [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2009, **48**(3): 03A068
- 21 S. Hotz. http://www.media-tech.net/fileadmin/templates/sc08/pdf/keynotes/t_1430_Hotz.pdf, Singulus Mastering Fascination Blu, 2008, 1~41
- 22 H. Y. Cheng, C. A. Jong, C. M. Lee *et al.*. Wet-etching characteristics of Ge₂Sb₂Te₅ thin films for phase-change memory[J]. *IEEE Trans. Magn.*, 2005, **41**(2): 1031~1033
- 23 H. Y. Cheng, C. A. Jong, R. J. Chung *et al.*. Wet etching of Ge₂Sb₂Te₅ films and switching properties of resultant phase change memory cells[J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, **20**(11): 1111~1115
- 24 T. Ohta, M. Takenaga, N. Akahira *et al.*. Thermal-changes of optical-properties observed in some suboxide thin-films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**(12): 8497~8500
- 25 H. Seki. Effective medium analysis of TeO_x optical storage layers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **43**(11): 1000~1002
- 26 Y. S. Tyan, D. R. Preuss, F. Vazan *et al.*. Laser recording in tellurium suboxide thin-films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**(3): 716~719
- 27 I. Podolesheva, V. Platikanova, I. Konstantinov *et al.*. Thermally-induced changes in TeO_x thin-layers[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1994, **12**(2): 393~398
- 28 W. Y. Lee, F. Sequeda, J. Salem *et al.*. Reactively sputter-deposited and coevaporated TeO_x thin-films for optical-recording[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1986, **4**(3): 553~557
- 29 K. Kimura. Optical-recording materials based on TeO_x films[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**(5): 810~813
- 30 K. Nishiuchi, H. Kitaura, N. Yamada *et al.*. Dual-layer optical disk with Te-O-Pd phase-change film[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**(4B): 2163~2167
- 31 H. Miura, N. Iwa, N. Toyoshima *et al.*. Structure analysis of ZnS-SiO₂ thin film and patterning by heat-mode lithography [C]. Conference Proceedings of Optical Data Storage Topical Meeting, 2006, 129~131
- 32 H. Miura, N. Toyoshima, K. Takeuchi *et al.*. Nanometer-scale patterning of ZnS-SiO₂ by heat-mode lithography[J]. *Ricoh Technical Report*, 2007, **33**: 36~43
- 33 T. Mori. New approach to fabrication of minute columnar and ring patterns with ZnS, SiO₂, and Zn[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2009, **48**(1): 010221
- 34 K. Kurihara, Y. Yamakawa, T. Nakano *et al.*. High-speed optical nanofabrication by platinum oxide nano-explosion[J]. *J. Opt. A: Pure and Appl. Opt.*, 2006, **8**(4): S139~S143
- 35 J. Kim, I. Hwang, D. Yoon *et al.*. Super-resolution by elliptical bubble formation with PtO_x and AgInSbTe layers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(9): 1701~1703
- 36 J. Kim, I. Hwang, H. Kim *et al.*. Signal characteristics of super-resolution near-field structure disk in blue laser system [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(7B): 4921~4924
- 37 D. Yoon, J. Kim, H. Kim *et al.*. Super resolution read only memory disc using super-resolution near-field structure technology[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(7B): 4945~4948
- 38 K. Kurihara, Y. Yamakawa, T. Shima *et al.*. High-speed fabrication of super-resolution near-field structure read-only memory master disc using PtO_x thermal decomposition lithography[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(2B): 1379~1382
- 39 R. Bussjager, J. Chaiken, M. Getbehead *et al.*. Using tungsten oxide based thin films for optical memory and the effects of using IR combined with blue/blue-green wavelengths[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(2B): 789~796
- 40 T. Aoki, M. Tatsuhiko, A. Suzuki *et al.*. Write-once optical recording using WO₂ films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **509**(1~2): 107~112
- 41 Y. Aoki, K. Morita, K. Deguchi *et al.*. A low-noise durable transmissive stamper for multi-layer discs using phase transition mastering[C]. *Conference Proceedings of Optical Data Storage Topical Meeting*, 2006, **6282**: L2821~L2821