

Отделение тонких пленок ИТО от кремниевой подложки с помощью микросекундного лазерного облучения

© Д.А. Кириенко, О.Я. Березина

Петрозаводский государственный университет,
185910 Петрозаводск, Россия

E-mail: kirienko@petsu.ru

(Получена 28 ноября 2016 г. Принята к печати 1 декабря 2016 г.)

Представлено исследование метода отделения тонких пленок ИТО (indium–tin oxide) от кремниевой подложки с помощью импульсного лазерного облучения. Метод предоставляет возможность отделения пленок с толщинами от 360 нм без их разрушения. Процесс отделения заключается в последовательной обработке поверхности одиночными лазерными импульсами микросекундной длительности на длине волны 650 нм. Пленки, полученные методом высокочастотного магнетронного распыления, после отделения от кремниевой подложки обладают пропусканием более 65% в видимом диапазоне и поверхностным сопротивлением ~ 1.2 кОм/□. Проведена оценка термонапряжений, возникающих в тонких пленках ИТО и приводящих к ее отслаиванию.

DOI: 10.21883/FTP.2017.06.44568.8444

1. Введение

Тонкие пленки оксида индия с примесью олова (indium–tin oxide, ИТО) находят применение при изготовлении светоизлучающих полупроводниковых элементов, оптоэлектронных приборов, жидкокристаллических дисплеев и т.п. Широкое распространение покрытия на основе ИТО получили благодаря прозрачности в видимой области спектра и низкому удельному сопротивлению [1,2]. Известно множество способов получения прозрачных проводящих покрытий на основе оксида индия. В основном для синтеза высококачественных пленок ИТО используются такие высокотемпературные методы, как газофазное осаждение, атомное осаждение, осаждение из жидкой дисперсионной среды и др. [3–5]. Эти методы в силу требования высокой температуры подложки при осаждении или последующем отжиге накладывают ограничение на использование подложек, не выдерживающих высокотемпературного нагрева. Таким образом, сужается область применения пленок ИТО в устройствах гибкой оптоэлектроники, солнечных элементах, органической фотоэлектронике и др. [6,7]. В связи с этим в последнее время стало актуальным получение прозрачных проводящих покрытий при пониженных температурах синтеза на термочувствительных подложках. Однако следует отметить, что низкотемпературные методы для получения высококачественных пленок ИТО выдвигают более жесткие требования к качеству материалов и процессу синтеза [8,9].

Известны методы, при которых прозрачные проводящие пленки формируются высокотемпературными методами на ростовых подложках, а затем производится отделение и перенос пленок на целевые подложки-носители. К таким методам относятся химическое (chemical lift-off) [10,11] и лазерное отделение (laser lift-off) [12–16]. Метод химического отделения позволяет отслаивать пленки ИТО без механического повреждения, но требует создания промежуточного слоя на ростовой подложке

и дополнительного отжига после отделения, что влияет на качество пленок ИТО. Данный метод чаще всего используется для структурирования прозрачных проводящих покрытий и отделения пленок ИТО с бывших в употреблении устройств для вторичного использования. Метод лазерного отделения, первоначально разработанный для отслаивания эпитаксиальных пленок GaN, а затем пленок ИТО и других от сапфировых подложек, основан на воздействии ультрафиолетового лазерного излучения на пленку со стороны подложки, прозрачной для данного вида излучения.

В данной работе представлены результаты по неразрушающему отделению от кремниевой подложки полученных высокотемпературными методами тонких пленок легированного оловом оксида индия с помощью импульсного лазера (650 нм) для последующего их переноса на термочувствительные подложки. Также представлены результаты исследования оптических и физических свойств отделенных пленок.

2. Методика эксперимента

Пленки ИТО были нанесены на подложки из монокристаллического кремния (100), которые предварительно очищались в ультразвуковой мойке в течение 20 мин в смеси ацетона и изопропилового спирта. Выбор кремния обусловлен тем, что при использовании метода магнетронного напыления наблюдается более слабая адгезия ИТО к подложке по сравнению с другими методами [17,18]. Осаждение тонких пленок ИТО на подложки проводилось путем магнетронного распыления мишени из сплава In–Sn (соотношение элементов 92:8) в кислородосодержащей газовой смеси Ar:O₂ (90:10) при давлении 0.002 Торр и мощности разряда 300 Вт. Температура подложки в процессе распыления составляла 350°C. Таким методом были получены пленки с толщинами 150, 253, 360, 450, 570, 720, 830, 960 нм. Для

того чтобы провести измерение поверхностного сопротивления, слой ИТО был осажден при тех же режимах на кремний со слоем SiO_2 (~ 10 нм), полученным методом термического окисления.

В качестве источника лазерного излучения для отслаивания пленок ИТО использовался GaAs-лазер (длина волны излучения $\lambda = 650$ нм) с регулируемой мощностью (до 10 Вт), частотой следования и длительностью импульсов. Выбор длины волны определяется необходимостью воздействия лазерным излучением на границу подложка–ИТО. Пленка является прозрачной для этого диапазона, а кремниевая подложка обладает достаточным для термического воздействия коэффициентом поглощения при малой (по сравнению с инфракрасным диапазоном) глубине проникновения излучения и быстрым отводом тепла [18,19]. Образец с нанесенным покрытием ИТО размещался на двухкоординатном рабочем столике. Лазер с фокусирующей линзой был расположен над образцом так, чтобы его луч падал под прямым углом на поверхность ИТО. Область воздействия лазерного луча на поверхность пленки представляла собой круглое пятно диаметром 0.5 мм. Обработка поверхности лазером производилась следующим образом. На подложке с нанесенным покрытием ИТО методом скрайбирования с помощью тонкого ножа очерчивался квадрат со стороной 3 см. Образец размещался на автоматизированном двухкоординатном рабочем столике, а лазерное облучение начиналось с угла квадрата. Процесс обработки происходил по возвратно-поступательной схеме с повторяющейся длиной 3 см и строчным интервалом 250 мкм. Таким образом, происходило перекрытие лазерных пятен 50%. Время между импульсами составляло 0.25 с, при этом происходило смещение столика на расстояние, равное радиусу лазерного пятна, а образец остывал после предыдущего импульса. Обработка поверхности осуществлялась на воздухе в термо- и влагостабилизированных условиях при температуре 25°C и относительной влажности 10%. После проведения лазерного облучения пленки отделялись от подложки методом сухого электростатического переноса на положительно электризованное с помощью трения стекло. Закрепление пленок на стекле осуществлялось липкой лентой.

Спектры пропускания и отражения, коэффициент преломления и толщина пленок ИТО до и после отслаивания были измерены с помощью универсального прибора Filmetrics F50-UV. Элементный состав пленок ИТО определяли методом рентгеновской спектроскопии на спектрометре Siemens D5000 (CuK_α -излучение). Для изучения изменений морфологии поверхности образца после лазерного воздействия использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi SU1510. Поверхностное сопротивление пленок измерено стандартным четырехзондовым методом.

3. Результаты и обсуждения

После нанесения ИТО на подложку были измерены прозрачность и отражение пленок в зависимости от их

толщины на длине волны $\lambda = 650$ нм (рис. 1). Коэффициент поглощения α ($\lambda = 650$ нм) рассчитывался по формуле [20–22]

$$\alpha = -\lg\left(\frac{1}{T_{tr}}\right)/d, \quad (1)$$

где T_{tr} — пропускание, d — толщина пленки. Измеренный коэффициент отражения R лазерного излучения от кремниевой подложки составил 45%.

В качестве модели теплового процесса, происходящего в тонкой пленке ИТО, было использовано нестационарное уравнение теплопроводности двухфазной среды

$$\rho c_v(T) \frac{\partial T}{\partial t} - k(T) \nabla^2 T = Q, \\ Q(x, y, z, t) = \frac{2\varphi_0 \alpha(T)}{\sqrt{\pi/\ln 2\tau}} (1 - R) \\ \times \exp\left[-\frac{2(x^2 + z^2)}{\omega^2} - 4 \ln 2 \frac{t}{\tau} - \alpha(T)y\right], \quad (2)$$

численное решение которого было осуществлено с помощью разностного метода в среде MathCad Express.

В уравнении (2) $c_v(T)$, $k(T)$ — зависимости теплоемкости и теплопроводности от температуры T , ρ — плотность, φ_0 — плотность энергии излучения, $\alpha(T)$ — зависимость коэффициента поглощения лазерного излучения от температуры, τ — длительность импульса, R — коэффициент отражения, ω — радиус лазерного пятна, x, y, z, t — пространственные и временная координаты, при этом ось x совпадает с направлением сканирования, ось y — с направлением лазерного луча, ось z — ортогональна x и y . Предполагается гауссов профиль пространственного распределения излучения (Q). В качестве начальных и граничных условий приняты следующие значения:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad (3)$$

где H_Y — толщина пленки, $H_X = H_Z = 1.5$ см — латеральные размеры пленки. При моделировании бы-

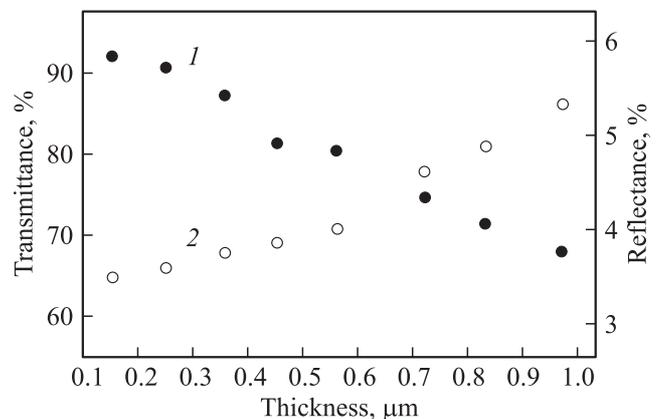


Рис. 1. Зависимости коэффициентов пропускания (1) и отражения (2) от толщины пленки ИТО на длине волны 650 нм.

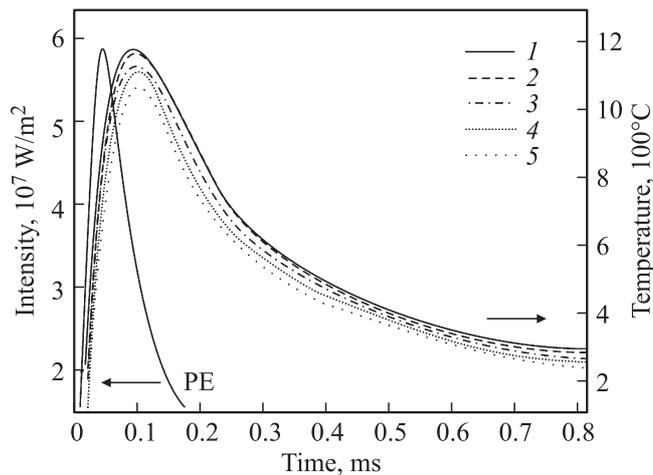


Рис. 2. Тепловая картина тонкой пленки после обработки лазерным импульсом. PE — огибающая лазерного импульса. 1, 2 — изменение температуры на поверхности пленки толщиной 250 нм и на границе Si–ИТО. 3, 4, 5 — тепловая картина в пленках с толщинами 450, 720 и 960 нм соответственно.

ло принято допущение, что при микросекундной длительности импульса и температурах нагрева ниже значений температур фазовых превращений теплоемкость, теплопроводность, коэффициенты отражения и поглощения ИТО и кремния можно считать постоянными. Необходимые теплофизические характеристики подложки ($c_v = 713 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$, $k = 159 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, $\alpha(650 \text{ нм}) = 4.8 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$) и пленки ($c_v = 340 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$, $k = 10 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$) были заимствованы из литературных источников [23–29]. Плотности Si (2 кг/м^3) и ИТО (7.1 кг/м^3) были получены на основании известных масс и объемов материалов.

Для проверки правильности расчетов были вычислены значения плотности энергии (φ_v) и длительности лазерного импульса (τ_v), при которых происходит абляция пленки толщиной 150 нм. Полученные значения составили: $\varphi_v = 1.1 \text{ Дж/см}^2$ при $\tau_v = 2 \text{ мс}$. Экспериментально измеренное время импульса при мощности лазера 1 Вт, достаточное для удаления пленки, было равно 3 мс. Радиус образовавшегося кратера (D) при этом составил $\sim 283 \text{ мкм}$, а пороговое значение плотности энергии абляции

$$\varphi_{th} = \varphi_v / \exp(D^2 / 2\omega^2) \quad (4)$$

составило 1.2 Дж/см^2 , что коррелирует с литературными данными [29].

На рис. 2 представлены результаты моделирования распределения температур при облучении единичным лазерным импульсом длительностью 80 мкс. Благодаря высокому коэффициенту пропускания ИТО основная часть лазерного излучения поглощается подложкой. Тепло, поглощенное кремнием, передается в пленку за счет теплопроводности всего за несколько наносекунд (рис. 2, кривые 1, 2). Таким образом, подложка после поглощения энергии лазерного импульса ведет себя как

источник тепла. Из рис. 2 видно, что максимальная температура ИТО толщиной 450 нм ($\sim 1120^\circ\text{C}$) достигается через 100 мкс, после чего наступает процесс охлаждения. При этом скорость нагрева пленки составляет $\sim 11 \cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{C/с}$, а скорость остывания при комнатной температуре $\sim 1.7 \cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{C/с}$.

Оценка величины термонапряжений (σ), возникающих в области облучения по окончании лазерного импульса, производилась с помощью выражения [9,23,30]

$$\sigma \approx \frac{\Delta\gamma\Delta TG}{(1-\nu)}, \quad (5)$$

где $\Delta\gamma = \gamma_f - \gamma_s$ — разность коэффициентов термического расширения пленки и подложки ($\gamma_f = 9.5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\gamma_s = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$), ΔT — разность между начальной и конечной температурами при нагревании, $G = 75 \text{ ГПа}$ — модуль сдвига пленки, $\nu = 0.35$ — коэффициент Пуассона ИТО [23–29]. Так, для пленки толщиной 450 нм рассчитанное значение σ составляет $0.87 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$. Таким образом, из приведенных выше оценок и согласно литературным источникам [29–31] быстрый нагрев и охлаждение, а также разница коэффициентов термического расширения пленки и подложки приводят к развитию сильных напряжений и пористо-деформационно-тепловой неустойчивости ИТО. При этом наличие напряжений и деформаций в структуре подложка–пленка приводит к образованию на границе раздела микроскопических пор, которые могут группироваться в макропоры. В местах скопления пор уменьшается адгезия пленки с подложкой и, как следствие, происходит отслоение пленки от подложки.

По результатам моделирования была оценена мощность лазерного излучения, при которой происходило бы отслаивание пленки без ее разрушения. При этом режим работы лазера выбирался так, чтобы значения термонапряжений в пленке не превышали порогового значения, приводящего к разрушению, $\sigma_{th} \sim 10^9 \text{ Н/м}^2$, определенного на основании литературных данных [29,30].

В ходе исследования была проведена обработка структур лазерным облучением в режимах, отличных от полученных моделированием. Небольшое варьирование параметров ($\Delta\varphi \pm 5\%$) приводило к отделению пленки. Значительное уменьшение мощности излучения не приводило к отслаиванию пленки. Увеличение мощности лазера влекло за собой такие нежелательные явления, как: сильный изгиб поверхности пленки после отслаивания, образование трещин, частичное испарение пленки с образованием кратеров. Провести отслаивание пленки с толщиной 150 нм не удалось из-за того, что в процессе лазерного облучения пленка покрывалась трещинами без отделения от подложки. Провести измерения характеристик отслоенной пленки толщиной 253 нм также не представилось возможным — происходило растрескивание пленки при переносе ее на стеклянную подложку. Успешно отслоенные пленки имеют форму квадрата площадью 9 см^2 .

Параметры лазерной обработки и характеристики пленок до и после отслаивания

l_b , нм	φ_t/φ_e , Дж/см ²	σ , 10 ⁹ Н/м ²	R_b/R_a , Ом/□	l_a , нм
253	0.59/0.62	0.8	150/—	—
360	0.6/0.63	0.85	85/1290	362
450	0.6/0.63	0.87	89/1230	456
570	0.6/0.65	0.87	70/1250	579
720	0.62/0.66	0.9	50/1190	732
830	0.62/0.66	0.9	35/1130	844
960	0.63/0.69	1.0	30/1280	975

Примечание. φ_t , φ_e — значения рассчитанной и экспериментально полученной плотности энергии лазерного импульса, σ — оценка термонапряжений, приводящих к отслаиванию. R_b , R_a — поверхностные сопротивления, l_b , l_a — толщины слоев ИТО до и после отслаивания соответственно.

В таблице представлены значения рассчитанной (φ_t) и экспериментально полученной (φ_e) плотности энергии лазерного импульса и оценка термонапряжений (σ), приводящих к отслаиванию ИТО. Также в таблице представлены поверхностные сопротивления (R_b , R_a) и толщина пленки (l_b , l_a) до и после отслаивания. Толщина пленки в исследуемых образцах практически не влияет на параметры облучения, приводящего к отслаиванию, что может говорить о малом градиенте температур в слое ИТО за время импульса.

Из таблицы видно, что в процессе лазерной обработки происходит незначительное увеличение толщины ИТО, предположительно связанное с увеличением пористости пленки при нагреве. Также отмечается небольшое увеличение прозрачности (рис. 3) при значительном уменьшении проводимости пленки. Снижение проводимости может быть связано с неполной релаксацией напряжений после отрыва, что приводит к уменьшению

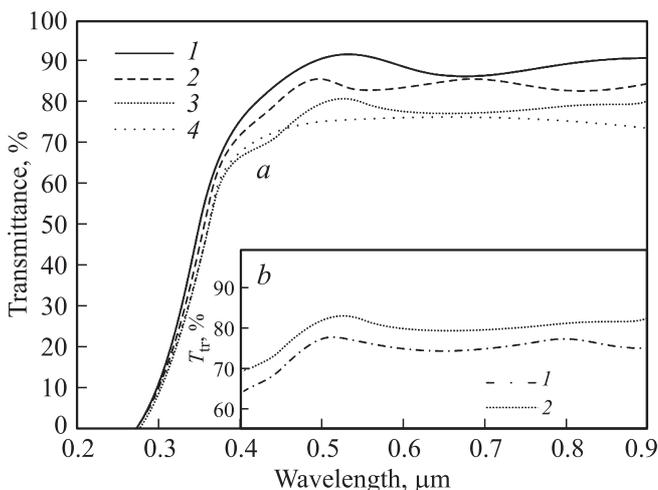


Рис. 3. Спектры пропускания отдельных пленок с толщинами 360 (1), 450 (2), 720 (3), 830 нм (4). На вставке — сравнение спектров пропускания пленки толщиной 720 нм до (а) и после (б) отслаивания.

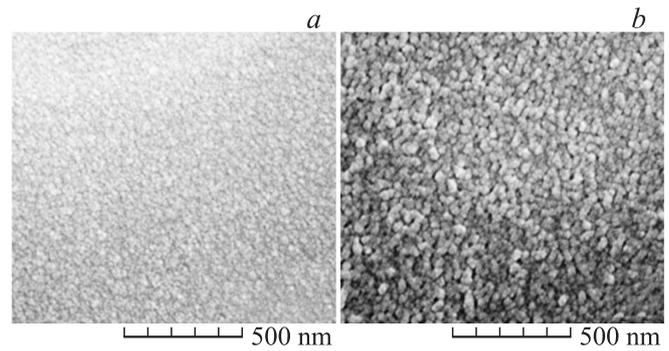


Рис. 4. Изображения поверхности пленки (толщина 720 нм), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа до (а) и после (б) обработки лазером.

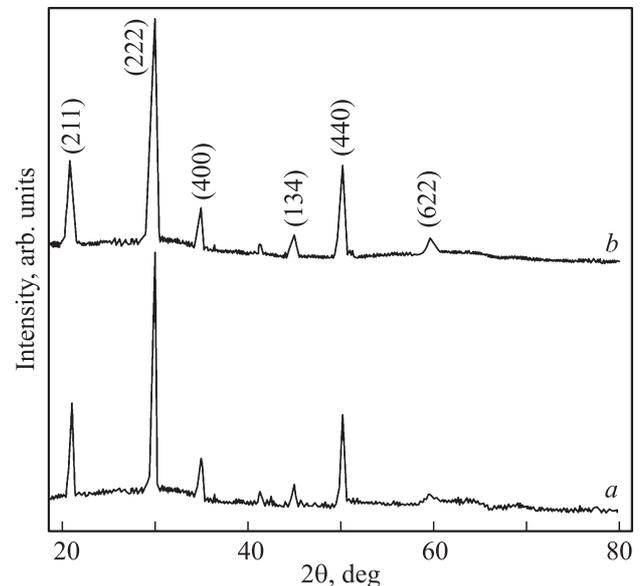


Рис. 5. Дифрактограммы пленки (толщина 720 нм) до (а) и после (б) обработки лазером.

подвижностей носителей заряда в ИТО [31,32]. Также деградацию проводимости ИТО при нагреве на воздухе можно объяснить испарением атомов металлов с поверхности пленки, при этом происходит адсорбция атмосферного кислорода. Предполагается, что кислород адсорбируется на поверхности, захватывает электрон и формирует отрицательный поверхностный заряд, из-за чего уменьшается подвижность основных носителей [21]. Увеличение прозрачности пленок может быть обусловлено уменьшением количества рассеивающих границ при увеличении размера кристаллических зерен (рис. 4) в ИТО после нагревания.

На рис. 5 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок ИТО до и после лазерного облучения. Существенных изменений интенсивности пиков не наблюдается, но можно отметить небольшое уширение пиков, вызванное увеличением числа дефектов в пленке [33].

4. Заключение

На основании результатов исследований можно сделать вывод, что с помощью лазерного облучения микросекундной длительности возможно провести отслаивание тонких пленок ITO с толщинами от 360 нм без их разрушения. Проведена оценка вызванных лазерным нагревом термонапряжений, $(0.8-1) \cdot 10^9$ Н/м², приводящих к отслаиванию. Отделенные таким методом пленки ITO имеют в оптическом диапазоне 450–900 нм пропускание > 65% и поверхностное сопротивление ~ 1.2 кОм/□. Для снятия остаточного напряжения после отслаивания и переноса пленок при необходимости предлагается провести дополнительный отжиг при небольших температурах. Отделенные от несущих их подложек пленки могут быть перенесены на принимающие подложки, например, для включения в промежуточный или готовый продукт, или использованы в исследовательских целях. Следует отметить крайнюю хрупкость отделенных пленок, вызывающую растрескивание при их переносе. Поэтому методы работы с отделенными ITO пленками нуждаются в дополнительном исследовании.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-60090 мол_а_дк).

Список литературы

- [1] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky. *Electrochromism and electrochromic device* (Cambridge, Cambridge University Press, 2007).
- [2] S.H. Kim, N. Park, T.Y. Kim, G.Y. Sung. *Thin Sol. Films*, **475**, 262 (2005).
- [3] T. Maruyama, K. Fukui. *Thin Sol. Films*, **201** (2), 297 (1991).
- [4] C. May, J. Strumpfel. *Thin Sol. Films*, **351** (1–2), 48 (1999).
- [5] Д.А. Зуев, А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Ф.В. Лебедев, О.Д. Храмова, И.А. Петухов. *ФТП*, **46** (3), 425 (2012).
- [6] J.H. Shin, S.H. Shin, J.I. Park, H.H. Kim. *J. Appl. Phys.*, **89**, 5199 (2001).
- [7] H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, M. Motoyama. *Thin Sol. Films*, **411**, 32 (2002).
- [8] Л.П. Амосова, М.В. Исаев. *ЖТФ*, **84** (10), 127 (2014).
- [9] А.И. Бажин, А.Н. Троцан, С.В. Чертополов, А.А. Стипаненко, В.А. Ступак. *ФИП [PSE]*, **10** (4), 342 (2012).
- [10] D. Choi, S.-J. Hong, Y. Son. *Materials*, **7**, 7662 (2014).
- [11] M. Hoheisel, A. Mitwalsky, C. Mrotzek. *Phys. Status Solidi*, **123**, 461 (1991).
- [12] R. Delmdahl, R. Patzel, J. Brune. *Physics Procedia*, **41**, 241 (2013).
- [13] M. Alexe, U. Gosele. *Wafer Bonding: Applications and technology* (Springer Science & Business Media, 2013).
- [14] C.H. Lee, S.J. Kim, Y. Oh, M.Y. Kim, Y.-J. Yoon, H.S. Lee. *J. Appl. Phys.*, **108**, 102814 (2010).
- [15] Y.H. Do, M.G. Kang, J.S. Kim, C.Y. Kang, S.J. Yoon. *Sensors Actuators A: Physical*, **184**, 124 (2012).
- [16] М.В. Вирко, В.С. Коготков, А.А. Леонидов, В.В. Вороненков, Ю.Т. Ребане, А.С. Зубрилов, Р.И. Горбунов, Ф.Е. Латышев, Н.И. Бочкарева, Ю.С. Леликов, Д.В. Тархин, А.Н. Смирнов, В.Ю. Давыдов, Ю.Г. Шретер. *ФТП*, **50** (5), 711 (2016).
- [17] T.C. Bailey, A.M. Lemonds, S.V. Sreenivasan, J.G. Ekerdt, C.G. Willson. *J. Vac. Sci. Technol.*, **20** (6), 2857 (2002).
- [18] R. Ginzburg-Turgeman, Guion, D. Mandler. *J. Sol. St. Electrochem.*, **15**, 2401 (2011).
- [19] А.Ф. Банишев. Автореф. докт. дис. (М., Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, 2004).
- [20] Л.А. Косяченко, Е.В. Грушко, Т.И. Микитюк. *ФТП*, **46** (4), 482 (2012).
- [21] N. Manavizadeh, A. Khodayari, E. Asl Soleimani, Sh. Bagherzadeh, M.H. Maleki. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **28** (2), 57 (2009).
- [22] П.Н. Крылов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова. *ФТП*, **47** (10), 1421 (2013).
- [23] P. Fitzsimons. *PhD thesis* (Liverpool, University of Liverpool, 2012).
- [24] J.F. Ready. *J. Appl. Phys.*, **36** (2), 462 (1965).
- [25] J.K. Chen, D.Y. Tzou, J.E. Beraun. *Intern. J. Heat and Mass Transfer*, **49** (1), 307 (2006).
- [26] D. Karnakis, A. Kearsley, M. Knowles. *J. Laser Micro/Nanoeng.*, **4** (3), 218 (2009).
- [27] Z. Kántor, Z. Tóth, T. Szörényi. *Appl. Phys. A*, **54** (2), 170 (1992).
- [28] V. Schultze, M. Wagner. *Appl. Phys. A*, **53** (3), 241 (1991).
- [29] M.J. Sharma. *PhD thesis* (Stockholm, Royal institute of technology KTH, 2013).
- [30] V. Craciun, D. Craciun, X. Wang, T.J. Anderson, R.K. Singh. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **5** (2), 401 (2003).
- [31] F.O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, M. Motoyama. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **12** (1), 57 (2001).
- [32] J.S. Hsu, Ch.Ch. Lee, B.J. Wen, P.Ch. Huang, C.K. Xie. *Materials*, **9**, 720 (2016).
- [33] В.В. Ратников, Р.Н. Кютт, С.В. Иванов, М.П. Щеглов, А. Ваар. *ФТП*, **44** (2), 265 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

Microsecond pulse laser induced ITO thin film spallation from silicon substrate

D.A. Kirienko, O.Ya. Berezina

Petrozavodsk State University,
185910 Petrozavodsk, Russia

Abstract The research of the method of ITO (indium tin oxide) thin films separation from silicon substrate with the laser pulses is presented. The proposed method allows to delaminate a film thicker than 360 nm without destroying it. The separation process consists of sequential processing of surface with single 650 nm wavelength laser pulses of microsecond duration. The films which were obtained with the use of high-frequency magnetron sputtering after separation from silicon substrate had the visible light transmission coefficient of 65% and have sheet resistance of $1.2 \Omega/\square$. The estimation of thermal stress in thin films of ITO was made.