

Lézeres vékonyrétegmegmunkálási folyamatok dinamikája

(Dynamics of Laser-Induced Thin Film Machining Processes)

c. értekezés tézisei

Írta:

Kántor Zoltán

1. Bevezető

Napjainkban a nagy gondot sokszor nem is a különleges tulajdonságú anyagok kifejlesztése és előállításuk jelenti, hanem annak a technológiai lépésnek a kidolgozása, hogyan hozhatjuk ezeket az anyagokat a gyakorlatban ténylegesen felhasználható formába. Az anyagmegmunkálási eljárásokban a lézerek egyre nagyobb szerepet játszanak. Egyrészt, adott anyagból alkalmas lézeres módszerrel a kívánt alakzat "kifaragható", másrészt léteznek már olyan lézeres technológiák is, amelyek a kérdéses anyagot eleve a kívánt alakzatban képesek létrehozni.

A lézerek alkalmazása nemcsak a tradicionális technológiákkal is elérhető eredményeket segített hatékonyabban és jobban megvalósítani, hanem megteremtette számos alapjában új eljárás lehetőségét is. Az anyagok általános viselkedése jelentősen különbözhet a klasszikus esetekben megszokottól: a gyors hevítési és hűtési sebességek, a nagy térbeli gradiensek és — vékonyrétegek esetében — határfelületi effektusok messze nem-egyensúlyi folyamatok révén eddig ismeretlen reakciósebességek, transzportsebességek és többé-kevésbé stabil formában megmaradó, egyébként nem stabilizálható fázisok létrejöttéhez vezethetnek, sőt lézer alkalmazása nélkül be sem járható reakcióösvények válnak lehetségessé.

A lézeres mikromegmunkálási folyamatokkal foglalkozó szakirodalom általában bőségesen ellátja az olvasót kvalitatív modellekkel. Gyakran azonban túl kevés figyelmet fordít a dinamikára, holott a teljes folyamat megértéséhez ill. bizonyos gyakorlati szempontokból, optimalizációjához messze nem elegendő a folyamat végállapotának mégoly alapos vizsgálata: elengedhetetlenül szükséges a részfolyamatok feltérképezése, ezek jellemző időtartamának megismerése.

Célul tűztem tehát ki, hogy egyes lézeres mikromegmunkálási folyamatok esetében ezt a hiányt pótoljam: a folyamatok dinamikájáról gyűjtsek ismereteket, meghatározom azokat a legfontosabb anyagi és megmunkálási paramétereket, amelyek döntően befolyásolják a folyamatok eredményét, hogy ezen ismeretek birtokában javaslatot tudjak tenni a megmunkálási paraméterek — adott célra — optimális tartományaira.

A lézeres besugárzás alatt álló anyag optikai tulajdonságainak (reflexió, transzmisszió, szórás stb.) mérése azon kevés lehetőségek egyike, amelyek a kellő, akár ns-os időbeli felbontással és viszonylag jó térbeli szelektivitással képesek az anyag állapotáról számot adni. Amennyiben közvetlen fotokémiai folyamatok nem



játszának jelentős szerepet a jelenségben, a fenti optikai tulajdonságok megváltozásának oka általában a hőmérséklet emelkedése miatt bekövetkező mechanikai (geometriai) változásokban, fázisátalakulásokban vagy kémiai átalakulásokban keresendő. Sajnos azonban a lézerrel fűtött mikro-rendszerekben éppen a hőmérsékleteloszlás mérésére gyakorlatilag nincs lehetőség.

Lehetőség van azonban arra, hogy, megfelelő körültekintéssel, a besugárzott fizikai rendszer matematikai modelljén — figyelembe véve a résztvevő anyagok fizikai tulajdonságainak hőmérsékletfüggését és a fázisátalakulásokat — kiszámítsuk a lézer hatására bekövetkező hőmérsékletváltozásokat. Az így nyert információt kísérleti megfigyelésekkel egybevetve megtudhatjuk, hogy az egyes részfolyamatok beindulását, sebességét, lefolyását hogyan határozza meg a hőmérséklet, amiből nemritkán magának a részfolyamatnak a természetére következtethetünk, még ha annak közvetlen terméke a teljes mikromegmunkálási folyamat végére már nem is vizsgálható. A rendszerben bekövetkező változások természetesen megváltoztatják a lézeres fűtés körülményeit, ezért a kísérletekből nyert információt lehetőség szerint vissza kell csatolni a számításokba. Ez a módszer, tehát a kísérletek és a modellszámítások párhuzamos végzése és kölcsönhatása általában végigkísérte a munkámat.

Az első lézeres mikromegmunkálási folyamat, amellyel közelebbi kapcsolatba kerültem, az impulzuslézeres vékonyréteg-átmásolás (Laser-Induced Forward Transfer, LIFT) volt. Ennek lehetőségét egyes fémek és magas hőmérsékletű szupravezetők esetére kísérletileg már megmutatták. A létrehozott felületi mintázatok azonban — bármilyen esetleges alkalmazás tekintetében — kívánnivalókat hagytak maguk után, a tapadást, a felszín fedettségét, az alak- és mérethűséget illetően. Másrészt a szakirodalomban leírt kísérletek figyelmen kívül hagytak bizonyos paramétertartományokat, s a jelenségekre adott értelmezések helyenként ellentmondásban voltak saját kísérleteinkkel. Mindez arra ösztönzött, hogy *az impulzuslézeres vékonyréteg-átmásolás folyamatát behatóbban vizsgáljam, a numerikus hőmérsékletszámításokat, valamint az optikai információk analízisének módszerét alkalmazzam a LIFT folyamat esetére, majd az eljárást optimalizáljam mikroméretű mintázatok gyártására.*

Az abláció egyik megjelenési formája, az ún. *tiszta abláció*, vagyis a lézer által megvilágított felületen a vékonyréteg szilárd állapotban történő eltávolítása, külön is rávilágított arra, hogy a vékonyrétegek ablációja merőben különbözik a tömbanyagok felszínének ablációjától. Túl azon, hogy az igen kis vastagság és a tömbanyagétól eltérő szerkezet miatt a vékonyréteg anyagának hagyományos értelemben vett fizikai paraméterei is megváltozhatnak, a szubsztrát és a vékonyréteg termikus és mechanikai kölcsönhatása alapvetően befolyásolja a folyamat eredményét. Általában is érdekessé vált tehát a kérdés: *Mit "tud" egy vékonyréteg a lézeres megmunkálás során, amit a tömbanyagoknál már nem figyelhetünk meg? Milyen mechanizmusok eredményezik ezeket a jelenségeket?*

Az egyes speciális esetek vizsgálata természetesen újabb és újabb kérdéseket vetett fel. Így kerültek terítékre a kémiai reakciókat is magukban foglaló mikromegmunkálási folyamatok, mint például vékony vegyületfélvezető rétegek lézeres szintézise elemi rétegekből, valamint az inkongruens abláció jelensége átlátszó, vezető oxidrétegek excimer lézeres megmunkálás során.

2. Új eredmények

2.1. Fém vékonyrétegek impulzuszéres ablációja és másolása

Impulzuszéres vékonyrétegátmásolási kísérleteink elemzése során megmutattam, hogy a tipikusan néhány ns hosszúságú lézerimpulzussal kiváltott folyamat nem eredményezheti jó minőségű (jól tapadó, folytonos, jó fedettségű), mikrométerhez közeli felbontású vékonyrétegmintázat átmásolását.

A tiszta abláció során ugyan a lézerrel megvilágított területen a vékonyréteg (egybefüggően) szabaddá válik, de a transzfert, és különösképpen a megmíntázni kívánt felületen való megtapadást az ilyen rövid impulzusok már nem biztosítják. Eredményes másoláshoz hosszabb (szub-milliszekundumos) lézerimpulzusok alkalmazására van szükség. A hosszú lézerimpulzusú másolás lehetőségét volfrám vékonyrétegmintázaton kísérletileg mutattam meg [T1-T6].

2.2. Lézeres mikromegmunkáló és nyomonkövető berendezés

Megépítettem egy elektronikusan vezérelhető diódapumpált Nd:YAG lézeren alapuló rendszert, amely a lézerimpulzus ideje alatt regisztrálja egy mintegy 6 μm -nél nem kisebb méretre fókuszált lézernyaláb által benne megmunkált tetszőleges, a lézer 1064 nm-es hullámhosszán fényét abszorbeáló vékonyréteg reflexió- és transzmisszióváltozásait.

Az optikai tranziensek fotodiódás mérésének sávszélessége kb. 0.5 MHz. A lézer — megfelelő üzemi és vezérlési körülmények kialakítása révén az eredeti kb. 1 kHz-ről kibővített — modulációs sávszélessége >50 kHz. A megmunkálandó mintára eső lézerteljesítmény 0 és mintegy 430 mW között elektronikusan (számítógéppel) szabályozható. A berendezést működtető számítógép a minta mozgását, a lézer vezérlését és a mért optikai információk digitalizálását és feldolgozását egyaránt elvégezte [T7, T8].

2.3. Volfrám vékonyréteg-mintázatok szubmilliszekundumos lézerimpulzusokkal való átmásolásának dinamikája

A lézeres mikromegmunkáló és nyomonkövető berendezés segítségével vizsgáltam a folyamat dinamikáját. A megmunkált felület transzmissziójának és reflexiójának nagy időfelbontású mérésével, valamint numerikus hőmérsékletszámításokkal kimutattam, hogy (1) a teljes folyamat egyes részfolyamatai mind egy rájuk jellemző küszöbhőmérséklet elérésekor lépnek működésbe, függetlenül attól, hogy a réteg hőmérsékletét mennyi idő alatt, milyen alakú lézerimpulzussal emeltük erre az értékre. (2) A lézerimpulzus második felének az alakját megfelelően megválasztva elérhető az átmásolt réteg tapadási tulajdonságainak javítása. (3) A szubmilliszekundumos impulzusokkal történő átmásolásra már nem illik a nanoszekundumos jelenségeket még jól leíró séma, miszerint az abláció, a transzfer a kiindulási felületről a megmíntázni kívánt felületre, majd a réteg megtapadása jól elkülöníthetően követnék egymást. Esetünkben a szubsztrátok hőtágulása már elegendő ahhoz, hogy legyőzze a közöttük lévő kis távolságot, így az eltávolítás, a transzfer és a megtapadás időben erősen átfedik egymást [T7-T9].

2.4. Átlátszó, vezető oxid vékonyrétegek excimer lézeres ablációja

Különböző vastagságú ón-dioxid és indium—ón-oxid vékonyrétegek KrF excimer lézeres ablációs tulajdonságait elemezve megmutattam, hogy a megfigyelt jelenségek a vékonyréteg és a szubsztrát eltérő termikus és mechanikai tulajdonságaiban gyökereznek: amennyiben a vékonyréteg vastagsága nem nagyobb, mint a megmunkáló lézerimpulzus hosszára számítható termikus diffúziós hossz, (1) a film—szubsztrát rendszer erőteljes hevítése miatt, vagy az esetleg az átolvadt réteg gyors visszafagyása következtében a köztes határfelület mentén fellépő mechanikai feszültségek a vékonyréteg ledobását eredményezhetik, és (2) a rétegenkénti elgőzölögtetési abláció tartományában az egylovéses ablációs mélység függ az eredeti rétegvastagságtól [T10, T11].

Kimutattam, hogy az indium—ón-oxid inkongruens ablációja során a vékonyréteg besötétedéséért felelős szerkezeti hibák az anyag olvadt állapotában keletkeznek [T12, T13].

2.5. ZnSe vékonyrétegek lézeres szintézisének dinamikája

Kimutattam, hogy ZnSe vékonyréteg lézeres szintézise, egymásra rétegzett cink és szelén rétegekből kiindulva, három fő lépésből áll. Az első a rétegek anyagának gyors összekeveredése, ami a szelénréteg olvadásakor indul be. A második lépésben az instabil keverék amorf vegyületté alakul, és végül egy, az első két folyamathoz képest lassú kristályosodási folyamat megy végbe. Az energiabetáplálás ütemének fokozásával az egyes részfolyamatok gyorsabban mennek végbe [T8].

3. Az eredmények hasznosításáról

A hosszú lézerimpulzusokkal történő vékonyréteg-átmásolás szerepet kaphat a mikroelektronikai technológiában mikrolitográfiai maszkok krómhiányos hibáinak javítására, vagy pl. kontaktusok felvitelére, olyan esetekben is amelyekben a vákuumpárologatás vagy egyéb technika nem alkalmazható.

Az ón-oxid és indium—ón-oxid rétegeket többnyire spray pirolízissel vagy egyéb, de hasonlóan nagy felületek bevonására alkalmas technikával szokás kialakítani. Az excimer lézeres abláció kézenfekvő lehetőséget kínál tetszőleges (akár mikroszkopikus felbontású) mintázatok kialakítására, akár opto-elektronikai eszközök kontaktálása, akár kémiai érzékelők felületének kialakítása céljából.

Cink-szelenid (általában: széles tiltott sávú félvezetők) szintézise az optikai adattárolásban találhat alkalmazásra. Például amennyiben egy adat írása és olvasása is ZnSe lézerdióda segítségével történik, a hagyományosnál kétszer rövidebb hullámhossz kétszer kisebb átmérőjű bitek írását teszi lehetővé, azaz az adatsűrűség megnégyszerezhető.

4. Az értekezés témakörében készült publikációk

- [T1] Z. Kántor, Zs. Tóth, T. Szörényi, "Laser-Induced Forward Transfer: The Effect of Support-Film Interface and Film-to-Substrate Distance on Transfer", *Appl. Phys. A* **54** (1992) 170.
- [T2] Zs. Tóth, Z. Kántor, P. Mogyorósi and T. Szörényi, "Surface Patterning by Pulsed Laser-Induced Transfer of Metals and Compounds" in *Laser Assisted Processing II*, edited by L. D. Laude (Proc. SPIE Vol. **1279**, 1990), p. 150.
- [T3] Z. Tóth, B. Hopp, Z. Kántor, F. Ignác, T. Szörényi and Zs. Bor, "Dynamics of excimer laser ablation of thin tungsten films studied by fast photography" in *Laser Materials Processing: Industrial and Microelectronic Applications* (Proc. SPIE **2207**, 1994) p. 776.
- [T4] Z. Tóth, B. Hopp, Z. Kántor, F. Ignác, T. Szörényi, and Z. Bor, "Dynamics of excimer laser ablation of thin tungsten films as followed by ultrafast photography", *Appl. Phys. A* **60** (1995) 431.
- [T5] T. Szörényi, Z. Tóth and Z. Kántor, "Surface patterning by an improved laser-induced forward transfer (LIFT) technique" in *Thin Films and Microstructures*, Ian W. Boyd, Editor, Proc. SPIE Vol. **2045** (1994) 126.
- [T6] Z. Kántor, Z. Tóth, T. Szörényi, A. L. Tóth, "Deposition of micrometer-sized tungsten patterns by laser transfer technique", *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3506 (1994).
- [T7] Z. Kántor and T. Szörényi, "Dynamics of long-pulse laser transfer of micrometer-sized metal patterns as followed by time-resolved measurements of reflectivity and transmittance", *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 2775.
- [T8] Z. Kántor and L. D. Laude, "Dynamics of Laser-Induced Synthesis of ZnSe", *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 662.
- [T9] Z. Kántor, Z. Tóth and T. Szörényi, "Metal Pattern Deposition by Laser-Induced Forward Transfer", *Appl. Surf. Sci.* **86** (1995) 196.
- [T10] T. Szörényi, Z. Kántor and L. D. Laude, "Unusual features of laser ablation of supported thin films" in *Laser Materials Processing: Industrial and Microelectronic Applications*, Eckhard Beyer, Maichi Cantello, Aldo V. la Rocca, Lucien D. Laude, Flemming O. Olsen, Gerd Sepold, Editors (Proc. SPIE **2207**, 1994), p. 590.
- [T11] T. Szörényi, Z. Kántor and L. D. Laude, "Atypical characteristics of KrF excimer laser ablation of indium-tin oxide films", *Appl. Surf. Sci.* **86** (1995) 219.
- [T12] T. Szörényi, L. D. Laude, I. Bertóti, Z. Kántor and Zs. Geretovszky, "Excimer laser processing of indium-tin oxide films: an optical investigation", *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 6211.

- [T13] T. Szörényi, L. D. Laude, I. Bertóti, Zs. Geretovszky and Z. Kántor, "Low-Fluence Excimer Laser Irradiation-Induced Defect Formation in Indium-Tin Oxide Films", *Appl. Surf. Sci.* **96-98** (1996) 363.

Egyéb közlemények, előadások

- [T14] Kántor Z., Tóth Z. és Szörényi T.: "LIFT (Laser Induced Forward Transfer): egy hatásos és egyszerű módszer μm^2 -től cm^2 -ig terjedő laterális méretű muntázatok tetszőleges felületre történő felvitelére (poszter előadás "A hazai kvantumelektronikai kutatások eredményei" c. jubileumi szimpóziumon, 1991.)
- [T15] Kántor Z. és L. D. Laude: "Meglepő transzportjelenségek ZnSe lézeres szintézise során" (poszter előadás "A hazai kvantumelektronikai kutatások eredményei" c. szimpóziumon, 1994.)
- [T16] Kántor Z. és Szörényi T.: "Lézeres mikromegmunkálási folyamatok nyomonkövetése a reflexió és transzmisszió változásának mikroszekundumos felbontású mérésével: lézeres anyagátmásolás" (előadás "A hazai kvantumelektronikai kutatások eredményei" c. szimpóziumon, 1994.)
- [T17] Szörényi T., Kántor Z. and L. D. Laude: "Vékonyrétegek lézeres ablációja" (poszter előadás "A hazai kvantumelektronikai kutatások eredményei" c. szimpóziumon, 1994.)
- [T18] K. Piglmayer, Z. Tóth, Z. Kántor, "Laser-Induced Etching and Deposition of Tungsten in WF_6 — H_2 / WF_6 Atmosphere", *Appl. Surf. Sci.* **86** (1995) 484.
- [T19] Z. Kántor, E. Fogarassy, A. Grob, J. J. Grob, D. Muller, B. Prévot, R. Stuck: "Evolution of implanted carbon in silicon upon pulsed excimer laser annealing" *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 969.
- [T20] Z. Kántor, E. Fogarassy, A. Grob, J. J. Grob, D. Muller, B. Prévot, R. Stuck, K. Mirouh, A. Mosser: "Evolution of implanted carbon in silicon upon pulsed excimer laser annealing: epitaxial $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloy formation and SiC precipitation", *Appl. Surf. Sci.* (1996) accepted.
- [T21] K. Mirouh, A. Mosser, G. Ehret, Z. Kántor, E. Fogarassy, J. J. Grob, R. Stuck: "TEM study of SiC layers synthesized by C^+ implantation in silicon followed by excimer laser annealing". Poster at the Symposium H (Laser Processing of Surfaces and Thin Films), E—MRS 1996 Spring Meeting, Strasbourg.
- [T22] Z. Kántor, E. Fogarassy, J. J. Grob, B. Prévot, J. P. Stoquert, R. Stuck: "High solubility limit and precipitation of carbon in Si-based semiconductor alloys grown by pulsed excimer laser recrystallization of Ge and C implanted silicon" in French National Colloquium on UV-beam and X-ray applications (UVX—96, Mount Ste Odile, 1996). (Poster. Abstract only.)