

В.В. Петров, А.А. Крючин, І.В. Горбов, А.В. Панкратова, Д.Ю. Манько,
Ю.О. Бородин, О. В.Шиховець

Формування субмікронних рельєфних структур на поверхні сапфірових підкладок

Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, Київ, Україна, kryuchyn@gmail.com

Проведено аналіз технологій, які дозволяють створювати мікрорельєфні структури на поверхні сапфірових підкладок. Показано, що найбільш ефективним методом формування рельєфних структур із субмікронними розмірами є йонно-променево травлення через сформовану методом фотолітографії захисну маску. Основні проблеми при створенні мікрорельєфу на поверхні сапфірових підкладок полягають у видаленні статичного електричного заряду в процесі йонно-променевого травлення підкладок, а також отриманні захисної маски з вікнами заданих розмірів, через яку здійснюється травлення сапфірової підкладки.

Ключові слова сапфірові підкладки, селективне травлення, мікрорельєфні структури, захисна маска, прямий лазерний запис.

Подано до редакції 7.02.2023; прийнято до друку 07.06.2023.

Аналіз стану проблеми

Мікрорельєфні структури на поверхні сапфірових підкладок широко використовуються при виготовленні світлодіодів, дифракційних оптичних елементів та носіїв інформації довгострокового зберігання даних. Більшість епітаксійних структур для світлодіодів вирощується на профільованих сапфірових підкладках, що дозволяє досягти високої ефективності виведення світла зі світлодіодів. Відомо, що профільована підкладка розсіює випромінюване світла на межі GaN і сапфіру, і це покращує ефективність відведення світла. Ефективність світлодіодів, які вирощені на профільованих сапфірових підкладках, в 1.5-2 рази вище в порівнянні з випадком використання плоских сапфірових підкладок [1-3]. На сапфірових підкладках формуються мікрорельєфні дифракційні оптичні елементи (ДОЕ), призначені для функціонування при високих потужностях випромінювання і температурах [4-6]. Для створення мікрорельєфних дифракційних оптичних елементів на поверхні сапфірових підкладок використовуються як методи фотолітографії [4] так і

метод лазерної абляції фемтосекундними імпульсами ультрафіолетового випромінювання [5,6]. Мікропрофільовані сапфірові підкладки також пропонується використовувати для створення носіїв інформації довгострокового зберігання даних. При створенні мікрорельєфних дифракційних оптичних елементів на поверхні сапфірових підкладок та носіїв інформації довгострокового зберігання даних особлива увага повинна приділятися формуванню елементів з субмікронними суворо визначеними розмірами. Допуск на розмір елементів у горизонтальній площині повинен складати 30-50 нм, а по глибині 20-30 нм. Особливо жорсткі вимоги до розмірів мікрорельєфних елементів необхідно виконувати при виготовленні носіїв інформації з мікрорельєфною структурою [7,8].

Формування рельєфу на поверхні сапфірової підкладки ускладнено через його високу хімічну стійкість. За останні роки запропоновано декілька способів формування мікрорельєфу на поверхні сапфірової підкладки. Запропоновані способи можна розділити на дві групи - це формування мікрорельєфу в матеріалі самої підкладки та отримання

мікрорельєфної структури в матеріалі нанесеному на поверхню сапфіровою підкладки. У першій групі методів слід виділити використання хімічного травлення для створення мікрорельєфних структур на поверхні сапфірових підкладок. Для профілювання сапфіра може бути використано травлення в суміші кислот $H_2SO_4:H_3PO_4(H_2SO_4:H_3PO_4=3:1)$ з використанням маски з SiO_2 (температура суміші кислот вище $300^\circ C$). Вихідне зображення на поверхні нанесеного на сапфір шару SiO_2 формується або методом стандартної фотолітографії (для отримання елементів мікрорельєфу субмікронних розмірів), або відпалом напиленого шару нікелю, що приводить до формування субмікронних острівців, що служили маскою при травленні SiO_2 [2]. Швидкість хімічного травлення сапфіра становить 1 мкм/хв [9]. Для створення мікрорельєфу на поверхні сапфірових підкладок може використовуватися метод наносферної літографії [6]. Маскою при травленні сапфіру можуть бути квазіупорядковані напівсферичні краплі золота розміром $0.5-3 \text{ мкм}$, сформовані контрольованим чином на поверхні сапфіра при нагріванні напиленого суцільного шару золота вище температури його плавлення. Слід підкреслити унікальність золота як матеріалу маски для даної технології - золото є єдиним металом, який поєднує необхідну хімічну стійкість з досить низькою температурою плавлення. Елементи рельєфу мають вигляд трикутних пірамід. Висота елементів рельєфу і їх щільність на поверхні можуть істотно варіюватися в залежності від параметрів процесу [1,2]. Хоча цей метод є ефективним, він потенційно небезпечний для здоров'я операторів [9].

Для отримання рельєфних структур у матеріалі сапфірових підкладок використовується також сухе травлення в індуктивно-зв'язаній плазмі через сформовану методом фотолітографії маску [2]. Повідомлялося також про високочастотне іонно-хімічне травлення сапфіру ($f_{\text{вч}} = 13,56 \text{ МГц}$) у середовищі CF_4 (хладон-14) [4]. Висока хімічна стійкість сапфіру викликає необхідність використання сухого травлення багат шарових масок [9]. Одним із шарів маски часто використовується шар металевого хрому, необхідний для зменшення електризації оброблюваної сапфірової підкладки (питомий електричний опір сапфіру становить $10^{19} \text{ Ом} \cdot \text{см}$) [10]. При йонному травленні сапфірових підкладок необхідна компенсація заряду на поверхні, що контактує з плазмою.

Для отримання сапфірових підкладок з регулярним мікрорельєфом на поверхні також пропонується застосовувати методи, що не використовують техніку фотолітографії. Такі методи доцільно використовувати при виготовленні дифракційних оптичних елементів та оптичних носіїв довгострокового зберігання даних. В одному із варіантів виготовлення мікрорельєфних структур на поверхні сапфірових підкладок пропонується на сапфірові підкладки методом вакуумного напилення наносити метал через трафарети з діаметром отворів в діапазоні $0.2-40 \text{ мкм}$ та наступним відпалом для формування на надгладкій поверхні сапфірових пластин регулярного мікрорельєфу з напиленого

металу [11]. Оптичні носії довгострокового зберігання даних можуть бути виготовлені шляхом прямого лазерного запису на шарі фоторезисту, який нанесено на плівку хрому на сапфіровій підкладці [12].

I. Методи проведення досліджень

Йонно-променеве травлення сапфірових підкладок крізь вікна у органічному позитивному фоторезисті не дозволяє отримувати мікрорельєфні структури глибиною більш $70-80 \text{ нм}$. Збільшення часу травлення призводить тільки до зміни розміру елементів у горизонтальній площині. Така проблема не виникає при реактивному йонно-променевому травленні підкладок з силікатного скла, на яких формувалися елементи глибиною $150-200 \text{ нм}$. Основні проблеми при створенні мікрорельєфу на поверхні сапфірових підкладок полягають у тому, що швидкість його травлення значно менше в порівнянні з іншими матеріалами (наприклад, силікатне та кварцове скло). Відповідно для травлення сапфіру потрібно більше часу, що призводить до значного накопичення заряду на його поверхні. Таким чином, в процесі йонно-променевого травлення сапфірових підкладок для отримання мікрорельєфних структур заданих розмірів необхідно забезпечити уникнення або видалення такого поверхневого статичного електричного заряду. Для формування мікрорельєфних структур з субмікронними розмірами на сапфірових підкладках методами йонно-променевого травлення пропонується використовувати двошарові маски (електропровідний шар хрому і шар позитивного фоторезисту). Маски формувалась методом прямого лазерного запису на плівках позитивного фоторезисту та наступного селективного хімічного травлення шарів фоторезисту і хрому у різних травниках. Схема процесу отримання мікрорельєфних структур на поверхні сапфірових підкладок представлена на рис.1.

Процес отримання мікрорельєфних структур на поверхні сапфірових підкладок включає декілька основних операцій

- прямий лазерний запис на шарі позитивного фоторезисту заданої структури,
- селективне травлення шару позитивного фоторезисту у лужному травнику,
- селективне травлення шару хрому крізь вікна у шарі фоторезисту,
- реактивне йонно-променеве травлення сапфірової підкладки крізь двошарову маску.

Селективне хімічне травлення шару фоторезисту на поверхні сапфірової підкладки здійснювалось лужним травником ($0,7-1,0 \text{ \% KOH}$) протягом $10-20 \text{ с}$. Час травлення визначався отриманням необхідного значення відносній інтенсивності дифрагованого лазерного променю на мікрорельєфній структурі. Селективне хімічне травлення шару хрому крізь вікна утворені у шарі фоторезисту здійснювалось з використанням стандартного травника на базі сірчаної кислоти (церій сірчаної кислоти - 200 мл , соляна кислота - 100 мл , сірчана кислота - 10 мл , вода дистильована - до 1000 мл) [13].

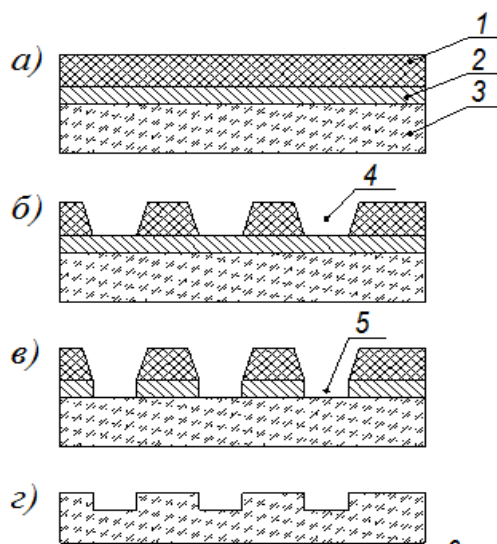


Рис. 1. Схема процесу отримання мікрорельєфних структур на поверхні сапфірових підкладок 1 – шар фоторезисту; 2 – шар з хрому; 3 – підкладка; 4 – вікна у фоторезисті; 5 – вікна у хромі.

Для формування мікрорельєфної структури у сапфіровій підкладці використовувалось здійснювалось плазмохімічне травлення. Схема установки йонно-променевого травлення представлена на рис. 2.

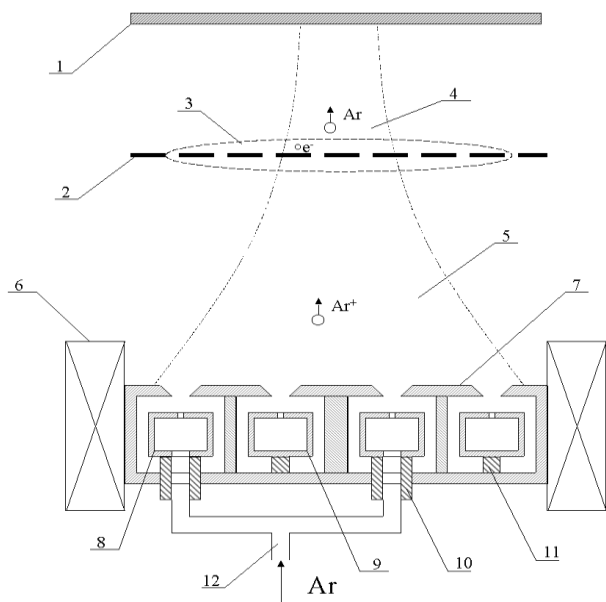


Рис. 2. Схема установки йонно-променевого травлення сапфірових підкладок: 1 – підкладка; 2 – емітер електронів (вольфрамовий волосок); 3 – електронна хмарка; 4 – нейтралізований йонний промінь; 5 – йонний промінь; 6 – електромагнітна лінза; 7 – заземлений анод; 8 – зовнішнє кільце газового джерела, що знаходиться під напругою; 9 – внутрішнє кільце газового джерела, що знаходиться під напругою; 10 – ізолятор з газоводом; 11 – ізолятор; 12 – ввід газу.

Використана технологія [14] відрізняється від відомої технології формування мікрорельєфних структур у сапфірових підкладках [4] тим, що

травлення здійснювалось з використанням розряду постійного струму.

II. Експериментальні дослідження з створення мікрорельєфних структур на сапфірових підкладках

Формування зображення у шарі позитивного фоторезисту здійснювалось методом прямого лазерного запису з наступним селективним хімічним травленням у лужному розчині, контроль записаних мікрорельєфних структур здійснювався за допомогою аналізу інтенсивності дифрагованого променя. На рис. 3 наведено зображення отримане методом прямого лазерного запису на шарі позитивного фоторезисту.

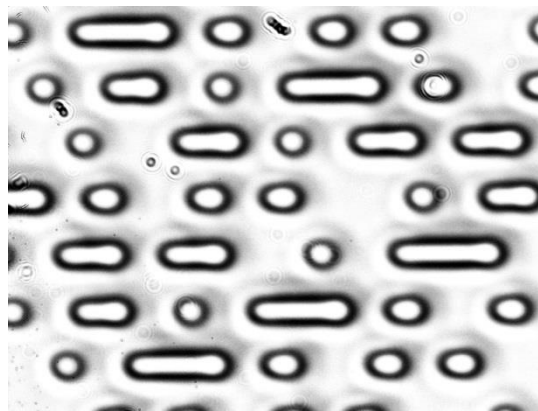


Рис. 3. Зображення поверхні дисків після прямого лазерного запису субмікронних структур на шарі фоторезисту та селективного хімічного травлення фоторезисту.

Відхилення довжини заглиблень, сформованих в процесі прямого лазерного запису і селективного хімічного травлення, від заданих не перевищує 40-50 нм, а ширини заглиблень – 100нм. Однією з основних проблем отримання мікрорельєфних структур на поверхні сапфірових підкладок є наявність залишкового шару позитивного фоторезисту в пітах утворених після запису і селективного хімічного травлення шару фоторезисту селективним лужним травником. Як показали проведені нами експерименти на отримання мікрорельєфних структур заданої глибини, сильний вплив мають залишки фоторезиста в мікроотворах (питах), через які відбувається травлення шару хрому. Збільшення часу селективного травлення шару хрому на зразках із залишками фоторезисту у мікроотворах не дозволяє отримати заглиблення необхідної однакової глибини. Однорідному травленню хрому сприяє проведення травлення в ультразвуковому полі [15]. Використання травлення з ультразвуковим асистуванням вимагає використання підкладок з мінімальними механічними напруженнями. Наявність мікро тріщин та значних механічних напружень призводить до руйнування підкладки у процесі ультразвукової обробки. На рис.4 наведено зображення поверхні сапфірової підкладки після селективного травлення шару хрому крізь вікна у шарі фоторезисту із залишками фоторезисту у

мікроотворах.

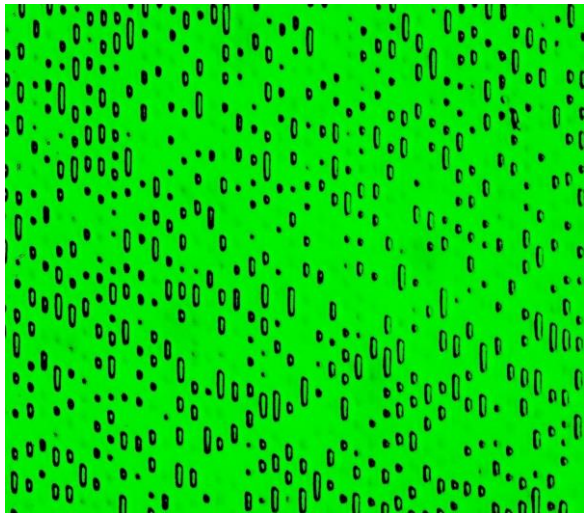


Рис.4. Зображення поверхні сапфірової підкладки після селективного травлення шару хрому крізь вікна у шарі фоторезисту із залишками фоторезисту у мікроотворах.

Вплив неповного вилучення фоторезисту є причиною до спотворення мікро рельєфної структури та формування мікроотворів зі ступінчастою формою та різною глибиною. Неповне вилучення фоторезисту в мікро отворах пов'язане з недостатньою експозицією зразків та локальною зміною властивостей шару фоторезисту після експонування. Виникнення залишкового шару позитивного фоторезисту спостерігався при лазерному запису кільцевих хромових шаблонів. Виникнення залишкового шару позитивного фоторезисту пов'язане з тим, що в силу відносно високої прозорості шару фоторезисту значна частка енергії записуючого лазерного пучка поглинається плівкою хрому під фоторезистом, що призводить до її нагрівання, що знижує чутливість фоторезисту. Це призводить до того, що поблизу границі хром-фоторезист плівка фоторезисту може виявитися недостатньо експонована. В результаті на дні мікроелементів утворюється тонкий залишковий шар кислотостійкого позитивного фоторезисту, який перешкоджає травленню хрому кислотним травником. Вплив залишкового шару фоторезисту на дні мікроелементів на процес травлення шару хрому може бути практично повністю усунуто шляхом оптимізації концентрації травника. Експерименти показали, що для селективного травлення елементів записаних на плівці фоторезисту товщиною 0,5 мкм ,нанесених на плівку хрому, оптимальна концентрація КОН повинна становити 1% [16]. Для уникнення утворення залишкового шару фоторезисту на дні мікроелементів нами також була збільшена концентрація КОН до 1%. Це дозволило проводити більш однорідне травлення хрому крізь вікна у позитивному фоторезисті. Подальше селективне хімічне травлення шару хрому дозволило отримати двошарову маску крізь яку здійснюється травлення сапфірової підкладки (рис.5).



Рис. 5. Зображення поверхні дисків після хімічного травлення шару хрому (зображення двошарової маски на поверхні сапфірової підкладки).

Вилучення електричного заряду з поверхні сапфірової підкладки під час йонно-променевого травлення здійснювалось за допомогою заземлення металевого шару захисної маски з використанням електропровідної пасти. Компенсація електричного заряду на поверхні сапфірової підкладки дозволяла формувати здійснювати йонно-променеве травлення крізь двошарову захисну маску, товщина якої становила 160 нм шару позитивного фоторезисту Shipley 1813 і 30 нм шару хрому рельєфні структури глибиною 120-200нм. Йонно-променеве травлення сапфірової підкладки крізь двошарову захисну маску здійснювалось в таких режимах: остаточний тиск у вакуумній камері - $2 \cdot 10^{-2}$ Па, робочий тиск фреону (CF_4) - $4 \cdot 10^{-2}$ Па, час травлення - 12,5 хвилин, струм променя іонів - 1,0 А, прискорююча напруга - 2,2 кВ, струм лінзи - 76 мА, кутова швидкість каруселі з підкладками - 20 об/хв. На рис.6 наведено зображення сапфірової підкладки після йонно-променевого травлення крізь двошарову маску.



Рис.6. Оптичне зображення поверхні сапфірової підкладки після йонно-променевого травлення крізь двошарову маску - шар позитивного фоторезисту та шар хрому (отримано на мікроскопі NEOPHOT 2).

Наведені на рис.7 AFM зображення з поверхні сапфірової підкладки після плазмохімічного травлення показують що глибина мікрорельєфної структури становить до 160 нм.

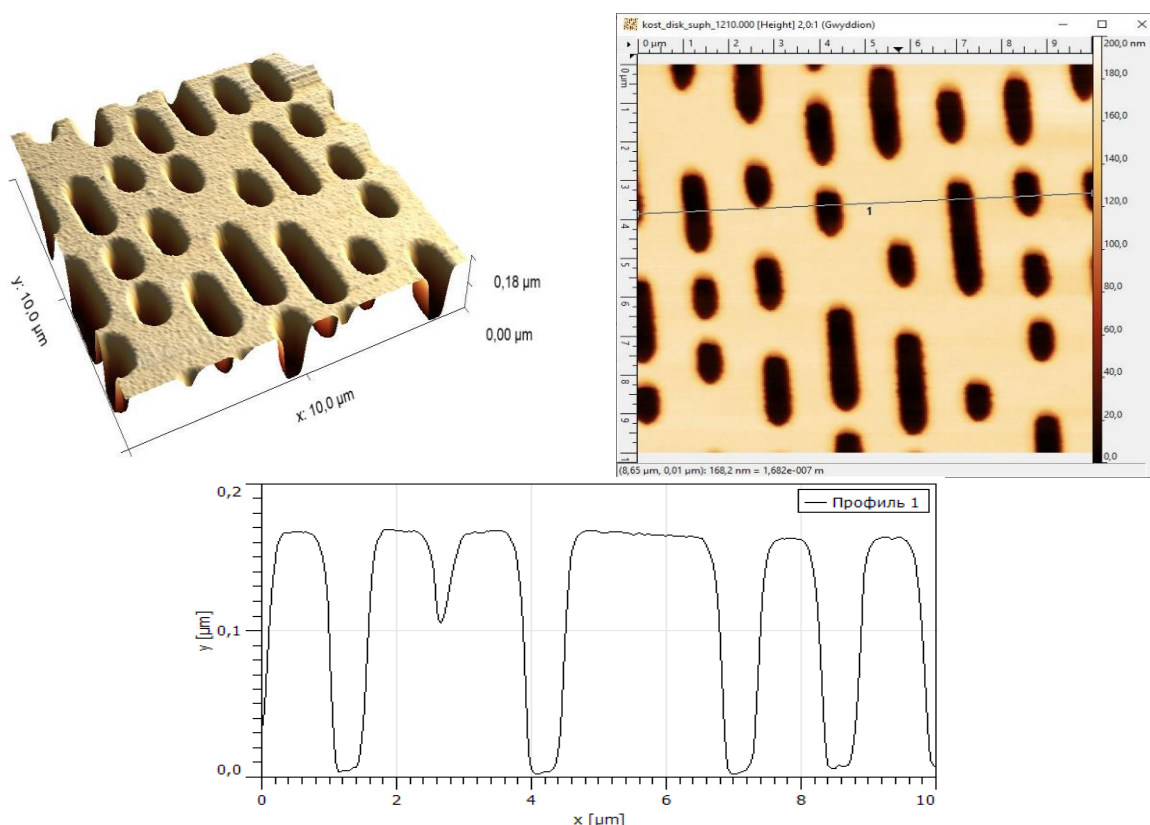


Рис.7. AFM зображення сапфірового диску після йонно-променевого.

Після завершення процесу йонно-променевого травлення двошарова маска зберіглася на поверхні сапфірової підкладки, що дозволяло отримати мікрорельєфні структури більшої глибини.

Висновки

1. Формування субмікронних рельєфних структур на поверхні сапфірових підкладок представляє актуальне завдання, для вирішення якого пропонується значна кількість технологій. У більшості запропонованих технологіях пропонується використання багатошарових захисних масок.

2. Однією з основних проблем під час створення регулярного мікрорельєфу на поверхні сапфірових підкладок полягає у отриманні захисної маски, крізь яку здійснюється подальше травлення сапфірової підкладки. Відхилення від заданої форми отворів у захисній масці відповідно передаються на мікрорельєфну структуру сапфірової підкладки.

3. Найбільш перспективним і технологічним методом створення регулярного мікрорельєфу на поверхні сапфірових підкладок є йонно-променеве травлення сапфірових підкладок крізь вікна у багатошарових захисних масках.

4. Альтернативним варіантом мікропрофілювання сапфірових підкладок є технологія формування мікрорельєфу в додатковому шарі нанесеному на поверхню сапфірової підкладки. Ця технологія може розглядатися як перспективна для створення носіїв інформації довгострокового зберігання даних.

Подяки

Автори висловлюють глибоку подяку співробітникам Інституту проблем реєстрації інформації НАН України за допомогу у проведенні експериментів з виготовлення сапфірових підкладок з мікрорельєфною структурою та співробітникам Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова за проведення досліджень мікрорельєфних структур на атомно-силовому мікроскопі та плідне обговорення результатів досліджень.

Петров В.В. – доктор технічних наук, директор Інституту проблем реєстрації інформації НАН України;

Крючин А.А. – доктор технічних наук, заст. директора Інституту проблем реєстрації інформації НАН України;

Горбов І.В. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Інституту проблем реєстрації інформації НАН України;

Панкратова А.В. – науковий співробітник Інституту проблем реєстрації інформації НАН України;

Манько Д.Ю. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Інституту проблем реєстрації інформації НАН України;

Бородин Ю.О. – науковий співробітник Інституту проблем реєстрації інформації НАН України;

Шиховець О.В. – науковий співробітник Інституту проблем реєстрації інформації НАН України.

- [1] S.Watanabe, N. Yamada, M. Nagashima, Y. Ueki, C. Sasaki, Y. Yamada, H. Kudo, *Internal quantum efficiency of highly-efficient InxGa1-xN-based near-ultraviolet light-emitting diodes*, Applied Physics Letters, 83(24), 4906 (2003); <https://doi.org/10.1063/1.1633672>.
- [2] H.Gao, F. Yan, Y. Zhang, J. Li, Y. Zeng., G. Wang, *Enhancement of the light output power of InGaN/GaN light-emitting diodes grown on pyramidal patterned sapphire substrates in the micro- and nanoscale*, Journal of Applied Physics, 103, 014314 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2830981>.
- [3] S.-H.Chao, L.-H. Yeh, R. T.Wu, K.Kawagishi, S.-C. Hsu, *Novel patterned sapphire substrates for enhancing the efficiency of GaN-based light-emitting diodes*, RSC Advances, 10(28), 16284 (2020); <https://doi.org/10.1039/d0ra01900c>.
- [4] A.V. Volkov, O.G. Istinova, N.L. Kazanskiy, G.F. Kostyuk, *Research and development of technology of DOE microrelief formation on sapphire substrates*, Computer Optics, 24, 70 (2002);
- [5] N. R. Gottumukkala, M.C. Gupta, *Laser processing of sapphire and fabrication of diffractive optical elements*, Applied Optics, 9(61), 2391 (2022); <https://doi.org/10.1364/AO.452810>.
- [6] D.Smith, S.H. Ng, M.Han, *Imaging with diffractive axicons rapidly milled on sapphire by femtosecond laser ablation*, Appl. Phys. B, 127, 154 (2021); <https://doi.org/10.1007/s00340-021-07701-x>.
- [7] V.V. Petrov, Zichun Le., A.A. Kryuchyn, S.M.Shanoylo, M.Fu, Ie.V. Beliak, D.Yu.Manko, A.S. Lapchuk, E.M. Morozov, *Long-term storage of digital information* (2018); <https://doi.org/10.15407/Akademperiodyka.360.148ISBN:9789663603605>.
- [8] V.V.Petrov, V.P.Semynozhenko, V.M.Puzikov, A.A. Kryuchyn, A.S.Lapchuk, Ye.M.Morozov, Y.O.Borodin, O.V.Shyhovets, S.M.Shanoylo, *Method of aberration compensation in sapphire optical discs for the long term data storage*, Functional Materials, 1(21), 105 (2014); <http://dx.doi.org/10.15407/fm21.01.105>.
- [9] C.-M. Chang, M.-H. Shiao, D. Chiang, C.-T. Yang, M.-J. Huang, C.-T. Cheng, W.-J. Hsueh, *Submicron Patterns on Sapphire Substrate Produced by Dual Layer Photoresist*, Complimentary Lithography Applied Mechanics and Materials V. 284-287, 334 (2013); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.284-287.334>.
- [10] E.G..Shustin, N.V. Isaev, I.L. Klykov, & V. V. Peskov, *Control of the energy of ion flow affecting electrically insulated surface in plasma processing reactor based on a beam plasma discharge*. Vacuum, 85(6), 711 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.11.004>.
- [11] V.A. Babaev, A.E. Muslimov, A.V. Butashin, *Atomic force microscopy in the study of the roughness of a supersmooth crystalline surface and the development of technology for sapphire substrates with a regular microrelief*, Bulletin of the Social and Pedagogical Institute, 1(6). (2013), [in russian].
- [12] I. V. Gorbov, D. Yu. Manko, A. A. Kryuchyn, Zichun Le, Minglei Fu, and A. V. Pankratova, *Optical Disc for Long-Term Data Storage Based on Chromium Film*, Металлофізика и новейшие технологии. 2(38). 267 (2016); <http://dx.doi.org/10.15407/mfint.38.02.0267>. [in russian]
- [13] N. Khamnualthong, & Siangchaew, Krisda & P. Limsuwan, *Study of Chromium Hard Mask Formation and Wall Angle Control for Deep Etching Application*, Procedia Engineering. 32. 922 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.033>.
- [14] I.V. Gorbov, V.V. Petrov, A.A. Kryuchyn, *Using ion beams for creation of nanostructures on the surface of high-stable materials*, Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics, 1(10), 27 (2007); <http://dx.doi.org/10.15407/spqeo10.01.027>.
- [15] K.R. Williams, K. Gupta, M. Wasilik, *Etch Rates for Micromachining Processing—Part II*, Journal of Microelectromechanical systems, 6(12), 761 (2003); <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2003.820936>.
- [16] V. Korolkov, A. Malyshev, A. Nikitin, V. Poleshchuk, A. Kharissov, A.Cherkashin, W. Chuck, *Application of gray-scale LDW-glass masks for fabrication of high-efficiency DOEs*, Proc SPIE, 3633. (1999); <https://doi.org/10.1117/12.349316>.

V.V. Petrov, A.A. Kryuchyn, I.V. Gorbov, A.V. Pankratova, D.Yu. Manko,
Yu.O. Borodin, O.V. Shikhovets

Formation of submicron relief structures on the surface of sapphire substrates

Institute for Information Recording of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, kryuchyn@gmail.com

An analysis of technologies that allow creating microrelief structures on the surface of sapphire substrates has been carried out. It is shown that the most effective method of forming relief structures with submicron dimensions is ion beam etching through a protective mask formed by photolithography. The main problems in creating a microrelief on the surface of sapphire substrates are the removal of static electric charge in the process of ion beam etching of the substrates, as well as obtaining a protective mask with windows of specified sizes, through which etching of the sapphire substrate is performed.

Keywords: sapphire substrates, selective etching, microrelief structures, protective mask, direct laser recording.