

# Nd:YAG 脉冲激光氧化 Cr 膜的微观表面

董文<sup>1</sup>, 王海东<sup>1</sup>, 李光玉<sup>2</sup>, 谈俭军<sup>3</sup>

(1. 长春工程学院 机电工程学院, 长春 130012; 2. 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130022; 3. 上海大众汽车有限公司 汽车三厂, 上海 200000)

**摘要:** 利用 SEM、FESEM、AFM 和 XRD 对 Nd:YAG 脉冲激光氧化 Cr 膜的微观结构进行了分析。在较小的激光能量作用下, 所得到的氧化物薄膜均匀生长; 当激光能量较高时, 氧化物薄膜呈小丘状生长模式。薄膜表面形成的纳米尺寸的楔形晶界将对下一步的刻蚀产生不良影响, 这是由于较低温度下进行的激光氧化会引起较低的扩散速率和初始应力释放。小丘状氧化物生长是在较高激光能量下较高温度使 Cr 离子向外扩散的结果。

**关键词:** 材料表面和界面; 激光加工; 薄膜; 表面; 微观结构; 晶体生长; 扩散

**中图分类号:** TG156 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5497(2007)01-0017-05

## Surface microstructure of Cr film by Nd:YAG pulsed laser oxidation

Dong Wen<sup>1</sup>, Wang Hai-dong<sup>1</sup>, Li Guang-yu<sup>2</sup>, Tan Jian-jun<sup>3</sup>

(1. Department of Mechatronics Engineering, Changchun Institute of Technology, Changchun 130012, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun, 130022, China; 3. Third Automobile Plant, Shanghai Volkswagen Ltd. Co, Shanghai 200000, China)

**Abstract:** The surface microstructure of Cr films oxidated by Nd:YAG pulsed laser was studied using a combination of SEM, FESEM, AFM and XRD. The oxide growth is nearly homogeneous by laser irradiation at the lower power density but it presents hill-like growth mode by the laser irradiation at the higher power density. The formation of the nano-sized thermal groove boundary that is harmful to the next processing step of etching was considered as the relaxation of the initial tensile stress in Cr film and the lower diffusion rate during laser oxidation at the lower temperature. The hill-like oxide growth is due to the rapid outward diffusion of Cr ions by laser oxidation at high power density induced high temperature.

**Key words:** surface and interface of materials; laser processing; thin films; surfaces; microstructure; crystal growth; diffusion

近两年薄膜的表面氧化及局部激光氧化成为合成氧化物薄膜<sup>[1-3]</sup>和实现无掩模光刻蚀<sup>[4-7]</sup>的重要方法。与传统的光刻蚀方法制作芯片的工艺相比, 直接激光氧化刻蚀工艺路线简单, 不需要制

造昂贵的掩膜, 完全可以依靠控制激光和工作台的相对运动来得到所需的图形, 具有很高的加工柔性, 因此可能对未来的芯片制造工艺特别是对芯片研发过程中的小批量试制提供简便的工具,

**收稿日期:** 2006-03-16.

**基金项目:** “973”国家重点基础研究发展计划项目(2004CB619301); 吉林大学创新基金资助项目(419170200014).

**作者简介:** 董文(1967-), 女, 工程师. 研究方向: 激光表面处理. E-mail: ccclgy@sina.com

**通讯联系人:** 李光玉(1962-), 男, 副教授. 研究方向: 薄膜涂层. E-mail: guangyu@jlu.edu.cn

具有广阔的发展前景和应用价值。Nánai 等<sup>[8]</sup>和 Metev 等<sup>[5]</sup>已经在激光氧化的非线性动力学和图形写分辨率领域取得了显著的成果。近年来 Nd-YAG 激光氧化在微处理领域越来越被人们重视。Perez 等<sup>[9]</sup>研究了激光直接氧化合成 TiO<sub>2</sub> 膜的模拟温度场。由于脉冲激光的作用时间较短,对瞬时温度场的实际测量极为困难,因此 Perez 的工作非常重要。Vernold 等<sup>[6]</sup>在脉冲激光直接氧化实现无掩膜光刻方面,无论在方法上还是设备上都做了一些开创性工作。然而激光氧化过程中氧化物的生长机理一直是研究的难题。根据先前的研究<sup>[9,10]</sup>,激光氧化过程中产生的应力是薄膜表面产生裂纹的主要原因。作者进一步研究发现,在较低激光能量作用下的激光热氧化过程导致了织构边缘楔型晶界的形成。据此,提出了激光能量密度必须足够高,使 Cr 膜表面结构重构才能形成高质量氧化物薄膜的结论。

## 1 材料与方法

以表面具有氧化膜(40 nm)的单晶硅片 SiO<sub>2</sub>/Si, <111>和普通玻璃作为衬底,依次使用甲苯、丙酮、乙醇超声波清洗 2 遍,每遍 15 min。使用真空镀膜机对 Cr 膜进行热蒸镀提纯,真空度 10<sup>-4</sup> Pa, 获得 2 μm 厚的 Cr 膜。蒸镀过程中基底温度保持在 200 °C。采用 Nd-YAG 脉冲激光氧化 Cr 膜表面,其波长为 1.06 μm;功率密度为 (0.8~2.4) × 10<sup>6</sup> W/cm<sup>2</sup>;斑点直径为 0.2 mm;脉冲频率为 60 Hz。Cr 膜放置于由计算机控制的 X-Y 工作台上,按预先设定的路线和速度(2 mm/s)行走,此时光斑搭接,连接成线,氧化过程在空气下进行。YAG 激光能量计用来测量激光束的能量。化学刻蚀在质量分数为 2% 的盐酸中进行,未被氧化的 Cr 膜将被刻蚀掉,只留下激光扫描过的部分,即 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成的部分。

用 XRD 确定 Cr 膜和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的结构。使用扫描电镜(SEM)和场发射扫描电镜(FESEM)进行表面形貌分析。用原子力显微镜(AFM)进行三维形貌分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜表面的原始结构

用 X 射线分析初始的 Cr 膜可知,在热真空蒸镀方法制备的 Cr 膜表面形成了(110)织构,这是因为在 bcc 结构中(110)面的表面能量最

小<sup>[10,11]</sup>。AFM 的 3D 形貌(见图 1)表明,这种织构晶粒细小且薄膜表面相当平整,薄膜表面晶粒高度不超过 10 nm。

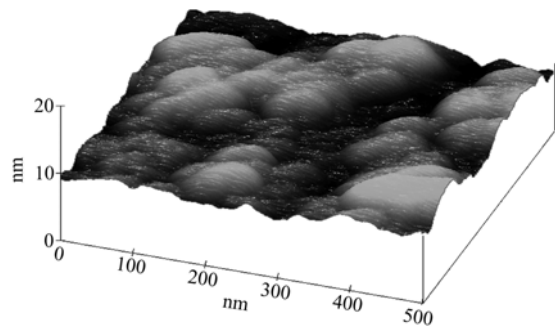


图 1 激光作用前 Cr 膜表面的 AFM 3D 形貌

Fig. 1 AFM 3D image of Cr film surface before laser irradiation

### 2.2 激光作用下薄膜的表面微观结构形成机制

当 Cr 膜经能量密度为 1.2 × 10<sup>6</sup> W/cm<sup>2</sup> 的激光作用后,在 Cr 膜表面形成了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜,AFM 的 3D 形貌(见图 2)表明,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜继承了 Cr 膜的织构。小角模式下 X 射线分析(见图 3)表明,Cr 膜表面只有一种 Cr 的氧化物(即 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)形成。Cr 膜的(110)峰仍然很强,表明 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜中仍然存在 Cr 膜的织构结构。图 4 为此氧化物薄膜的 FESEM 照片,也清楚地证实了这种织构的存在。

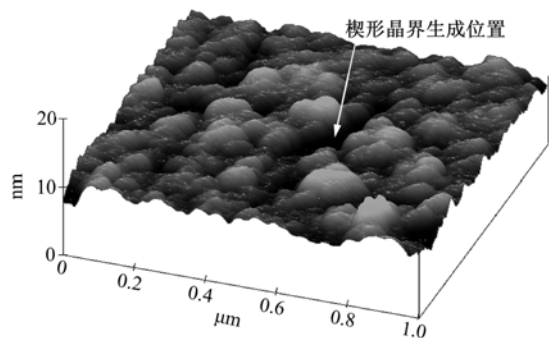


图 2 Cr 膜表面 AFM 3D 形貌(1.2 × 10<sup>6</sup> W/cm<sup>2</sup>)

Fig. 2 AFM 3D image of Cr film surface after laser irradiation (1.2 × 10<sup>6</sup> W/cm<sup>2</sup>)

当激光能量密度大于 1.8 × 10<sup>6</sup> W/cm<sup>2</sup> 时,在 Cr 膜表面形成小丘状 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜。图 5 为 AFM 的 3D 形貌,该图表明此时的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜表面的小丘状结构包含许多壳状氧化物,高度大约为 5 ~ 15 nm。图 6 的场发射表面形貌表明织构已经消失(与图 4 比较)。X 射线分析(见图 7)表明,此时 Cr 膜(110)峰的强度比低激光能量密度

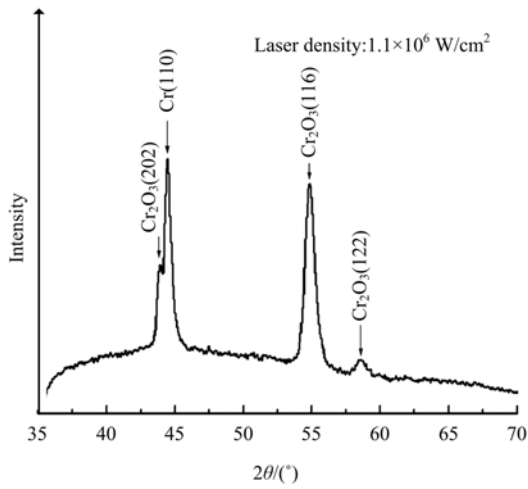


图 3 Cr 膜表面 X 射线衍射图 ( $1.2 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ )

Fig. 3 XRD pattern of Cr film surface after laser irradiation ( $1.2 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ )

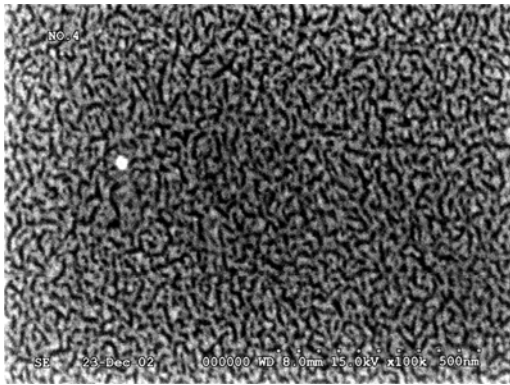


图 4 氧化物薄膜的 FESEM 表面形貌

Fig. 4 Surface image of oxide film by FESEM ( $1.2 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ )

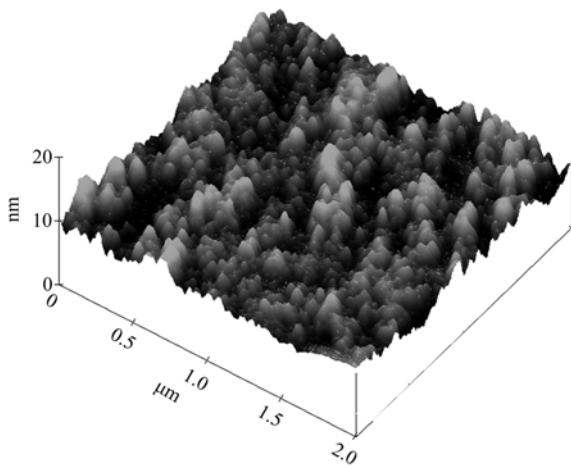


图 5 Cr 膜表面 AFM 3D 形貌 ( $1.8 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ )

Fig. 5 AFM 3D image of Cr film surface ( $1.8 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ )

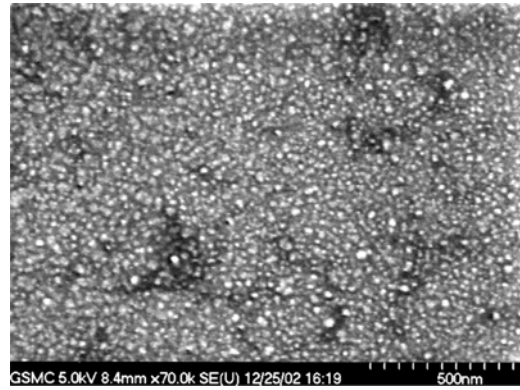


图 6 FESEM 表面形貌 ( $1.8 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ )

Fig. 6 Surface image of oxide film by FESEM ( $1.8 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ )

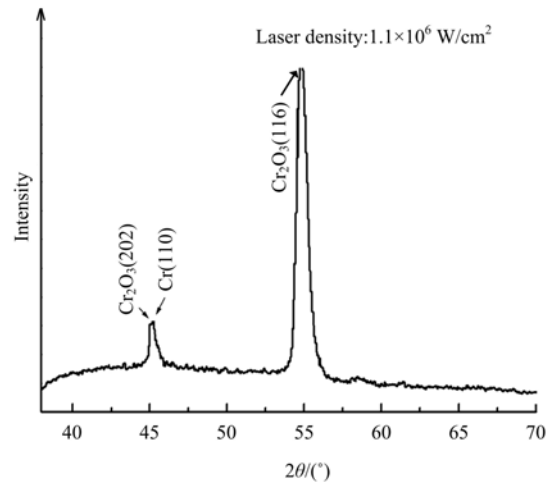


图 7 Cr 膜表面 X 射线衍射图 ( $1.8 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ )

Fig. 7 XRD pattern of Cr film surface ( $1.8 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ )

作用下获得的低。由上可知,在高激光能量密度作用下,Cr 膜的织构结构被削弱。在非熔化条件下,Cr 膜的氧化动力学由生长的氧化物薄膜的  $\text{Cr}^{3+}$  的扩散电流决定<sup>[12]</sup>。 $\text{Cr}^{3+}$  的扩散是由氧化物表面和金属/氧化物界面之间的蒙特场和化学梯度所驱动。 $\text{Cr}^{3+}$  沿氧化物薄膜的点阵或晶界扩散,这种混合扩散系数  $D$ (点阵扩散和短路扩散)可由式(1)表示<sup>[13]</sup>。

$$D = fD_{\text{GB}} + (1 - f)D_{\text{L}} \quad (1)$$

式中:  $D_{\text{L}}$  为点阵扩散系数;  $D_{\text{GB}}$  为晶界扩散系数;  $f$  为短路扩散分数。

在试验条件下,由激光脉冲所引起的薄膜表面加热伴随着光吸收的电子激发过程。可用下式估计表面温度  $T$ <sup>[14]</sup>

$$T(x, t) = \frac{I_0 A}{k} \times$$

$$\left[ \sqrt{\frac{4Kt}{\pi}} \exp \frac{-x^2}{4Kt} - \text{xerfc} \frac{x}{\sqrt{4Kt}} \right] + T_0 \quad (2)$$

式中:  $A$  为 Cr 膜的激光吸收系数;  $I_0$  为光斑的功率密度,  $\text{W}/\text{m}^2$ ;  $x$  为薄膜表面的距离;  $\text{xerfc}$  为残余误差函数;  $k$  为异热系数;  $K$  为热扩散系数;  $T_0$  为环境温度。

从式(2)可以看出, Cr 膜的表面温度与激光能量密度成正比, 因此较高的激光能量密度可以获得较高的表面温度。

此外, 与温度相关的扩散系数  $D$  可用 Arrhenius 型公式表示

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \quad (3)$$

式中:  $D_0$  为与绝对温度  $T$  无关的常数;  $E$  为激活能;  $R$  为气体常数。由式(3)可知, 扩散系数随着激光能量密度的增加而增大。

Stierle 等<sup>[15]</sup>研究了炉子中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在单晶 Cr (110) 表面上的生长过程。他们的理论计算结果表明, 低温下(小于 725 K) Cr 离子通过氧化物薄膜的电流密度不能满足快速分布的表面扩散的需要。在这种情况下, 氧化物生长模式为“层-层”模式, 薄膜表面是平整的。由于本试验中使用了一组较低的激光能量密度, 从而产生较低的表面温度。此试验条件与炉中氧化十分相似,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  生长接近均匀生长, 因此原始 Cr 膜的织构结构仍然存在, 结果氧化物以“层-层”模式生长。薄膜表面的氧化物形貌除了有楔型晶界形成之外没有其他变化。

### 2.3 薄膜中的应力行为

在原始 Cr 膜沉积过程中产生拉应力, 随后在冷却过程中, 与基底一起冷却提高了 Cr/ $\text{SiO}_2$  界面的结合力。Cr 的线性热膨胀系数为  $9.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ , 高于  $\text{SiO}_2$  基底的热膨胀系数  $5.4 \times 10^{-7}/\text{K}$ 。由于 Cr 和  $\text{SiO}_2$  基底的热膨胀系数存在差异, 与基底相比冷却后 Cr 膜产生了更大的收缩, 并形成残余拉应力。故当激光作用于试样时, 在原始 Cr 膜中的残余拉应力由于类楔型晶界的形成而得到释放。

相反, 温度高于 725 K 时, Cr 离子向外扩散的电流密度超过表面扩散, 这导致了岛状物的生长<sup>[16]</sup>。由于较高的激光能量密度作用时得到较高的表面温度, 中断的织构结构增加了短路扩散的路径(晶界和位错), 因此式(1)中的  $f$  要比低温“层-层”模式生长的  $f$  大。此时氧化物向外扩散的趋势增大, 将形成小丘状  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  表面结构。

在刻蚀过程中, 激光作用下生长的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  只在激光作用区形成。化学刻蚀过程中薄膜中楔型晶界的出现将会暴露出底部的 Cr, 从而减弱  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜对原始 Cr 膜的保护。图 8 是由于氧化物薄膜表面楔型晶界存在, 化学刻蚀后产生裂纹的表面形貌。而小丘状的致密  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜可以在刻蚀过程中成功地保护 Cr 膜。图 9 是刻蚀后由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜保护形成的完好无裂纹的表面形貌。

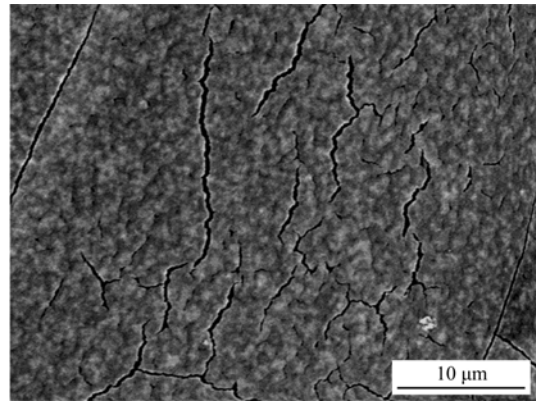


图 8 化学刻蚀后楔型晶界的表面形貌

Fig. 8 SEM photo of oxide film surface after etching

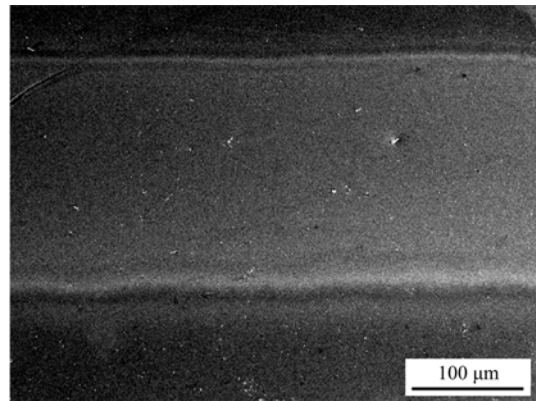


图 9 刻蚀后完好无裂纹的线条的 SEM 表面形貌

Fig. 9 SEM photo of excellent and crackfree surface after etching

## 3 结 论

(1) 在脉冲激光氧化 Cr 膜过程中, 在较低激光能量密度作用下生成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜生长均匀, 其表面结构继承 Cr 膜的原始织构。在较高激光能量密度作用下, 形成了小丘状致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜, 这种薄膜可以在刻蚀中保护原始 Cr 膜。

(2) 在较低激光能量密度作用下, 较低的向外扩散系数和 Cr 膜的原始张应力的释放是低温氧

化时形成楔型晶界结构的原因。楔型晶界的形成对下一步的刻蚀有不利影响。较高激光能量密度作用能形成高温氧化条件并产生较高的向外扩散系数,使氧化物薄膜表面形成小丘状致密结构。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Sasa S, Ikeda T, Dohno C, Inoue M. InAs/AlGaSb nanoscale device fabrication using AFM oxidation process[J]. *Physica E*, 1998, 2: 858-861.
- [ 2 ] Gvorgy E, Perez Del Pino A, Serra P, et al. Growth of surface structures on titanium through pulsed Nd:YAG laser irradiation in vacuum[J]. *Appl Surf Sci*, 2002, 197-198: 851-855.
- [ 3 ] 张乐天, 王健, 郑杰, 等. 锗掺杂二氧化硅膜的紫外光致折变[J]. *吉林大学学报:工学版*, 2005, 35(5): 547-550.  
Zhang Le-tian, Wang Jian, Zheng Jie, et al. UV photoinduced refractive index change in Ge-doped silica film[J]. *Journal of Jilin University(Engineering and Technology Edition)*, 2005, 35(5): 547-550.
- [ 4 ] Huber M, Deutschmann R A, Neumann R, et al. Local laser induced rapid thermal oxidation of SOI substrates[J]. *Appl Surf Sci*, 2000, 168: 204-207.
- [ 5 ] Metev S M, Savtchenko S K, Stamenov K V. Pattern generation by laser-induced oxidation of thin metal films(microcircuit fabrication) [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 1980, 13: 75-76.
- [ 6 ] Vernold C L, Milster T D. Non-photolithographic fabrication of large computer-generated diffractive optical elements [J]. *Proc SPIE*, 1994, 2263: 125-133.
- [ 7 ] Haefliger D, Stemmer A. Nanostructuring of aluminum-coated scanning near-field optical microscope probes by direct, laser thermal oxidation in water [J]. *Microelectronic Eng*, 2002, 61/62: 523-527.
- [ 8 ] Nánai L, Vajtai R, George T F. Nonlinear dynamic of IR laser-induced surface processes[J]. *Infrared Phys Techn*, 1995, 36: 281-296.
- [ 9 ] Jimenez Perez J L, Sakanaka P H, Algatti M A, et al. An improved three-dimensional model for growth of oxide films induced by laser heating[J]. *Applied surface Science*, 2001, 175/176: 703-708.
- [ 10 ] Dong Qi-zhi, Hu Jian-dong, Guo Zuo-xing, et al. Surface morphology study on chromium oxide growth on Cr films by Nd-YAG laser oxidation process[J]. *Appl Surf Sci*, 2002, 202(1/2): 114-119.
- [ 11 ] Dong Qi-zhi, Hu Jian-dong, Guo Zuo-xing, et al. Oxidation behavior of Cr films by Nd:YAG pulsed laser [J]. *Script Mater*, 2003, 48(9): 1373-1377.
- [ 12 ] Park K S, Park J K. Effect of thin film stress on the elastic strain energy of Cr thin film on substrate[J]. *Acta Mater*, 1999, 47(7): 2177-2184.
- [ 13 ] Kofstad P. *High Temperature Corrosion*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1988.
- [ 14 ] Bocquet J L, Brebec G, Limoge Y. *Physical Metallurgy*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1983: 448.
- [ 15 ] Stierle A, Zabel H. Oxidation induced roughening during  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  growth on Cr (110) [J]. *Surf Sci*, 1997, 385(1): 167-177.
- [ 16 ] Ohring M. *The Materials Science of Thin Films*[M]. New York: Academic Press, 2002.