

ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТИТАНА© 2014 г. **Е. А. Шахно**, доктор техн. наук; **Д. А. Синева**, аспирант; **А. М. Кулажкин**, студент

Университет ИТМО, Санкт-Петербург

E-mail: elena.shakhno@rbcmail.ru, sinev_dm@mail.ru

Рассмотрена возможность прямой одноэтапной термохимической записи на тонких пленках титана, основанной на различии оптических свойств пленки в облученных и необлученных областях. Предложена методика теоретического анализа процесса окисления тонких металлических пленок с учетом изменения поглотительной способности пленки во время облучения. Определены основные закономерности процесса лазерного окисления пленок титана и, в том числе, показано, что для термохимической записи предпочтительно применение возможно более тонких пленок.

Ключевые слова: лазерное окисление, тонкие металлические пленки, поглотительная способность.

Коды OCIS: 350.3390, 310.6860.

*Поступила в редакцию 07.02.2014.***Введение**

Лазерное окисление тонких металлических пленок является перспективным методом формирования пленочных структур и может применяться в информационных системах, для записи дифракционных оптических элементов и т.п. [1, 2]. Традиционно для лазерной термохимической записи используются тонкие пленки хрома, которые позволяют осуществлять запись с высоким разрешением (порядка $100\text{--}1000\text{ мм}^{-1}$ при высокой скорости записи [3]). Однако ее существенным недостатком при использовании пленок хрома является необходимость проводить их травление после экспозиции для проявки “скрытого изображения”, т.е. удаление участков пленки, не защищенных достаточно толстым слоем оксида. Это усложняет технологический процесс, увеличивает его продолжительность, стоимость и процент брака. Поэтому поиск возможностей обработки пленки в один этап, без травления, представляется весьма важным.

Использование в качестве записывающей среды тонких пленок титана может решить этот вопрос. Скорость окисления титана существенно выше скорости окисления хрома, так как константа параболического окисления титана выше на три порядка [4]. Это создает возможности глубокого, и даже сквозного, окисления пленок титана лазерным излучением.

Поскольку оптические свойства титана и его оксидов значительно различаются, становится возможным одноэтапно создавать в пленках титана структуры различной прозрачности. Препятствием к широкому использованию пленок титана в лазерной термохимии является сложность подбора режима воздействия лазерного излучения, в котором отсутствие термических повреждений пленки сочеталось бы с достаточно глубоким ее окислением, обеспечивающим значительное различие прозрачности экспонированных и неэкспонированных участков пленки [5]. Для решения этой проблемы необходимо теоретическое исследование особенностей лазерного нагревания и окисления тонких пленок титана, чему и посвящена настоящая работа.

**Постановка задачи
и получение основных соотношений**

Теоретические исследования лазерного окисления тонких пленок преимущественно проводились для пленок хрома. Теоретическое описание процесса в условиях нестационарного лазерного нагрева пленки базировалось на использовании понятия “эквивалентного времени” окисления, приводящего математически задачу к более простой модели квазистационарного окисления [5]. Авторы настоящей работы также проводили теоретические исследования лазер-

ного окисления хрома с использованием такого подхода. Была построена физико-математическая модель, описывающая лазерное окисление тонкой пленки хрома остросфокусированным сканирующим лазерным пучком с гауссовым распределением при одиночном [6] или многолучевом и многопроходном воздействии [3].

Сильная зависимость поглощающей способности от толщины слоя окисла при глубоком окислении пленок делает невозможным применение квазистационарной модели для исследования лазерного окисления пленок титана в режиме прямой записи. Поэтому для исследования основных особенностей процесса в настоящей работе предлагается иной подход.

Рассмотрим совместно нестационарные уравнения нагревания и окисления пленки без решения уравнения теплопроводности. Для упрощения задачи будем считать, что размер облученной области термически большой $r_0 > (a\tau)^{1/2}$, где a – температуропроводность материала пленки, τ – длительность воздействия (по данным [4] – порядка нескольких микросекунд), т.е. составляет несколько микрометров. В этом случае при нагревании пленки радиальный теплоотвод в центре облученной области отсутствует. Теплоотвод в подложку не учитывался (его можно учесть введением поправочного коэффициента [7]). Зависимость скорости роста толщины слоя окисла в центральной части облученной области от температуры пленки определяется вагнеровским законом окисления [5]. В такой постановке задачи, не учитывающей теплоотвод из облученной области, расчетный темп роста температуры оказывается завышенным по сравнению с реальной ситуацией, поэтому рассмотренная модель дает значения параметров процесса, соответствующие их верхней границе.

Итак, процесс окисления определяется системой двух уравнений –

$$\begin{cases} \frac{dT}{dt} = \frac{qA(H)}{\rho ch}, \\ \frac{dH}{dt} = \frac{B}{H} \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right), \end{cases} \quad (1)$$

где T – температура пленки в центре облученной области, t – текущее время, отсчитываемое от начала воздействия излучения, q – плотность мощности падающего излучения, A – поглощательная способность, H – толщина слоя окисла, ρ и c – плотность и теплоемкость материала пленки (значение произведения ρc мало изменяется при окислении пленки), h – тол-

щина пленки, B – константа параболического окисления, T_a – активационная энергия, выраженная в градусах Кельвина.

Начальные условия для системы (1): $T(t=0) = T_0$, $H(t=0) = 0$.

Зависимость поглощательной способности пленки от толщины слоя окисла определяется законом Бугера-Ламберта-Бэра применительно к системе оксид-металл. Для удобства математических расчетов с учетом того, что оптические толщины металлической и оксидной частей пленки представляют собой величины порядка единицы или меньше, примем линейную аппроксимацию этой зависимости в виде

$$A(H) = A_0(1 - \Gamma H), \quad (2)$$

где A_0 – поглощательная способность металлической пленки, величина Γ определяется поглощательной способностью пленки при ее полном (сквозном) окислении как

$$\Gamma = \frac{(A_{\text{металл}} - A_{\text{оксид}})}{hA_{\text{металл}}}. \quad (3)$$

Таким образом, величина ΓH определяет относительное изменение поглощательной способности пленки при ее окислении.

Для исследования системы (1) воспользуемся соотношением

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dT}{dt} \frac{dH}{dT}. \quad (4)$$

Подставив значение dH/dt из второго уравнения системы (1), а dT/dt – из первого, получим уравнение, описывающее зависимость толщины слоя окисла от температуры пленки в процессе воздействия –

$$\frac{B}{H} \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right) = \frac{dT}{dT} \frac{qA_0(1 - \Gamma H)}{\rho ch}. \quad (5)$$

Решение дифференциального уравнения (5) находим путем разделения переменных и последующего интегрирования –

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right) dT = \frac{qA_0}{B\rho ch} \int_0^H H(1 - \Gamma H) dH. \quad (6)$$

В результате получаем кубическое уравнение для определения толщины слоя окисла

$$\begin{aligned} H^3 - \frac{3}{2\Gamma} H^2 + \frac{3\rho ch B}{qA_0 \Gamma} \times \\ \times \left(TE_2\left(\frac{T_a}{T}\right) - T_0 E_2\left(\frac{T_a}{T_0}\right) \right) = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

где E_2 – интегральная показательная функция.

Используя тригонометрическую формулу Виета, находим решения уравнения (7), из которых физически значимыми являются следующие:

$$H(T) = \begin{cases} -2\sqrt{Q} \cos\left(\vartheta(T) \pm \frac{2\pi}{3}\right) + \frac{1}{2}\Gamma, & \text{если } S(T) > 0, \\ \operatorname{sgn}(R(T))\sqrt{Q}ch(\vartheta(T)) \pm i\sqrt{3|Q|}sh(\vartheta(T)) + \frac{1}{2}\Gamma, & \text{если } S(T) < 0, \end{cases} \quad (8)$$

где знак “+” соответствует отрицательным значениям Γ (например для пленок хрома), знак “-” – положительным (для титана и других металлов, имеющих прозрачные оксиды),

$$Q = \frac{1}{4\Gamma^2}, \quad \vartheta(T) = \frac{1}{3}\arccos\left(\frac{R(T)}{\sqrt{Q^3}}\right),$$

$$S(T) = Q^3 - R(T)^2, \quad R(T) = \frac{\Omega(T)}{2} - \frac{1}{8\Gamma^3},$$

$$\Omega(T) = \frac{3\rho chBT}{qA_0\Gamma} \left(TE_2\left(\frac{T_a}{T}\right) - T_0E_2\left(\frac{T_a}{T_0}\right) \right).$$

Полученные выражения позволяют определить характерные зависимости толщины оксидного слоя и температуры пленки.

Уравнение (7) может быть также преобразовано к виду

$$(\Gamma H)^3 - \frac{3}{2}(\Gamma H)^2 + G \left(\frac{T}{T_0} E_2\left(\frac{T_a}{T}\right) - E_2\left(\frac{T_a}{T_0}\right) \right) = 0, \quad (9)$$

где $G = 3\rho chT_0B\Gamma^2/(qA_0)$.

Уравнение (9) определяет зависимость изменения поглощательной способности пленки от температуры в процессе ее лазерного окисления.

Результаты и обсуждение

Расчеты толщины слоя оксида и изменения поглощения пленки при ее лазерном окислении были проведены в среде Mathcad. В расчетах поглощательная способность металлического титана на длине волны воздействующего лазерного излучения $\lambda = 532$ нм принималась равной 0,495 [8], а для его диоксида – 0,042 [9]. Для получения заданных результатов термохимической обработки пленки необходимо, чтобы ее температура оставалась меньше температуры плавления во избежание ее повреждения, поэтому расчеты приведены для диапазона температур от начального значения ($T_0 = 293$ К) до пороговой температуры (температуры плавления титана, 1900 К).

При анализе полученных результатов обратим внимание на значение плотности мощности излучения q в формулах (7) и (9). Поскольку изменение температуры пленки при лазерном воздействии прямо пропорционально как плотности мощности излучения, так и времени воздействия τ ($T - T_0 = qA\tau/(\rho ch)$ при постоянной поглощательной способности), то большое значение величины q в данном случае означает необходимость использования меньших продолжительностей воздействия и наоборот.

Количественной характеристикой времени, необходимого для сквозного окисления пленки, здесь может служить значение длительности воздействия, при котором пленка нагревается до температуры T , без учета изменения поглощения:

$$\tau_{\min} = \frac{\rho ch(T - T_0)}{qA_0}. \quad (10)$$

Это значение является оценкой нижней границы действительной длительности воздействия τ , так как снижение поглощательной способности пленки при ее окислении требует увеличения продолжительности воздействия для достижения заданной температуры. Оценка величины τ_{\min} может быть получена при подстановке (10) в (9). Для условия сквозного окисления пленки ($H = h$) при определенной температуре нагрева пленки получим

$$\tau_{\min} = \frac{h^2 \left(1 - \frac{2}{3}\Gamma h\right) (T - T_0)}{2B \left(TE_2\left(\frac{T_a}{T}\right) - T_0E_2\left(\frac{T_a}{T_0}\right) \right)}. \quad (11)$$

Таким образом, время, необходимое для сквозного окисления пленки, имеет квадратичную зависимость от ее толщины: увеличение толщины пленки на порядок требует увеличения времени воздействия на два порядка (рис. 1). В частности, для окисления без повреждения, при максимальной температуре (температуре плавления) пленок титана толщиной 5 нм τ_{\min} составляет 0,076 мкс, толщиной 50 нм – 8,2 мкс.

Зависимости толщины слоя оксида H и поглощательной способности пленки A от температуры пленки T приведены на рис. 2. Нелинейный характер зависимости H от T следует из вагнеровского закона параболического окисления, а также связан с уменьшением поглощательной способности пленки (просветлением) при ее окислении. Из графиков следует также, что использование более продолжитель-

ных воздействий позволяет получать оксиды большей толщины. Использование высоких интенсивностей излучения приводит к ускорению температурной динамики, из-за чего толщина оксида не успевает значительно вырасти. Кроме того, важным фактором, влияющим на возможность сквозного окисления материала металлической пленки, является ее толщина, так как расчеты показывают, что обработка более толстых пленок вызывает утолщение оксидного слоя, незначительное при сравнении с более тонкими пленками. Особо заметным это становится при анализе температурной динамики не абсолютных, а относительных значений H и A , выраженных в процентном отношении к исходным характеристикам металла (рис. 3).

В рассмотренной модели, с учетом принятых допущений отсутствия теплоотвода из зоны воздействия, скорость роста оксида и температуры пленки являются максимально возможными. Наличие теплоотвода в подложку и в необлученную часть пленки замедляет рост температуры и толщины оксида, поэтому полученные теоретические результаты дают оценку предельным возможностям лазерного окисления пленок титана.

Для экспериментального подтверждения возможности применения лазерного окисления тонких титановых пленок для осуществления одноэтапной термохимической записи проводилось сканирование пленки титана толщиной $h = 60$ нм импульсным излучением волоконного иттербиевого лазера ИЛМИ-50-1 с длиной волны $\lambda = 1070$ нм, при радиусе гауссова

пучка $r_0 = 120$ мкм, длительности импульсов $\tau = 100$ нс и частоте их следования $\nu = 50$ кГц. При мощности лазерного пучка $P_0 \approx 12$ Вт и скорости его сканирования $V = 1$ мм/с на пленке образовывалась ярко выраженная модифицированная область с высоким уровнем прозрачности в видимом диапазоне. При тепловизионном исследовании процесса окисления, проведенном с помощью тепловизионной камеры FLIR Titanium 520M, наблюдалось тем-

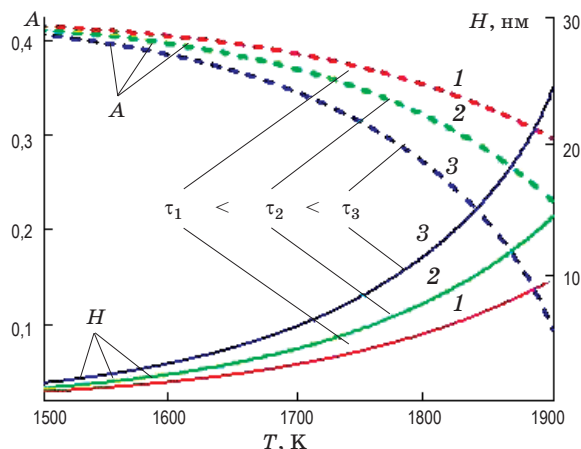


Рис. 2. Зависимость толщины слоя оксида H и поглощательной способности пленки A от температуры T пленки толщиной $h = 30$ нм, нагреваемой лазерным излучением с плотностью мощности $q_1 = 4,4 \times 10^8$ Вт/м² – 1, $q_2 = 2,2 \times 10^8$ Вт/м² – 2, $q_3 = 1,1 \times 10^8$ Вт/м² – 3.

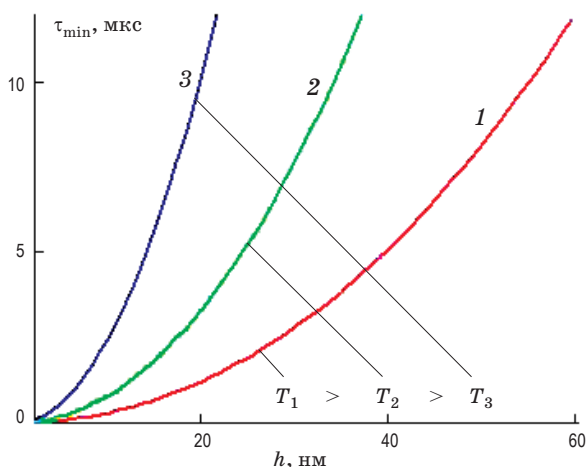


Рис. 1. Зависимость нижней границы времени облучения τ_{\min} от толщины пленки h , при ее лазерном нагреве до температуры $T_1 = 1900$ К – 1, $T_2 = 1800$ К – 2, $T_3 = 1700$ К – 3.

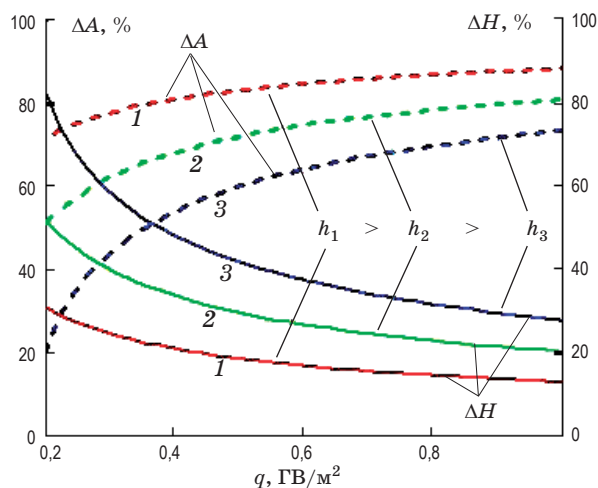


Рис. 3. Зависимость относительных значений поглощения $\Delta A = A(q)/A_0$ и толщины оксида $\Delta H = H(q)/h$ от плотности мощности нагрева q для пленок различной толщины, окисляемых при температуре 1900 К. $h_1 = 60$ нм – 1, $h_2 = 30$ нм – 2, $h_3 = 20$ нм – 3.

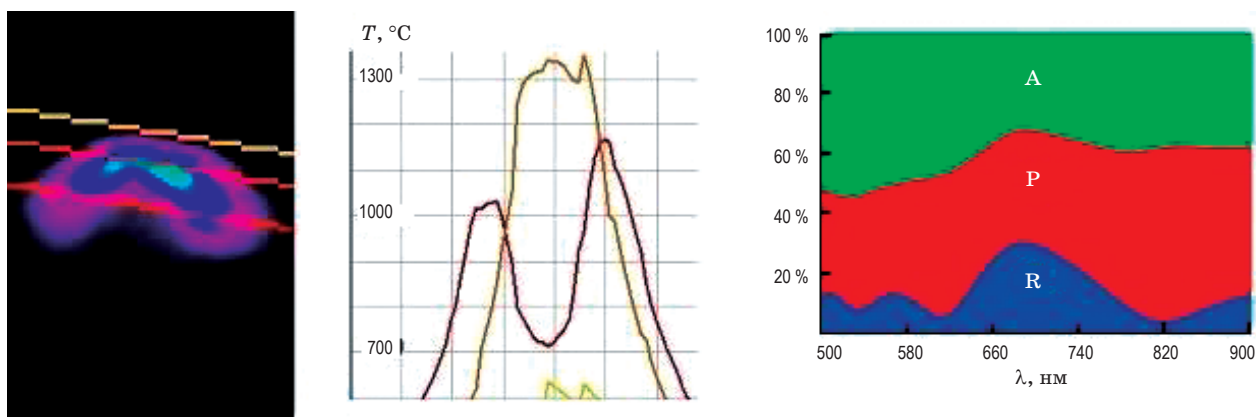


Рис. 4. Экспериментальные результаты, полученные при экспонировании пленок титана. а – типовое температурное распределение, б – его поперечные профили, в – результаты спектрофотометрического изучения модифицированной зоны. Здесь *A*, *P* и *R* – доли поглощаемого, пропускаемого и отражаемого излучения соответственно.

температурное распределение серповидной формы (рис. 4а). Это свидетельствует о том, что нагрев пленки осуществляется преимущественно передним фронтом пучка, а за центром пучка происходит снижение температуры непосредственно в процессе облучения из-за сильного пропуска окисленной области. Максимальная температура пленки составляла около 1700 К, что значительно ниже температуры плавления металлического титана (рис. 4б). Поглощательная способность пленки в облученной области на длине волны $\lambda = 532$ нм, измеренная с помощью микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К, составила $A = 0,28$. Это свидетельствует о значительном изменении пропускания пленки после ее облучения и о возможности использования лазерного окисления тонких пленок титана как одноступенчатого метода термохимической записи. К сожалению, количественное сопоставление теоретических и экспериментальных результатов на настоящей стадии исследования не представилось возможным.

Полученные теоретические результаты позволяют прогнозировать также окисление пленки пятном небольшого размера (порядка $(a\tau)^{1/2}$ и меньше), когда значительным является влияние радиального теплоотвода. В таких условиях сохраняются основные закономерности лазерного окисления титана, рассмотренные выше, но количественное значение плотности мощности излучения будет больше (вследствие теплопроводных потерь). Кроме того, динамика роста температуры и толщины слоя оксида будет изменяться, замедляясь со временем, при этом возможно даже снижение температуры пленки

в зоне облучения вследствие совместного действия радиального теплоотвода и уменьшения поглощательной способности. При локальном облучении увеличение времени воздействия лазерного излучения, необходимое для окисления пленок большей толщины, делает температурное распределение в пленке более размытым.

Выводы

Различие оптических свойств титана и его оксидов приводит к возникновению отрицательной обратной связи между поглощательной способностью пленки и толщиной слоя оксида. Результатом этого является сужение области режимов облучения, при которых возможно глубокое (сквозное или близкое к нему) окисление без термического повреждения пленки.

Разработанный подход к теоретическому анализу лазерного окисления пленок при изменении их поглощательной способности в процессе воздействия излучения и проведенные расчеты лазерного окисления пленок титана позволили выявить основные закономерности процесса. Для получения высокого контраста записываемых структур необходимо использовать продолжительные воздействия, причем продолжительность облучения пропорциональна значению толщины пленки во второй степени. Для достижения высокого разрешения термохимической записи на пленках титана необходимо использовать возможно более тонкие пленки.

Результаты проведенных исследований позволили рекомендовать для достижения доста-

точного контраста пропускания окисленных и неокисленных областей пленки и высокой разрешающей способности применение титановых пленок толщиной меньше 10 нм при воздействии излучения субмиллисекундной длительности.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

Работа поддержана инициативными проектами РФФИ № 12-02-00974-а и № 13-02-00971-а. Авторы благодарят проф. Вейко В.П. за ценные обсуждения, а также аспирантов кафедры лазерных технологий и экологического приборостроения Кочетову В.А. и Кочетова А.Д. за помощь в проведении тепловизионных измерений.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Poleshchuk A. G., Korolkov V. P.* Laser writing systems and technologies for fabrication of binary and continuous relief diffractive optical elements // Proc. SPIE. 2007. V. 6732. P. 67320X1-10.
2. *Ogata S., Tada M., Yoneda M.* Electron-beam writing system and its application to large and high-density diffractive optic elements // Appl. Opt. 1994. V. 33. P. 2032–2038.
3. *Вейко В.П., Синев Д.А., Шахно Е.А., Полещук А.Г., Саметов А.Р., Седухин А.Г.* Исследование особенностей многопучковой лазерной термохимической записи дифракционных микроструктур // Компьютерная оптика. 2012. Т. 36. № 4. С. 562–571.
4. *Либенсон М.Н.* Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние. СПб.: Наука, 2007. 423 с.
5. *Gorbunov A.A., Eichler H., Pompe W., Huey B.* Lateral self-limitation in the laser-induced oxidation of ultrathin metal films // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 19. P. 2816–2818.
6. *Veiko V. P., Shakhno E.A., Poleshchuk A.G., Korolkov V.P., Matyzhonok V.N.* Local laser oxidation of thin metal films: ultra-resolution in theory and in practice // J. of Laser Micro/Nanoengineering. 2008. V. 3. № 3. P. 201–205.
7. *Вейко В.П., Котов Г.А., Крутенкова Е.А.* К расчету термических искажений рисунка при лазерной обработке пленок // Физика и химия обработки материалов. 1980. № 5. С. 37–43.
8. Refractive index database/ Mikhail Polyanskiy. – электрон. дан. – Режим доступа: <http://refractiveindex.info> (date: 11.8.2013), свободный. – Загл. с экрана.
9. *Dakka A., Lafait J., Abd-Lefdil M., Sella C.* Optical study of titanium dioxide thin films prepared by R.F. sputtering // Moroccan Journal of Condensed matter. 1999. V. 2. № 1. P. 153–155.