

Подсекция 3: Компьютерная оптика и нанофотоника

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР НА ПЛЕНКАХ МОЛИБДЕНА ПО ТЕХНОЛОГИИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

С.Д. Полетаев^{1,2}

¹Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет),

²Институт систем обработки изображений РАН

Рассматриваются технологические основы формирования микро- и наноструктур в тонких пленках молибдена методом локальной лазерной абляции. На пленках молибдена с толщинами 17-45 нм, нанесенных на диэлектрическое основание, были получены круговые решетки щелей с размерами 0,2-0,3 мкм, что приблизительно в 3-4 раза меньше диаметра воздействующего фокального пятна ($d=0,8$ мкм). Обнаружено, что испарение пленок происходит при существенно меньших значениях плотности мощности лазерного излучения, чем следует из расчетов. С целью объяснить несоответствия между практическими и теоретическими данными представлено модельное описание термоокислительной деструкции пленок. Для проверки модельного описания приводятся результаты исследований оптических свойств пленок, их химического и элементного состава. Феномен сокращения размера зоны абляции объяснен с применением численного моделирования данного процесса.

Введение

В настоящее время селективная абляция металлических пленок лазерным излучением широко используется в таких областях, как полупроводниковое производство, фотоэлектрические устройства, дифракционные решетки и другие высокотехнологичные приложения [1-6]. Одним из направлений в этой области исследований является повышение степени интеграции структурных элементов. Характерная разрешающая способность таких структур, как правило, не превышает 500 nm^{-1} , что связано с дифракционными ограничениями оптических систем, фокусирующих лазерное излучение. Это создает препятствие на пути создания структур с субмикронным разрешением. Преодолеть этот барьер возможно за счет поиска и применения материалов с контрастными характеристиками, позволяющими избирательно использовать максимум нормального распределения интенсивности излучения в фокальном пятне. В этом отношении могут быть перспективны тонкие пленки молибдена, которые применяются в фотоэлектрических и полупроводниковых устройствах [5, 6].

В настоящей работе рассматриваются физико-технологические основы формирования микро- и наноструктур в тонких пленках молибдена, нанесенных на диэлектрическое основание, методом лазерной абляции.

Подготовка образцов

Основанием для нанесения пленок молибдена служили оптически гладкие стеклянные подложки (шероховатость $r_{ms}=0,001 \text{ }\mu\text{m}$) размером $50 \times 50 \text{ mm}$, толщиной 3 mm. Спектральное пропускание подложки в диапазоне 400–700 nm было близко к равномерному и составляло $90 \pm 1\%$. Пленки молибдена с толщинами 17-45 nm наносились магнетронным способом на установке “Caroline D-12A” при следующих условиях: мощность магнетрона – 700 W, температура подложек – 200°C , давление аргона – 0,2 Pa. Время напыления определяло конечную толщину пленок и находилось в пределах от 2 до 8 min.

Для исследований в пленках формировались структуры на станции лазерной записи CLWS-200 ($P=100 \text{ mW}$; $\lambda=488 \text{ nm}$, диаметр фокального пятна $d=0.8 \text{ }\mu\text{m}$) в режиме непрерывного кругового сканирования. Структура записи – концентрические кольца с шагом $3 \text{ }\mu\text{m}$ и внешним радиусом 3 mm ; величина мощности для каждого кольца уменьшалась от 100% в точке наибольшего радиуса до 0 в центре с шагом 0.5%. Скорость вращения образца – 10 s^{-1} . Указанные параметры процесса соответствовали максимальной плотности мощности лазерного излучения $E_{\text{max}} = 20 \text{ MW/cm}^2$.

Для спектродетрических исследований, пленки подвергались сплошной модификации поверхности в стационарном режиме путем нагрева и выдержки подложек в муфельной печи при температуре 600°C , что соответствует интенсивному окислению и сублимации молибдена. Время выдержки образцов составляло 1,5, 3,5, 7,5 и 15 min. С целью измерения высоты микрорельефа часть образцов перед выдержкой в печи структурировалась литографическим способом. Важно отметить, что данные эксперименты проводились при температуре существенно меньшей температуры интенсивного кипения оксида молибдена. Их цель заключалась в демонстрации принципиальной возможности механизма образования углубления в пленке путем окисления и испарения оксида.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведено изображение микроструктур, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) для пленок толщиной 17 nm . На снимке видны четкие щели шириной $220\text{-}250 \text{ nm}$. По сравнению с пленками толщиной 40 nm (на рисунке не приводится) образование продуктов разрушения не характерно. Это можно объяснить тем, что энергии лазерного излучения хватает для быстрого и полного испарения материала в точке воздействия. Начало сквозной абляции соответствовало значению интенсивности лазерного излучения около 5 MW/cm^2 .

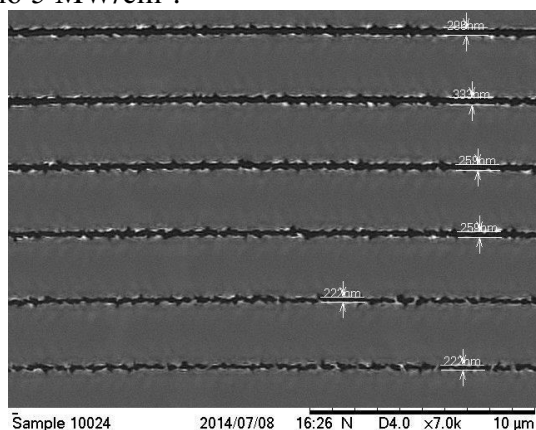


Рисунок 1 - СЭМ снимок решеток на пленках толщиной 17 nm

Критическая плотность мощности перехода к интенсивному испарению определялась по формуле [7]:

$$E = \frac{\rho L_b}{A} \sqrt{\frac{a}{\tau}}, \quad (1)$$

где ρ - плотность материала, L_b - удельная теплота испарения, a - температуропроводность, τ – время воздействия лазерного излучения.

Расчет показал, что для начала интенсивного испарения пленки необходимое значение E составляет по меньшей мере 30 MW/cm^2 , что, приблизительно, в 6 раз превосходит экспериментальное значение. Данный результат противоречит тепловой модели разрушения, типичной для данного случая взаимодействия лазерного излучения с веществом [8].

Полученный результат можно объяснить, если предположить, что формирование канала происходит опосредованно, путем предварительного образования оксидной фазы.

Под действием лазерного луча молибден нагревается и при достижении 400°C начинает взаимодействовать с кислородом с образованием шестивалентного оксида MoO₃. Известно, что оксид молибдена обладает высокой летучестью, и начинает интенсивно возгоняться при 600°C полностью испаряясь при достижении температуры кипения 1155°C. Т.е. при лазерной абляции пленок молибдена имеет место термоокислительная деструкция. Механизм термоокислительной деструкции в сочетании с низкой теплоемкостью легко объясняет образование канала в центральной области воздействия. На периферийных участках лазерного пятна также происходят процессы окисления, вместе с тем энергии излучения там недостаточно для интенсивной абляции оксида. В результате изменяется химический состав маскирующего слоя. Кроме того, начальное образование оксидной пленки обычно приводит к увеличению поглощательной способности, что является дополнительным фактором, увеличивающим скорость окисления и абляции вещества.

Для определения адекватности вышеприведенных рассуждений был исследован химический состав образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС). Образцы, подготовленные путем выдержки в печи при температуре 600°C показали спектр аналогичный спектру, приведенному в [9].

В таблице 1 приведены результаты рентгеноспектрального анализа элементного состава поверхности образца до и после лазерного воздействия. Видно, что после обработки количество кислорода возрастает в 1,5 раза, и, несмотря на то, что данный вид анализа не представляет данных о доле кислорода в связанном состоянии, сам по себе этот факт в сочетании с небольшим уменьшением содержания молибдена может свидетельствовать об образовании оксидной фазы в области термического воздействия. Увеличение концентрации кислорода также нельзя объяснить увеличением площади поверхности подложки после абляции, поскольку это приводило бы к одновременному увеличению концентрации кремния. Однако здесь наблюдается сокращение концентрации кремния с 37,63 до 30,73 %, а также небольшое снижение концентрации других элементов, входящих в состав материала подложки. Отсутствие нитридных соединений делает представленный механизм деструкции достаточно завершенным, не требующим учета влияния дополнительных химических агентов.

Таблица 1. Концентрация элементов до и после лазерного воздействия

Элемент	Серия	Концентрация элементов	
		до (норм), (%)	после (норм), (%)
Кремний	К - серия	37,63	30,73
Кислород	К - серия	26,82	40,15
Молибден	L - серия	17,08	13,51
Натрий	К - серия	7,92	7,18
Кальций	К - серия	7,39	5,80
Магний	К - серия	1,98	1,73
Хром	К - серия	1,17	0,91

Оптическое поглощение образцов исследовалось спектрофотометрическим методом. Сначала измерялись коэффициенты пропускания и отражения, а коэффициент поглощения A определялся по формуле: $A=1-R-T$, где R, T – отражение и пропускание, соответственно. На рисунке 3 приведено вычисленное поглощение для образца с исходной толщиной пленки молибдена 35 nm, подвергнутого отжигу в печи. В целом из полученных данных следует, что увеличение времени отжига приводит к существенному (кратному) повышению оптического поглощения образца.

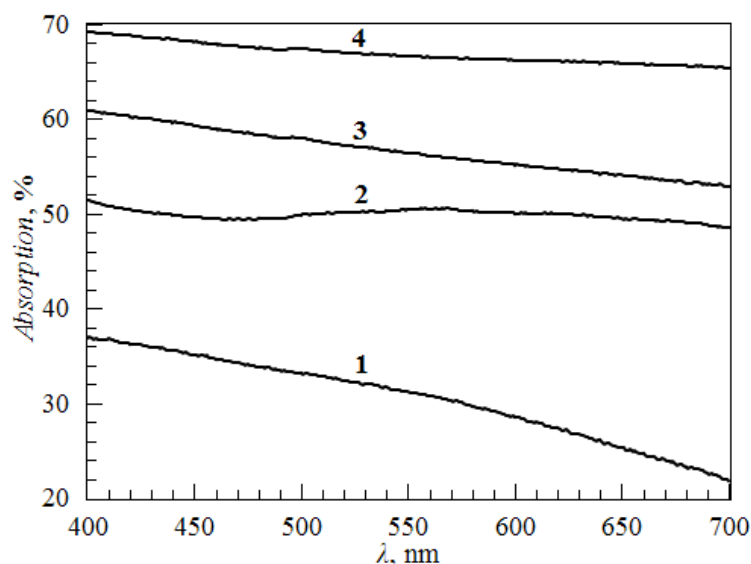


Рисунок. 3 - Вычисленное поглощение образца с исходной толщиной пленки молибдена 35 нм (а) при различном времени отжига: 1 – 0 мин, 2 – 1,5 мин, 3 – 3,5 мин, 4 – 15 мин

Кратный рост коэффициента поглощения по мере окисления позволил выдвинуть гипотезу, объясняющую трехкратное сокращение размера зоны абляции. Согласно ей окисление приводит к избирательному снижению термического сопротивления пленки в вертикальном направлении, в результате чего процесс распространения теплового потока приобретает анизотропный характер. Это приводит к концентрации потока излучения в области существенно меньшей размера фокального пятна. Отметим, что латеральный характер распространения теплового потока обусловлен нормальным распределением интенсивности излучения и начинает наблюдаться на расстояниях от центра порядка толщины пленки. Для проверки данной гипотезы было проведено численное моделирование в программной среде COMSOL Multiphysics [10].

Результаты моделирования показали, что до момента окисления соотношение скоростей распространения теплового потока в вертикальном и горизонтальном направлении находится в пределах 1,4 - 1,6 на всем радиусе r фокального пятна, то есть тепловой поток распространяется практически изотропно. В момент окисления пленки наблюдается резкое сужение характеристики интенсивности излучения. При этом скорость вертикального распространения теплового поля резко возрастает и превосходит латеральную на 2 порядка уже на расстоянии $0.25r$.

Заключение

В работе были рассмотрены технологические основы формирования микро- и наноструктур в тонких пленках молибдена методом лазерной абляции. Было обнаружено два эффекта. Первый из них заключался в том, что испарение пленок происходит при существенно меньших значениях плотности мощности лазерного излучения, чем следует из расчетов. Для его объяснения было разработано модельное описание термоокислительной деструкции пленок, которое подтвердилось результатами исследований оптических свойств пленок, их химического и элементного состава.

Второй эффект заключался в трехкратном сокращении размера зоны абляции по сравнению с размером фокального пятна. Численное моделирование процесса показало, что данный эффект объясняется избирательным снижением термического сопротивления пленки в вертикальном направлении в момент окисления, в результате чего процесс распространения теплового потока приобретает анизотропный характер.

Полученные результаты открывают возможность для дальнейшего развития метода лазерной абляции для изготовления тонкопленочных наноструктур.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 13-07-97005p_поволжье_a, № 14-07-00177a).

Литература

1. Haight R., Wagner A., Longo P., Lim D. Femtosecond laser ablation and deposition of metal films on transparent substrates with applications in photomask repair // Proc. SPIE. 2005. Vol. 5714. P. 24-36.
2. Zhao Q.Z., Qiu J.R., Jiang X.W., Dai E.W., Zhou C.H., Zhu C.S. Direct writing computer-generated holograms on metal film by an infrared femtosecond laser // Opt. Express. 2005. Vol. 13. P. 2089-2092.
3. Волков А.В., Казанский Н.Л., Рыбаков О.Е. Исследование технологии плазменного травления для получения многоуровневых дифракционных оптических элементов // Компьютерная оптика. 1998, № 18. С. 130-133.
4. Волков А.В., Казанский Н.Л., Рыбаков О.Е. Разработка технологии получения дифракционного оптического элемента с субмикронными размерами рельефа в кремниевой пластине // Компьютерная оптика. 1998, № 18. С. 133-138.
- 5] Heise G., Englmaier M., Hellwig C., Kuznicki T., Sarrach S., Huber Heinz P. Laser ablation of thin molybdenum films on transparent substrates at low fluences // Appl. Phys. A: Materials Science & Processing. 2011. Vol. 102. P. 173-178.
6. Zoppel S., Huber H., Reider G. A. Selective ablation of thin Mo and TCO films with femtosecond laser pulses for structuring thin film solar cells // Appl. Phys. 2007. Vol. A 89. P. 161-163.
7. Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н. Лазерная сварка металлов. М.: Высшая школа, 1988. 207 с.
8. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 301-333.
9. Battaglia C., Yin X., Zheng M., Sharp Ian D., Chen T., McDonnell S., Azcatl A., Carraro C., Ma B., Maboudian R., Wallace R.M., Javey A. Hole Selective MoOx Contact for Silicon Solar Cells // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 967-971.
10. Егоров В.И. Применение ЭВМ для решения задач теплопроводности. Учебное пособие. СПб.: СПб ГУ ИТМО, 2006. 77 с.