

08

Термоокислительная деструкция пленок молибдена при лазерной абляции

© А.В. Волков,^{1,2} Н.Л. Казанский,^{1,2} О.Ю. Моисеев,¹ С.Д. Полетаев^{1,2}

¹ Институт систем обработки изображений РАН,
443001 Самара, Россия

² Самарский государственный аэрокосмический университет им. акад. С.П. Королева (Национальный исследовательский университет),
443086 Самара, Россия
e-mail: sergpolet@gmail.com

(Поступило в Редакцию 30 апреля 2014 г.)

Обсуждены проблемы лазерной абляции пленок молибдена, имеющие место при формировании топологического рисунка контактных масок. Описан механизм термоокислительной деструкции тонких пленок молибдена при воздействии лазерного излучения с повышенной плотностью мощности. Представлены результаты теоретических выкладок в сопоставлении с практическими данными о химическом составе оксида молибдена, полученными методом комбинационного рассеяния.

Введение

Термохимическая лазерная запись [1] контактных масок играет определяющую роль для широкого ряда методов формирования микрорельефа дифракционных оптических элементов (ДОЭ) [2]. В настоящее время для формирования микрорельефа широко используются металлизированные маски на основе тонких пленок металлов [1,3], в которых происходит термохимическое преобразование поверхностного слоя рабочего материала при воздействии сфокусированного лазерного излучения. Под лазерной абляцией подразумевается процесс нелинейного разрушения твердого вещества, аналогичный испарению или сублимации, обычно осложненный наличием конденсированной фазы в продуктах разрушения. В [1,3] в качестве исходного материала при изготовлении контактных масок широко используется хром. Для преодоления низкой разрешающей способности в настоящее время вместо хрома предлагаются различные альтернативные материалы, такие как кремний [4], фосфид индия [5] и оксиды различных металлов [6–8].

Определенный интерес вызывают результаты лазерной абляции пленок молибдена, представленные в работе [9]. При непосредственном воздействии пикосекундного лазерного излучения с длиной волны $1064\ \mu\text{m}$ на молибденовые пленки толщиной $400\ \text{nm}$ определены три области. Центральная область, в которой плотность мощности максимальна, соответствует максимальной абляции молибдена. Средняя область с большим радиусом соответствует менее интенсивной абляции и периферийный участок, ограничивающий эту область, на котором наблюдалась частичная абляция пленок с выбросом материала по краям канала.

Возможность применения лазерной абляции пленок молибдена при формировании топологических структур с минимальным размером элемента $0.25\text{--}0.35\ \mu\text{m}$ на системе круговой лазерной записи CLWS-200 [10] (разработка ИАЭ СО РАН, Новосибирск) представлена

в [11]. В работе рассмотрены три основных механизма воздействия лазерного луча на тонкие пленки молибдена. Первый из них связан с резким повышением селективности травления молибденовых пленок в плазме, в котором под действием лазерного излучения изменяется химический состав поверхности пленки, что качественно изменяет ее поведение в плазме. Очевидно, что химическая стойкость маски будет определяться как свойствами, так и толщиной измененного слоя, толщина которого, в свою очередь, зависит от толщины исходной металлической пленки и параметров процесса лазерной записи. Вторым является процесс испарения (возгонки) пленки молибдена, что приводит к формированию канала в данной области. И наконец, образованием зоны термического воздействия вокруг канала, ограниченного частичным выбросом металла. Совокупность всех физико-химических факторов, происходящих на поверхности металлической пленки под действием лазерного излучения, определяет процесс деструкции и представляет интерес при формировании топологического рисунка контактных масок.

Целью настоящей работы является выявление особенности механизма процесса деструкции пленки молибдена при воздействии непрерывного лазерного излучения с повышенной плотностью мощности.

1. Параметры лазерной абляции в пленках молибдена

Оценка параметров воздействия лазерного излучения с повышенной плотностью мощности на тонкие металлические пленки сопровождается такими явлениями, как плавление, кипение, окисление и выброс расплавленного материала в зоне формирования реза (канала), что требует предварительной оценки параметров лазерной абляции. Важным фактором, определяющим как характер протекания процесса удаления материала, так и

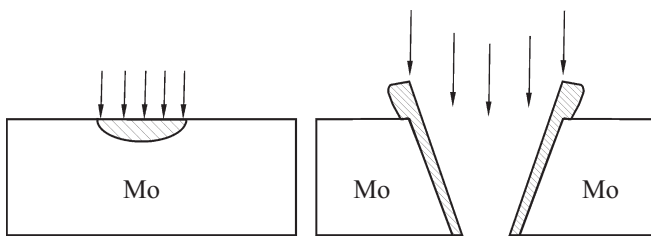


Рис. 1. Механизм прожига пленки молибдена под действием лазерного излучения. Слева — плавление металла на начальном этапе, справа — испарение и частичный выброс расплавленного металла с образованием канала.

размерные характеристики резов, является плотность мощности в зоне воздействия лазерного излучения на материал. Для непрерывного излучения критическая плотность потока мощности, требуемая для достижения температуры испарения материала, определяется соотношением [3]

$$E_1 = \frac{T_{\text{лб}} \lambda_m}{A r_0}, \quad (1)$$

где A — коэффициент поглощения, r_0 — радиус поперечного сечения луча в фокальной плоскости, λ_m — коэффициент теплопроводности.

Температура кипения молибдена $T_b = 4885 \text{ К}$.

Энергетическим условием начала интенсивного испарения металла является превышение значения E_3 над некоторой величиной E_2 . Однако, учитывая непрерывность воздействия, это превышение должно быть таково, чтобы испарение носило взрывной характер. При этих значениях процесс протекает с образованием узкой глубокой лунки и выбросом части расплавленного металла (рис. 1).

За основу оценки критической плотности мощности E_2 перехода к интенсивному испарению можно брать характерное время энергонакопления τ , приводящее к взрывному вскипанию некоторого объема материала. Определить время энергонакопления сложно, поскольку это требует рассмотрения динамики всего процесса с учетом испарения. Приблизительно это время можно определить с помощью простейшей теплофизической оценки по формуле [12]

$$\tau = \frac{x^2}{4a}, \quad (2)$$

где x — характерный размер зоны, охваченной вскипанием, a — коэффициент температуропроводности.

Определение размера зоны вскипания выбирают обычно равным диаметру сфокусированного луча или некоторой его доле.

Выражение для E_2 имеет вид [12]

$$E_2 = \frac{\rho L_b \sqrt{a}}{A \tau}, \quad (3)$$

где ρ — плотность материала, L_b — удельная теплота испарения.

Поглощение света в металлических слоях происходит при максимальной температуре [13]

$$T(r) = T(0) \exp\left(-\frac{x^2}{2r_0^2}\right) I_0\left(\frac{r^2}{2r_0^2}\right), \quad (4)$$

$$T(0) = \frac{C_p^0 P}{2k r_0 \sqrt{\pi}}, \quad (5)$$

где $T(0)$ — температура поверхности на оси пучка, r_0 — эффективный радиус пучка ($1/e$ уровня интенсивности), I_0 — модифицированная функция Бесселя нулевого порядка [14], C_p^0 — теплоемкость слоя, P — мощность лазера, k — волновое число.

С целью определения граничного условия образования оксида величина $T(r)$ рассчитывается на краю лазерного пятна, т.е. в точке $r = 400 \text{ нм}$, определяемой параметрами станции лазерной записи CLWS-200.

Поскольку облучение происходит на воздухе, то повышение температуры приведет не только к испарению, но и к окислению металлического слоя. Процесс окисления начинается с адсорбции, а затем хемосорбции кислорода из воздуха, приводящей к сближению атомов кислорода и металла настолько, что оказывается возможным переход валентных электронов от металла к кислороду. В предположении параболического закона роста толщина слоя оксида увеличивается в зависимости от времени следующим образом [13]:

$$h(r, t) = \sqrt{2t w_0 \exp\left(-\frac{Q}{T(r)}\right)}, \quad (6)$$

где w_0 , Q — параболическая константа скорости роста и температура активации окисления молибдена.

Если слой достаточно тонкий, то боковое расширение нагретой зоны определяется только теплофизическими свойствами подложки. Если использовать подложки с низкой теплопроводностью, а лазерные дозы, близкие к порогу полной абляции металлического слоя или его оксида, зоны термического воздействия за счет нелинейности реакции окисления могут быть существенно меньше, чем диаметр пучка. Профиль толщины оксидного слоя нормируется к максимальной толщине слоя металла [13]

$$h(\text{Me}_x\text{O}_y) = \left(\frac{\mu(\text{Me}_x\text{O}_y)}{\mu(\text{Me})} \frac{\rho(\text{Me})}{\rho(\text{Me}_x\text{O}_y)} \right) k(\text{Me}), \quad (7)$$

где μ и ρ — молярные массы и плотности соответствующих материалов, $h(\text{Me})$, $h(\text{Me}_x\text{O}_y)$ — толщины металла и его оксида.

Приведенные выше рассуждения довольно просты и позволяют в первом приближении описать процессы, происходящие при взаимодействии пленки молибдена с лазерным лучом. Здесь не учитываются поглощение в процессе окисления и температурная зависимость теплопроводности. При необходимости в рассмотрение могут быть включены новые процессы.

Исходные данные для оценки параметров воздействия лазерного излучения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Исходные данные для оценки параметров воздействия лазерного излучения

| № | Обозначение | Название | Численное значение |
|----|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1 | P | Мощность сквозного прожига пленки | 50 mW |
| 2 | λ | Длина волны лазера | 488 nm |
| 3 | r_0 | Эффективный радиус пятна | 400 nm |
| 4 | C_p^0 | Теплоемкость слоя | 0.272 kJ/kg · K |
| 5 | k | Волновое число | $1.28 \cdot 10^7$ 1/m |
| 6 | I_0 | Модифицированная функция Бесселя нулевого порядка в точке, равной эффективному радиусу лазерного пятна | 0.938 |
| 7 | v | Скорость вращения столика с подложкой | 10 1/s |
| 8 | R | Радиус записанного трека | 3 mm |
| 9 | $\rho(\text{Mo})$ | Плотность молибдена | 10.2 g/cm ³ |
| 10 | $\mu(\text{Mo})$ | Молярная масса молибдена | 96 g/mol |
| 11 | L_b | Удельная теплота испарения молибдена | 590 kJ/mol |
| 12 | a | Коэффициент температуропроводности | 0.55 cm ² /s |
| 13 | λ_m | Коэффициент теплопроводности | 1.41 W/cm · K |
| 14 | $\rho(\text{MoO}_3)$ | Плотность оксида молибдена | 4.7 g/cm ³ |
| 15 | $\mu(\text{MoO}_3)$ | Молярная масса оксида молибдена | 144 g/mol |
| 16 | A | Коэффициент поглощения | 0.26 |
| 17 | x | Характерный размер зоны, охваченной вскипанием | $6 \cdot 10^{-5}$ cm |

Таблица 2. Рассчитанные параметры лазерной абляции в пленках молибдена

| τ, s | $E_2, \text{W/cm}^2$ | $T(0), \text{K}$ | $T(r), \text{K}$ | $h(\text{MoO}_3), \text{nm}$ |
|---------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------------------|
| $1.6 \cdot 10^{-9}$ | $1.32 \cdot 10^8$ | 1328 | 755 | 130 |

Результаты расчета (табл. 2) позволяют сделать вывод о том, что для испарения пленки молибдена температуры недостаточно даже в центральной части лазерного пятна.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

2.1. Термоокислительная деструкция

Из ранее полученных результатов можно 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 [15]. Оксид начинает интенсивно возгоняться при 600 °C и при достижении температуры кипения 1155 °C полностью испаряется. То есть 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 (табл. 3). 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 приводит к увеличению поглощательной способности [16], что является дополнительным фактором, увеличивающим скорость окисления и абляции вещества. В случае с пленкой хрома (стандартный процесс лазерной записи) процесс окисления протекает с образованием преимущественно трехвалентного оксида Cr₂O₃. Сравнительный анализ ключевых физических величин оксидов (табл. 3) показывает, что в случае с хромом образование канала затруднительно, так как это требует больших энергетических затрат. Процесс взаимодействия лазерного луча с хромом протекает с образованием канала оксида, но без абляции.

Определение толщины образовавшегося оксида зависит от времени воздействия лазерного луча t . За t примем время, в течение которого лазерный луч переместится на величину, равную его собственному диаметру d (рис. 2).

При этом мы пренебрежем несущественной разницей в длине между перемещением и дуговой траекторией лазерного пятна. Если $t < \tau$, то расчет ведется по формуле (6), поскольку в этом случае толщина пленки

Таблица 3. Сравнительные характеристики оксидов хрома и молибдена

| Оксид | Температура плавления, T_m (°C) | Температура кипения, T_b (°C) | Молярная теплоемкость, C_p^0 (J/mol · K) |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|
| MoO ₃ | 801 | 1155 | 75.02 |
| Cr ₂ O ₃ | 2435 | 4000 | 119.00 |

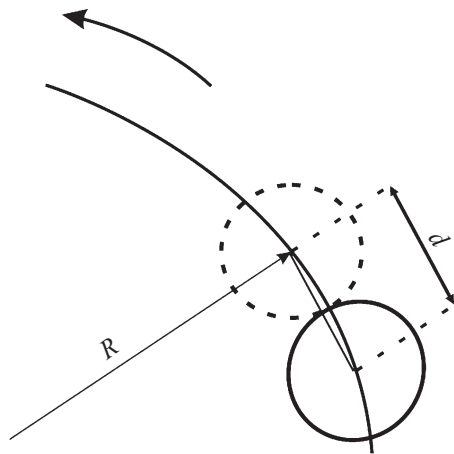


Рис. 2. Схематическое изображение движения лазерного пятна по круговому треку.

представляет собой функцию, зависящую от времени воздействия t . В противном случае окисление проходит на полную глубину, и толщина оксида будет равна максимально возможной, определяемой по формуле (7). В нашем случае, зная скорость вращения столика с образцом v и радиус записанного трека R , по простейшим соотношениям, известным из механики [17], найдем, что $t = 4.2 \cdot 10^{-6}$ s. Эта величина превышает рассчитанное время τ . Таким образом, за время воздействия лазерного луча окисление пленки пройдет на полную глубину, а толщина оксида составит 130 nm (табл. 2).

Определим минимальную теоретическую величину мощности, необходимой для изменения химического состава поверхности. Для этого, решая обратную задачу для $T(r) = 600$ K, $r = 400$ nm по формулам (4), (5), получим $P_{\min} = 38$ mW. Уменьшение мощности ниже 38 mW приведет к тому, что маска не будет проявлять защитных свойств в плазме. При этом прожиг пленки постепенно прекращается, и абляция в данном случае происходит не на полную толщину пленки. Этот момент фиксирует начальный профиль участка образца [11].

2.2. Методика исследования химического состава пленок молибдена, подвергнутых лазерной абляции

Для определения адекватности вышеприведенных рассуждений был исследован химический состав образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Подложками для образцов служили стеклянные пластины для фотошаблонов. Комбинационное рассеяние света (КРС) веществом сопровождается заметным изменением частоты рассеиваемого света. Если источник испускает линейчатый спектр, то при КРС в спектре рассеянного излучения обнаруживаются дополнительные линии, число и расположение которых тесно связаны с молекулярным строением вещества. При КРС преобразование первичного светового потока сопровождается обычно переходом рассеивающих молекул на другие

колебательные и вращательные уровни, причем частоты новых линий в спектре рассеяния являются комбинациями частоты падающего света и частот колебательных и вращательных переходов молекул. Определенные частоты соответствуют различным типам связей в системе, а интенсивность линий определяется электрооптическими параметрами молекулы [18, 19].

Для получения экспериментального спектра образца использовалось излучение лазера $\lambda = 532$ nm с диаметром пятна в фокальной плоскости 2 μ m.

Для определения структуры оксида колебательные спектры образцов были промоделированы с помощью пакета прикладных программ HyperChem неэмпирическим и полуэмпирическим методом ZINDO/1 (является вариантом метода INDO — Intermediate Neglecting of Differential Overlap) [19]. Рассчитанные спектры сравнивались с экспериментальными и выбирался только тот метод расчета, который более всего совпадал с экспериментальным спектром.

Также следует отметить, что в литературе не были найдены спектры КРС для молекулы MoO_3 , которые можно было бы непосредственно сравнивать с нашими результатами, поэтому теоретические и экспериментальные спектры сравнивались со спектром иона MoO_4^{2-} , найденным в литературе [20], поскольку химический состав этого соединения наиболее близок к исследуемому.

На рис. 3 представлен экспериментальный спектр КРС для одного изготовленного образца. Частота ν_0 соответствует входящему излучению.

Характерные комбинационные частоты определялись как разница $\nu_n - \nu_0$ и сведены в табл. 4 (экспери-

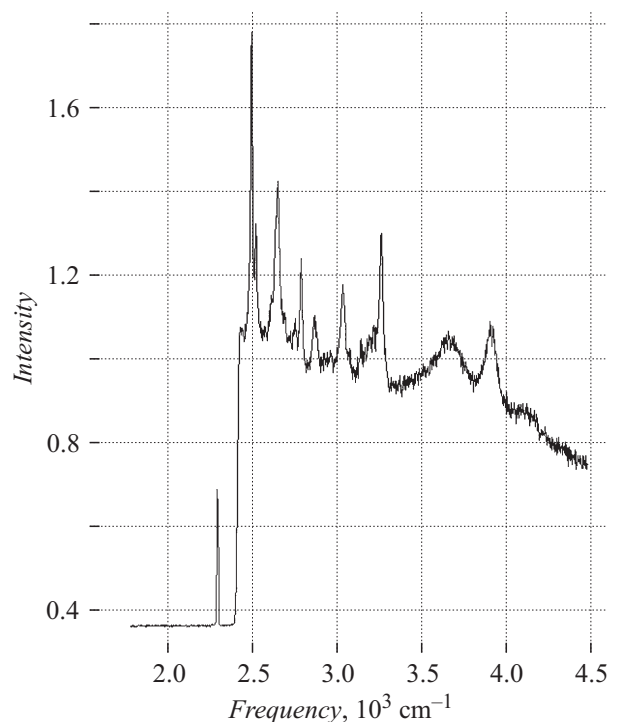


Рис. 3. Спектр образца, изготовленного на станции лазерной записи CLWS-200.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных значений спектров КРС с расчетными, полученными для аморфного и кристаллического MoO₃

| Номер колебания, n | $\nu(\text{MoO}_3)$ (аморф.), cm^{-1} (расчет) | $\nu(\text{MoO}_3)$ (крист.), cm^{-1} (расчет) | ν, cm^{-1} (эксперимент, рис. 4) | $\nu(\text{MoO}_4^{2-})$, cm^{-1} |
|----------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1 | 163 | 200 | 201 | — |
| 2 | 287 | 253 | 356 | 318 |
| 3 | — | — | 495 | — |
| 4 | — | — | 570 | — |
| 5 | — | 750 | 740 | 837 |
| 6 | 1083 | 933 | 959 | 952 |
| 7 | — | — | 1360 | — |
| 8 | — | — | 1600 | — |

мент), в которой приведены рассчитанные колебательные спектры при помощи метода ZINDO/1, давшего наилучшее совпадение с экспериментом. Видно, что из двух моделей экспериментальному спектру наиболее соответствует кристаллическая структура оксида. Частоты 740 cm^{-1} , $1200\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ весьма точно соответствуют материалу подложки [21].

В последней колонке приведены литературные значения комбинационных частот для структуры MoO₄²⁻. Наиболее характерной частотой, соответствующей этим данным, является ν_6 . В работе [20] отмечено, что в кислом растворе ($pH < 6$) частоты 837 и 897 cm^{-1} в спектре КРС исчезают и появляется частота 952 cm^{-1} . Это связывается с образованием в растворе полимерных частиц Mo₇O₂₄⁶⁻. В нашем случае это может означать образование кристаллической структуры (Mo—O)_n, что подтверждает смоделированный спектр для кристаллической структуры оксида. Результаты измерений показали наличие оксидной фазы в зоне воздействия лазерного пятна, чем объясняется повышение селективности травления по сравнению с исходной металлической пленкой.

Заключение

В работе рассмотрен процесс деструкции при лазерной абляции тонких пленок молибдена на примере формирования топологического рисунка контактной маски. На основе анализа результатов лазерной абляции предложен механизм термоокислительной деструкции тонких пленок молибдена под воздействием лазерного излучения с повышенной плотностью мощности. Согласно ему, в пленке в центре лазерного пятна происходит испарение при предварительном превращении металла в оксид. Начальное образование оксидной пленки приводит к увеличению поглощательной способности, процесс является энергетически менее затратным (чем испарение исходного металла), что является дополнительным фактором, увеличивающим скорость абляции вещества. Для определения адекватности механизма был исследо-

ван химический состав образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

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

Список литературы

- [1] Вейко В.П., Корольков В.И., Полещук А.Г., Саметов А.Р., Шахно Е.А., Ярчук М.В. // Квант. электрон. 2011. Т. 41. Вып. 7. С. 631–636.
- [2] Methods for Computer Design of Diffractive Optical Elements / Ed. by V.A. Soifer. A Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc., 2002. P. 267–345.
- [3] Вейко В.П. Опорный конспект лекций по курсу „Физико-технические основы лазерных технологий“. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005. 110 с.
- [4] Wang X.C., Wu L.Y.L., Shao Q., Zheng H.Y. // SIMTech Technical Reports. 2009. Vol. 10(4). P. 203–208.
- [5] Borowiec A., Haugen H.K. // Appl. Phys. A. 2004. Vol. 79. P. 521–529.
- [6] Krause S., Miclea P.T., Steudel F., Schweizer S., Seifert G. // EPJ Photovoltaics. 2013. Vol. 4(40601). P. 1–5.
- [7] Zoppel S., Huber H., Reider G.A. // Appl. Phys. A. 2007. Vol. 89. P. 161–163.
- [8] Tan B., Dalili A., Venkatakrishnan K. // Appl. Phys. A. 2009. Vol. 95. P. 537–545.
- [9] Heise G., Englmaier M., Hellwig C., Kuznicki T., Sarrach S., Huber H.P. // Appl. Phys. A: Materials Science & Processing. 2011. Vol. 102. N 1. P. 173–178.
- [10] Poleshchuk A.G., Churin E.G., Koronkevich V.P., Korolkov V.P., Kharissov A.A., Cherkashin V.V., Kiryanov V.P., Kiryanov A.V., Kokarev S.A., Verhoglyad A.G. // Appl. Opt. 1999. Vol. 38. N 8. P. 1295–1301.
- [11] Волков А.В., Мусеев О.Ю., Полетаев С.Д. // Компьютерная оптика. 2013. Т. 37. Вып. 2. С. 220–225.
- [12] Григорьянц А.Г., Шуганов И.Н. Лазерная сварка металлов. М.: Высшая школа, 1988. 207 с.
- [13] Jörgens R., Gorbunov A., Pompe W. // Patent DE19544295A1. G02B 5/18. 21/00.
- [14] Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф. Специальные функции. М.: Наука, 1964. 344 с.
- [15] Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 170 с.
- [16] Григорьянц А.Г., Соколов А.А. Лазерная резка металлов. М.: Высшая школа, 1988. 127 с.
- [17] Ковалев Н.А. Прикладная механика. М.: Высшая школа, 1982. 400 с.
- [18] Гладышев Е., Куценко С., Храмов В. // Фотоника. 2009. Вып. 6. С. 22–26.
- [19] Соловьёв М.Е., Соловьёв М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005. 536 с.
- [20] Goldberg S., Johnston C.T., Suarez D.L., Sarrach S., Lesch S.M. // Developments In Earth and Environmental Sciences. 2008. Vol. 7.
- [21] Бобович Я.С., Тулун Т.П. // УФН. 1958. Т. LXVI. Вып. 1. С. 3–41.