

Ömlesztett kvarc szubmikrométeres megmunkálása lézeres hátoldali folyadékos maratással

Ph.D. értekezés

Vass Csaba

Témavezető:
Dr. Hopp Béla
tudományos tanácsadó

Fizika Doktori Iskola
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

SZTE TTIK

Szeged
2010

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK.....	1
1 BEVEZETÉS	3
2 TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK.....	5
2.1 Hagyományos, többlépéses eljárások.....	5
2.1.1 Litográfias technikák	6
2.1.2 Porfúvás.....	7
2.1.3 Hidrogén-fluoridos maratás	8
2.1.4 Ion- és plazmamaratásos technikák (száraz maratási eljárások)	9
2.2 Közvetlen lézeres eljárások.....	12
2.2.1 Szén-dioxid lézer	13
2.2.2 Szabadelektron-lézer.....	14
2.2.3 Látható hullámhosszú lézerek.....	15
2.2.4 Ultraibolya tartományban működő lézerek.....	16
2.2.5 Vákuum ultraibolya tartomány: fluor lézer.....	18
2.2.6 Lágy-röntgen lézer.....	19
2.2.7 Kétimpulzusos abláció	20
2.3 Közvetett lézeres megmunkálási eljárások.....	22
2.3.1 LIBWE – lézeres hátoldali folyadékos maratás	22
2.3.2 LIPAA – lézerrel keltett plazmával elősegített abláció	28
2.3.3 LESAL – felszínen kötött réteg által elősegített lézeres maratás	30
2.3.4 LIBDE – lézeres hátoldali száraz maratás.....	32
2.4 Összefoglalás	34
3 CÉLKITŰZÉSEK.....	35
4 ALKALMAZOTT ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	36
4.1 Átlátszó céltárgy	36
4.2 Abszorbens folyadékok	37
4.3 Megmunkáló lézerek, vizsgálati módszerek	39
5 EREDMÉNYEK.....	40
5.1 Maratás - alapjelenség.....	40
5.1.1 Kísérleti elrendezés.....	40
5.1.2 Megfigyelések, első mérések	41
5.1.3 A maratási sebesség energiasűrűség-függése.....	42
5.1.4 A megmunkált felület érdessége.....	44
5.1.5 Alapkísérletek tapasztalatainak összegzése	45

5.2	Számítások, kísérőjelenségek vizsgálata.....	46
5.2.1	<i>Hőmérsékletszámítás</i>	46
5.2.2	<i>Gyorsfényképezés.....</i>	47
5.3	A mart felszín analízise	52
5.3.1	<i>Motiváció.....</i>	52
5.3.2	<i>Megfigyelések</i>	52
5.3.3	<i>Röntgen-fotoelektron spektroszkópia.....</i>	54
5.3.4	<i>Ellipszometria.....</i>	56
5.4	Hőmérsékletszámítás.....	59
5.4.1	<i>Továbbfejlesztett modell</i>	59
5.4.2	<i>Eredmények, diszkusszió.....</i>	63
5.5	Alapkutatási eredmények összefoglalása.....	66
5.6	Rácskészítés.....	69
5.6.1	<i>Bevezetés.....</i>	69
5.6.2	<i>Kísérleti elrendezés.....</i>	70
5.6.3	<i>Eredmények - alapkísérletek.....</i>	72
5.6.4	<i>A korlátok elérése: immerziós elrendezés.....</i>	79
5.6.5	<i>Összefoglalás.....</i>	83
6	MEGMUNKÁLÁSI TECHNIKÁK ÖSSZEHAONLÍTÁSA	85
7	ÖSSZEFOGLALÁS	87
8	SUMMARY	89
9	IRODALOMJEGYZÉK.....	91
10	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	103

1 BEVEZETÉS

Napjainkban számos területen alkalmaznak az ultraibolya (UV) tartományban is átlátszó, optikailag kiváló minőségű, kémiaiilag stabil, semleges és ellenálló anyagokat (kvarc - amorf ill. kristályos -, zafír, MgF_2 , CaF_2 , BaF_2). A hagyományos felhasználási területek mellett (nagy teljesítményű lézer optikák, UV optikák) néhány új területen is használnak ilyen anyagokat. Alapanyagai lehetnek például a mikrofluidikában alkalmazott eszközöknek („chipek”, reaktorok, keverők, manipulátorok, mikroküveték, stb.), valamint a megmunkálási technikák fejlődésével egyre inkább előtérbe kerülő mikrooptikai elemeknek is (magas roncsolási küszöbvel rendelkező transzmissziós ultraibolya rácsok, nyalábhomogenizátorként működő Fresnel- és mikrolencsesorok, mikrop prizmák, stb.). Az alkalmazásokhoz fontos megtalálni azt a megmunkálási módot, amely az adott feladathoz megfelelő felbontást (mikro-, szubmikrométeres) és minőséget (megfelelően kicsi felületi érdesség) szolgáltat, emellett a termelékenysége az adott igények kielégítéséhez elegendően nagy. Természetesen legalább ilyen fontos megtalálni az adott célra leginkább megfelelő, legolcsóbb anyagot, melyből a fenti elemek a kívánt minőségben elkészíthetők. A legáltalánosabb, legolcsóbb, UV-ben átlátszó anyag az ömlesztett kvarc (angol terminológiában: fused silica), ezért célszerűnek látszott a megmunkálási eljárásokat erre az anyagra kifejleszteni, kipróbálni, majd az esetlegesen szükséges kis módosításokkal alkalmazni más, ritkábban használt, drágább anyagfajtára.

Az UV-ben átlátszó anyagok finommegmunkálására léteznek hagyományos módszerek, mint például a porfúvás és a hidrogénfluoridos maratás, melyek litográfias eljárásokkal kombinálva, több lépésben, nagy termelékenységgel képesek előállítani $\approx 10\text{ }\mu\text{m}$ laterális feloldású, nem túlságosan sima (R_a érdességi paraméterük $\approx 5\text{ }\mu\text{m}$) mintázatokat. A szakirodalomban száraz maratásos technikáknak nevezett ion- és plazma maratásos eljárások a megfelelő litográfias módszerekkel kombinálva alkalmasak az átlátszó anyagok nagy felbontású mikro- és akár szubmikrométeres megmunkálására (az ultraibolya fény diffrakciós limitjénél is jobb lehet a feloldásuk, akár $\sim 50\text{ nm}$). Hátrányuk, hogy ezek az eljárások általában időigényesek, bonyolult eszközöket igényelnek, drágák, termelékenységük alacsony.

Az átlátszó anyagok megmunkálásának az előbb említett eljárásokkal szemben jó alternatívái a nagy pontosságot, jó feloldást, bizonyos esetekben megfelelő megmunkálási sebességet is biztosító lézeres eljárások: létezik közvetlen és közvetett lézeres megmunkálási mód aszerint, hogy a lézernyaláb önmagában, közvetlenül távolítja el a céltárgy anyagának kicsiny részét, vagy közvetve, valamilyen segédanyagot használva. A közvetlen lézeres megmunkálás egyrészt megvalósítható olyan lézerrel, melynek hullámhosszán a megmunkálandó anyagoknak már jelentős a fényelnyelése, így a lézeres anyageltávolítás alapjelensége, az abláció játszódik le, pl. fluor-lézer ($\lambda=157\text{ nm}$), széndioxid lézer ($\lambda=10,6\text{ }\mu\text{m}$) vagy lágy-röntgen lézer ($\lambda\sim 10\text{ nm}$) használatakor. Másrészt, ha elegendően nagy teljesítménysűrűségű nyalábot használunk (melyet legegyszerűbben az impulzushossz csökkentésével érhetünk el - femtoszekundumos lézerekkel), akkor a kétfotonos fényelnyelés valószínűsége megnő, így az ultrarövid impulzus számottevő részét képes elnyelni a céltárgy, ami miatt az egy összetett folyamat eredményeképpen megmunkálható. Az előbb említett lézerek, lézerrendszerek (pl. F_2 , femtoszekundumos vagy lágy-röntgen lézer) igen drágák, bonyolultak, nehezen kezelhetők, ezért ezek a módszerek ipari környezetben szinte alig használhatóak. Az UV-áteresztő anyagok felületének közvetlen megmunkálása excimer lézerekkel is megvalósítható. Hátránya, hogy a megmunkáláshoz szükséges nagy energiasűrűségnek ($\sim 10\text{ J/cm}^2$) köszönhetően nagyon kicsi az egy impulzussal megmunkálható felület ($< 0,1\text{ cm}^2$), ami miatt alacsony az eljárás termelékenysége, valamint hogy a megmunkált felszín viszonylag érdes, rossz minőségű.

Mindezek miatt a figyelem a közvetett lézeres eljárások felé fordult, hiszen az ezekhez alkalmazott fényforrások (excimer lézerek: ArF, KrF, XeCl, ill. a frekvencianégyszerezett Nd:YAG lézer) már ipari körülmények között is bizonyítottak. A közvetett eljárásokban a megmunkálandó anyagnak az érkező lézerimpulzussal ellentétes oldalát (hátsó oldalát) valamilyen fényelnyelő anyaggal hozzák érintkezésbe (mely lehet folyadék, vékony szénhidrogén- ill. fémréteg), ami lehetővé teszi a hatékony megmunkálást, vagy a céltárgy hátsó oldalához közel helyezett fényelnyelő anyagból lézerrel generált plazma segítségével végzik az anyageltávolítást. Az indirekt módszerek közös előnye a viszonylag kis megmunkálási lézer-energiásűrűség, és az viszonylag jó minőségű mart felszín.

A közvetett eljárások közül a legjelentősebb, a legtöbb lehetőséggel és előnnyel kecsegtető, rugalmas technika a jelen értekezés témáját képező lézeres hátoldali folyadékos maratás, a LIBWE (Laser-Induced Backside Wet Etching). A kb. 10 éve felfedezett eljárás során a megmunkálandó átlátszó anyag hátsó, megmunkálandó felületét egy, a lézer fényét erősen elnyelő folyadékkal hozzák érintkezésbe. A megfelelő paraméterekkel rendelkező, a céltárgyon keresztül érkező lézerfény a folyadék határfelülethez közeli részében elnyelődik, az átlátszó anyag egy vékony rétege pedig egy összetett folyamat eredményeképpen eltávozik a felületről. Az eljárás előnyei: egy lépésben megvalósítható megmunkálás (maszkolás nélkül), jól kontrollálható az eltávolított anyagvastagság, sima mart felszín és éles mart élek, nagy laterális feloldás, és a viszonylag alacsony megmunkálási küszöbenergiásűrűség.

Egy ilyen új technikánál fontos megérteni, hogy valójában hogyan is működik, milyen jelenségek állnak az anyageltávolítás hátterében, és azt is, hogy milyen esetleges korlátai vannak az eljárásnak. Ehhez először az alapjelenséget tanulmányoztam: különböző lézerekkel és abszorbens folyadékokkal végzett kísérleteimben a megmunkált felület és a mart szélek morfológiáját vizsgáltam atomi erő mikroszkóppal, majd tanulmányoztam egy fontosnak ítélt kísérő jelenséget, a buborékképződést, és az ennek hatására kialakuló mechanikai hatásokat. Kísérleti munkámmal párhuzamosan a jelenséget numerikusan modelleztem az egy dimenziós hővezetési egyenlet megoldásával. A modellezés bizonyos esetekben látszólag jó megoldást, máskor viszont nem a kísérleteknek megfelelő eredményt szolgáltatott. Ez inspirált további kísérleti munkára, a megmunkált felszín részletesebb elemzésére. Vizsgálataim során új jelenséget figyeltem meg: a mart felület felszíni rétege módosul, szennyeződik, melynek alapvető szerepe van az anyageltávolítási folyamatban. Korábbi modelletem a kísérleti eredményekkel kiegészítve a lézeres hátoldali folyadékos maratás jelenségére egy minden korábbi elméletnél komplexebb, a valóságot jobban leíró modellt alkottam.

Természetesen egy ilyen, a későbbiekben akár ipari környezetben is alkalmazható finommegmunkálási technika esetén fontos azt tudni, hogy minimálisan mekkora méretű struktúrák hozhatók létre vele. A legegyszerűbb mintázat, amin a laterális feloldást tesztelni lehet, a rács. Az extrém kis periódusok elérésének érdekében hagyományos két-nyaláb interferenciás elrendezésben (two-beam interferometric LIBWE: TWIN-LIBWE) végeztem a kvarc megmunkálását egy frekvencia-négyszerezett Nd:YAG lézerrel. A nyalábok beesési szögének változtatásával számos szubmikrométeres periódusú rácsot készítettem, és meghatároztam a minőség szempontjából optimális lézerparamétereket. Az elrendezést kiegészítettem egy immerziós módon illesztett becsatoló prizmával, melynek segítségével 104 nm-es, minimális periódusú rácsot készítettem, mely a jelenleg lézeres technikákkal előállított legkisebb periódusú kvarcraács. Megmutattam, hogy az általam használt elrendezésben a minimális rácsperiódust a lézer hullámhossza és az abszorbens oldat törésmutatója határozza meg, valamint azt, hogy ezen optikai limit mellett a hődiffúzió is rontja a rácsok minőségét, csökkenti a modulációs mélységet.

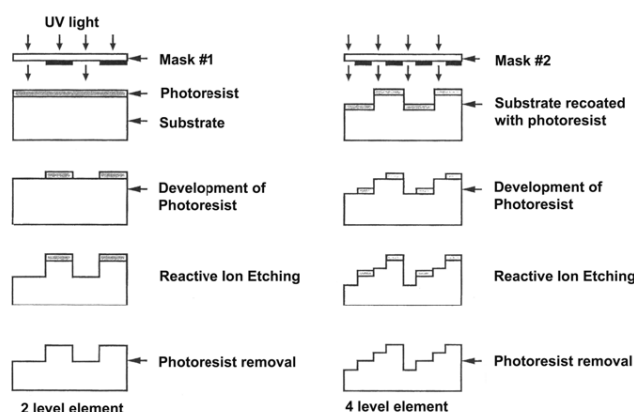
2 TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK

E fejezetben áttekintem azokat a leggyakoribb finom-megmunkálási technikákat, melyek a széles hullámhossztartományban átlátszó anyagok esetében használhatók. Természetesen ezen eljárások egy része nem ilyen anyagokra lett kifejlesztve (hiszen nagy részüket a félvezetőiparban kísérletezték ki, és ott alkalmazzák eredményesen), így nem is feltétlenül átlátszó anyagokra alkalmazhatók a leghatékonyabban. Mindenképpen fontos, hogy ezeket a módszereket összevegyük az általam kutatótt eljárással, hiszen egy alkalmazásmotivált alap kutatás esetében fontos tudni, hogy a konkurens eljárásoknak milyen előnyei, hátrányai vannak, illetve azt, hogy vannak-e vagy később merülhetnek-e fel olyan problémák, melyekre az általam vizsgált LIBWE technika lehet egy lehetséges megoldási alternatíva. Természetesen egyik eljárás sem nyújt tökéletes megoldást minden feladatra, általában kompromisszumokat kell kötni még az adott problémához legcélszerűbben választott módszer esetén is, de a választáshoz először az olyan ismeretekre, információra van szükség, ami alapján a döntést meg lehet hozni.

Kutatásaim során számos, a LIBWE alkalmazhatóságát elősegítő vagy korlátozó tényezőre derült fény, ezért a dolgozat végén egy rövid elemzésben és egy táblázatban összesítem a különböző eljárások alkalmazási lehetőségei szempontjából legfontosabb paramétereit (9. táblázat).

2.1 Hagyományos, többlépéses eljárások

A következőkben azokat a módszereket mutatom be, melyek alapsémája olyan, hogy a céltárgy struktúrázásához először egy olyan, a kívánt mintázatot tartalmazó maszkot (kontaktmaszk) kell létrehozni a céltárgy felszínén, mely ellenáll a megmunkáló eljárásnak, majd pedig az anyageltávolító eljárással a maszknak megfelelő bináris mintázatot lehet létrehozni. Ha ezzel az alapsémával szeretnénk lépcsőket vagy bonyolultabb, többféle mélységet tartalmazó mintázatokat, háromdimenziós struktúrát létrehozni, azt csak nehézkesen, sok lépésben ismétlődő maszkolással ill. anyageltávolítással, hosszú idő alatt tudjuk megvalósítani (1. ábra).



1. ábra Többlépéses hagyományos eljárás alkalmazhatósága bináris mintázatnál bonyolultabb struktúrák létrehozására

2.1.1 Litográfias technikák

A hagyományos, többlépéses finommegmunkálási eljárások alapját a litográfias technikák jelentik [1]. A megmunkálási sémák rendkívül változatosak, az elv viszont azonos: a megmunkálandó céltárgy felszínén egy maszkot hoznak létre, ami lehetővé teszi a maszk által nem takart felszín megmunkálását úgy, hogy a fedett részek semmilyen változást nem szenvednek. A maszk anyagát (ami leggyakrabban fém, vagy más, a maratási módszernek ellenálló anyag) a céltárgyat megmunkáló eljárás változatlanul hagyja, vagy jóval lassabban marja, mint a céltárgyat.

A maszk mintázatának kialakítása általában közvetett módon történik: valamilyen sugárforrás fényével egy viszonylag nagy méretű „mester” maszkot képeznek le (nagy arányú kicsinyítéssel) a céltárgyra (vagy eljárástól függően a céltárgyon lévő maszk-vékonyrétegre) előzőleg felvitt, a sugárzásra érzékeny vékonyrétegre (rezisztre). A megvilágítás megváltoztatja a reziszt kémiai szerkezetét, így a megvilágított és a kezeletlen részek oldhatósága az ún. „előhívó” oldatokra különböző lesz, azaz szelektíven eltávolíthatóvá válik a megvilágított vagy a nem megvilágított rész (pozitív reziszt: az exponált rész eltávolítható; negatív reziszt: a nem exponált rész leoldható). A reziszt rétege tehát előhívás után tartalmazza a létrehozandó struktúrát (vagy annak negatívját). Az eljárás további részeiben ezt a mintázatot hozzák létre a maszk anyagában is, különböző, többlépéses kémiai eljárásokkal (az elv itt is az, hogy a maszk és az előhívott reziszt különböző mértékben áll ellen különböző maró és oldószereknek). Tehát egy bonyolult, többlépéses folyamat eredményeképpen kialakításra kerül egy maszk, majd pedig következik a konkrét megmunkálás, mellyel ezt a mintázatot létrehozzák a céltárgyban is.

Az alkalmazások szempontjából kulcskérdés a létrehozandó mintázatok laterális mérete. Az elektromágneses sugárzások diffrakciós elméletéből tudjuk, hogy az elérhető minimális struktúraméret egyenesen arányos a sugárzás hullámhosszával (λ), valamint fordítottan arányos a leképezőrendszer numerikus apertúrájával (NA), tehát a jó feloldás (kis struktúraméret) eléréséhez célszerű rövid hullámhosszúságú forrást, valamint nagy numerikus apertúrájú leképezőrendszert választani.

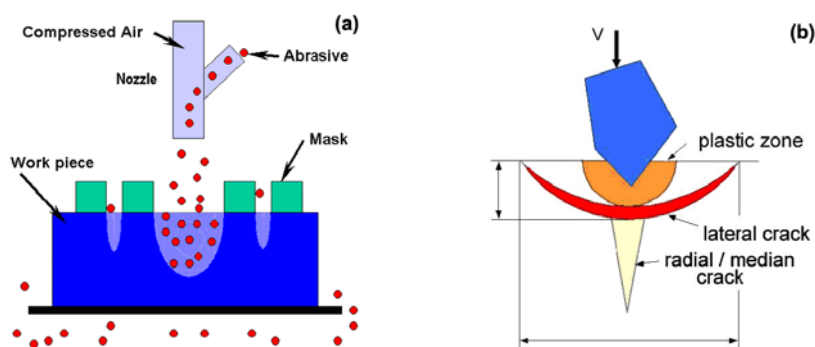
Mikrométeres, vagy annál nagyobb mintázatok létrehozásához elegendő egyszerű UV lámpát használni egy viszonylag jó leképezőrendszerrel. Szubmikrométeres mintázatok készítéséhez használt technikák közül a leggyakoribb, az **UV litográfia**, melyet 157-351 nm-es hullámhosszúságú lézerforrásokkal valósítanak meg (F_2 , ArF, KrF, XeCl, XeF). Manapság 193 nm-es hullámhosszú ArF excimer lézert használnak a processzorok, memóriaelemek előállítására. A leképezésre nagy transzmisszióval rendelkező, viszonylag kedvező árú ömlesztett kvarc elemeket alkalmaznak immerziós elrendezésben, mellyel egynél nagyobb numerikus apertúra, azaz a negyed hullámhossznál kisebb vonalszélesség is elérhető. Az eljárás feloldásának növelésével a technikai nehézségek is rendkívüli mértékben növekednek. Jelenleg kísérletek folynak a **VUV** (vákuum-ultraibolya) tartományban működő F_2 lézerekkel ($\lambda=157$ nm). Itt a legnagyobb nehézséget a megfelelően alacsony abszorpciójú és hosszútávon állandó törésmutatójú anyagok megtalálása, ill. az ezek alternatívájaként felmerülő, tükrökből álló optikai rendszerek kifejlesztése jelenti. Az extrém ultraibolya (**EUV**) **litográfiában** lézerekkel keltett magas hőmérsékletű plazmából kilépő $\lambda \sim 10$ nm hullámhosszú sugárzást, valamint reflektív optikákat (sűrűlódó beesésű többrétegű tükröket - bragg-reflektorokat) használnak. Ezzel az eljárással manapság kb. hasonló feloldások érhetők el, mint az UV litográfiával, viszont itt van lehetőség a fejlődésre, hiszen a jelenlegi feloldási határ nincs az elvi határ közelében, bár a rövid hullámhossz miatti technikai nehézségek itt is nagyok. A **röntgen litográfiák** $\lambda \sim 1$ nm-es hullámhossza és a technika nagy mélységélessége (ami ígéretes profilokat eredményez és nem érzékeny a felszíni egyenetlenségekre), elvileg kiváló alternatíva lenne, de sajnos bonyolultsága és ára miatt egyelőre ipari alkalmazása még várat magára.

A litográfiai technikák között említik az elektromágneses hullámok helyett részecske forrást alkalmazó, többnyire direktírasos technikákat is, úgymint az **ion-nyalábos** és az **elektron-nyalábos litográfiát**. Az előbbi általában folyékony fém (pl. gallium) ionokat használ, és az elérhető feloldása ~ 100 nm. Legnagyobb hátránya, hogy az ionok szennyezik a céltárgyat. Az elektron-nyalábos litográfiát nagy felbontású maszkok készítésére használják. Legfontosabb előnye a kiváló, az UV fény diffrakciós limitjét jóval meghaladó, akár 5 nm-es feloldás, míg hátrányai a lassúság, nagyon magas ár (6-10 MUSD) ill. a rendszer bonyolultsága. Egy 300 mm-es „wafer”-en kb. 100 nm-es struktúrák elektron-nyalábos litográfiával történő létrehozása néhány napot vesz igénybe, míg fotolitográfiával ez mindössze néhány percig tart.

Említésre méltó még két, az előbbiektől eltérő technika, a **nano-lenymatkészítés** (nanoimprint lithography - NIL), és a **pásztázó szonda litográfia** (scanning probe lithography - SPL), melyeknek vélhetően jelentős szerepük lesz a közeljövőben. Az elsőnél (NIL) egy kemény mesterdarabot nyomnak bele egy kezdetben puhább célszármazékba, ami különféle, itt nem részletezett folyamat eredményeképpen később megszilárdul, megköt, így másolva át a „mesterdarab” mintázatát a céltárgyba. Ennek a módszernek óriási előnye a nagy termelékenység és a viszonylag egyszerű gyártási eljárás. Az UV-ben átlátszó anyagok megmunkálására ez az eljárás a céltárgy általában magas olvadáspontja miatt nem igazán alkalmas, de „mesterdarabként” a más eljárással megmunkált speciális átlátszó anyagok kiválóan alkalmasak lehetnek. A pásztázó szonda litográfia esetében egy, a felszín felett mozgó nanométeres méretű tűvel lehet a felszínt manipulálni, módosítani. A céltárgy viszonylag nagy keménysége miatt ez sem igazán használható UV-áteresztő üvegek megmunkálására.

2.1.2 Porfúvás

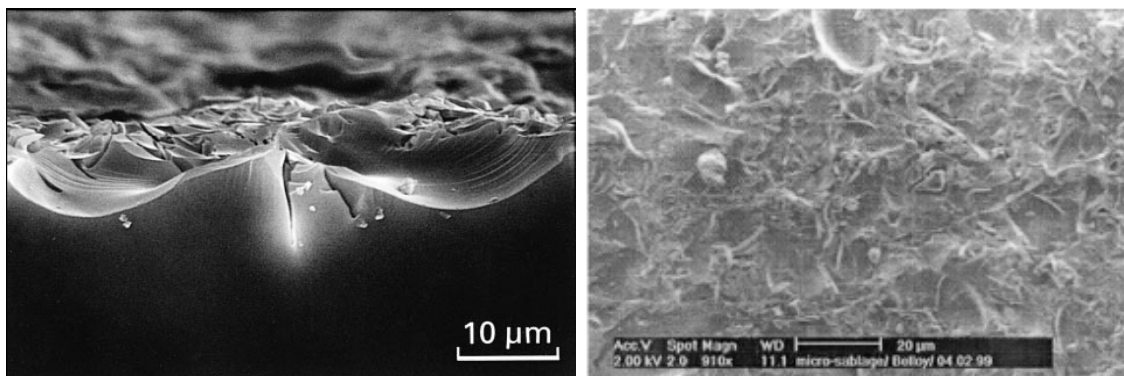
A szilárd anyagok egyik legegyszerűbb megmunkálási eljárástípusai a mechanikai roncsoláson alapuló módszerek. A klasszikus forgácsolási, csiszolási eljárásokkal nem hozhatók létre tetszőleges mikrométeres struktúrák, viszont léteznek speciális módszerek, melyekben az erodáló anyag nincs rögzítve, hanem a csiszolóhoz használt kemény részecskék nagy sebességgel, koncentráltan csapódnak a megmunkálandó felületbe. Ennek a számos területen alkalmazott, homokfúvás néven 1870-ben szabadalmaztatott eljárásnak [2-8] a mechanizmusát mutatja a 2. ábra [6].



2. ábra A porfúvás sematikus rajza (a), és az üvegek roncsolásának szemléltetése (b) [6]

Egy csőben nagy sebességgel áramló sűrített levegőbe belekeverik a csiszolószemcséket, melyek becsapódnak a céltárgyba és roncsolják azt. A részecskék anyaga leggyakrabban alumínium-oxid, kvarc, vagy akár gyémánt is lehet [7], átmérőjük 10-250 μm között változik (jó feloldás eléréséhez 10-30 μm a jellemző méret), míg a részecskék

becsapódás előtti sebessége bizonyos esetekben akár a hangsebességet is megközelítheti (30-250 m/s). A részecskék a becsapódás után a felülettel párhuzamos és arra merőleges repedéseket hoznak létre (2.b. ábra); ha a laterális repedés eléri a felszínt, az anyag leválik, letörik. Ennek a viszonylag durva, és mikrométeres mérettartományban nem kontrollált eltávolítási mechanizmusnak köszönhetően a megmunkált felület meglehetősen rossz minőségű, repedezett, az érdessége nagy ($R_a > 1 \mu\text{m}$) (3. ábra).



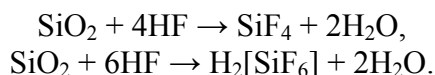
3. ábra Porfúvott üvegfelszín elektronmikroszkópos képei (a) [7], (b) [2]

A megmunkálás viszonylag gyors: 10 μm anyagvastagság távolítható el másodpercenként. Ez természetesen erősen függ a céltárgy anyagától: pl. 1 mm vastag üvegréteg eltávolítása egy kb. 1 cm^2 -es felületről hozzávetőlegesen 2 percig tart (Park és munkatársai 5-10 cm/s -os szkennelési sebességet alkalmaztak az üveg eszközök elkészítéséhez [6, 8]). Az eljárás legnagyobb feloldása $\approx 10 \mu\text{m}$, de az így létrehozott mintázatok laterális méretei inkább a 100 μm -es nagyságrendbe esnek. A megmunkált struktúra definiálására mind acél kontakt-maszkot, mind pedig litográfiával létrehozott maszkot használnak. Amennyiben szükséges, a fúvóka megdöntésével akár a maszk alatti részeket is el lehet távolítani.

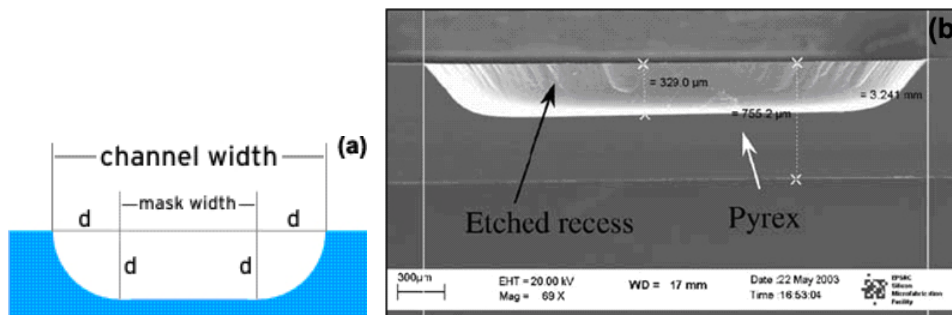
A rossz minőségű kezelt felszín nem teszi lehetővé, hogy ezzel az eljárással optikai elemek készüljenek, de mikrofluidikai chippek (akár 100 μm -es csatornák) vagy a mikroelektromechanikai rendszerek (MEMS) egyes elemei is elkészíthetők ilyen módon (pl. érzékeny üveg gyorsulásmérők [8]). Az eljárás előnye, hogy gyors, termelékeny, egyszerű, hátránya a rossz minőségű megmunkált felszín, valamint az, hogy a maszkolás szélein nincsenek éles élek, a sarkok lekerekítettek.

2.1.3 Hidrogén-fluoridos maratás

A szilárd anyagok másik nagyon kézenfekvő megmunkálási módja a kémiai maratás. Keresni kell egy olyan folyadékot, ami a kezelendő anyaggal kémiai reakcióba lép, és a reakció terméke eltávozik a felületről. A nagyrészt szilícium-dioxidból álló üvegek esetén a hidrogén-fluorid (HF) vizes oldata a megfelelő folyadék. A maratás a következő reakciókon alapul:



Az üvegek amorf szerkezete miatt az eljárás izotrop anyageltávolítást valósít meg, vagyis a HF a maratási mélységgel közel azonos mértékben a maszk alól is kimarja az üveget, ami az eljárás laterális feloldását jelentősen korlátozza (4. ábra).



4. ábra. Az izotrop maratás okozta „alámarás” és a maratási profil szemléltetése (a) [9];
mart üveg keresztmetszetéről készített elektronmikroszkópos kép (b) [10]

Az eljárás egyik nehézségét és egyben újabb hátrányát éppen a HF rendkívül nagy reakciókészsége és egészségre ártalmas volta jelenti, mely egyrészt megnehezíti az anyag kezelését, másrészt nagy körültekintést és óvatosságot követel a vele dolgozóktól (már a testfelület 2,5%-ának tömény HF-dal való érintkezése is halált okoz). A módszer nyilvánvaló előnyeinek köszönheti azt, hogy e nehézségek ellenére alkalmazzák: nagy szelektivitás (a SiO_2 maratási sebessége sokkal nagyobb, mint a Si-é); könnyű maszkolhatóság (fotorezisztrel, Cr/Au maszk segítségével); a maratási sebesség jól reprodukálható, tervezhető; a maratáshoz szükséges eszközök egyszerűek, és a szigorú biztonsági előírások ellenére sem túl drágák.

A maratási sebesség (mely szobahőmérsékleten például tömény állapotban (48%) kb. 100 nm/min egy átlagos üvegre) függ a hőmérséklettől, a HF koncentrációjától és természetesen kismértékben a mári kívánt üveg típusától is. A legtöbb esetben kevergetéssel valamelyest gyorsítható a folyamat. Az HF maratással létrehozható struktúra mélysége 10-300 μm , a csatorna szélessége 10-600 μm [10, 11]. A mart felszín viszonylag sima, az elérhető maximális feloldás az izotropia miatt korlátozott. Nagy termelékenységé miatt az eljárást főként mikrofluidikai eszközök gyártására használják [9, 12].

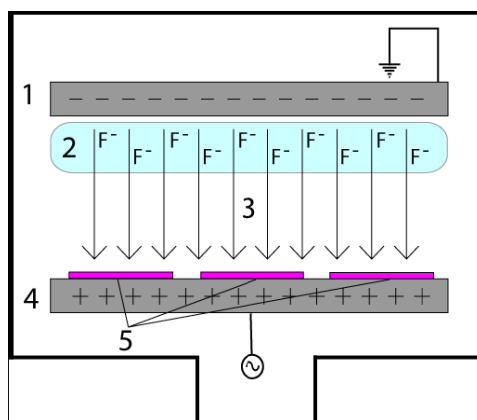
2.1.4 Ion- és plazmamaratásos technikák (száraz maratási eljárások)

Az előző két módszernél összetettebb, bonyolultabb apparátust igényelnek az ún. száraz maratási eljárások. Ezt az összefoglaló nevet az irodalomban az ion- és plazma-maratási technológiákra használják. Elsősorban a kémiai maratás izotrop voltának - és az ennek köszönhető 2-3 μm -es feloldási határnak - volt köszönhető, hogy ki kellett fejleszteni a félvezetőiparban egy anizotrop eljárást, amivel a mikrométeres vagy szubmikrométeres laterális felbontás mellett viszonylag mély (néhány 100 nm-es, vagy akár mikrométeres) mintázatok is létrehozhatók.

Az ilyen folyamatok során a reaktív plazma mind fizikai mind kémiai kölcsönhatásba léphet a felülettel. A pusztán fizikai kölcsönhatás jellemzően a nagy energiájú ionok (Ar^+ , Xe^+) és a felület között jön létre. Analógiával élve, a pusztán fizikai folyamat akár atomi méretű porfúvásként is felfogható. Ha a plazma tartalmaz olyan részecskéket, amelyek képesek a bombázott felszínnel reakcióba lépni, akkor a maratási sebesség növelhető, a megmunkált felület felszíni tulajdonságai kismértékben módosíthatók. A félvezetőiparban a kb. 1970-től kezdődően bevezetett ezen eljárásoknak számos fajtája létezik, most az átlátszó anyagok megmunkálására is alkalmazott leggyakoribb módszereket tekintem át.

A **reaktív ion maratás** (RIE) során (5. ábra) kis nyomású közegben (3-300 mTorr) általában fluort tartalmazó plazmát generálnak (leggyakrabban trifluorometán - CHF_3 , ill. freon - C_2F_6 és argon keverékét használva) 13,56 MHz-es rádiófrekvenciás (RF)

elektromágneses mezővel. A plazma ionjai elektront vesznek fel, majd pedig az elektródák között lévő néhány 100 V-os feszültségkülönbség hatására a pozitív elektródán lévő céltárgyak felé gyorsulnak. A folyamat eredményeképpen mind kémiai, mind pedig fizikai kölcsönhatásokkal maradék az átlátszó anyag maszkkal nem fedett felszíne.

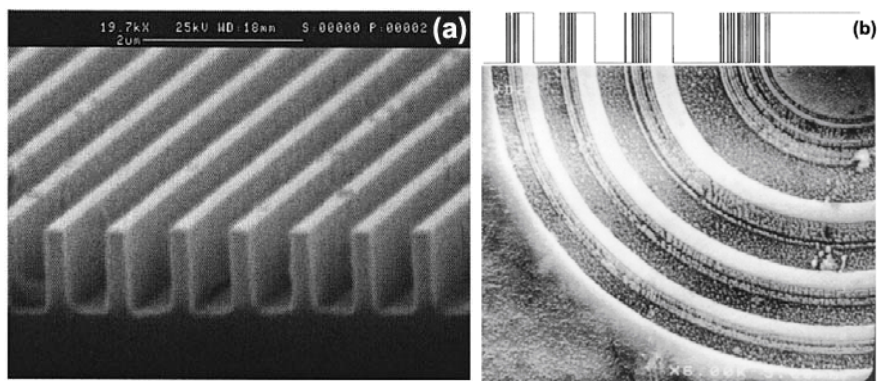


5. ábra A reaktív ion maratás sémája:

1, 4: elektródák 3: elektromos mező 2: gyorsított reaktív ionok, 5: céltárgyak

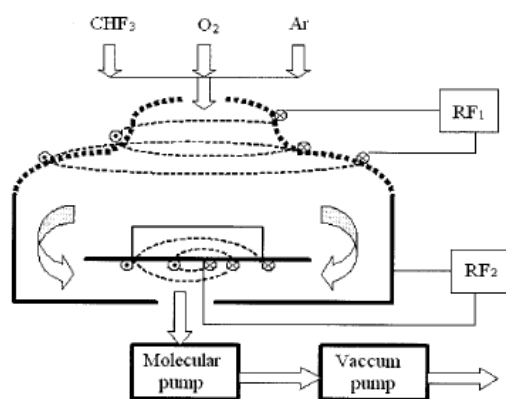
Bennion és munkatársai ilyen technikával készítettek 449 nm-es periódusú rácsot optikai szálba: az előzőleg „spin coating”-gal a céltárgyra felvitt fotorezisztbe rácsot exponáltak kétnyaláb-interferenciás elrendezésben argonlézerrel (457,9 nm), majd előhívás után a rács maratása trifluorometán-plazma használatával történt. A maradék fotoreziszt eltávolítására oxigén plazma maratást használtak [13]. Látható, hogy még ennél a viszonylag egyszerű elrendezésnél is (ahol a megmaradó fotorezisztet maszkként használják, és nem alakítottak ki külön fémmaszkot) viszonylag sok megmunkálási lépésen megy keresztül a mintadarab.

Ha ki akarjuk használni a RIE által elérhető legjobb feloldást (50-100 nm), akkor a maszkkészítési módszereken is újítani kell. Az előzőekben ismertett eljárások közül (2.1.1 fejezet) laboratóriumi körülmények között az elektronnyalábos maratást használják leggyakrabban, ha a fény diffrakciós limitjénél kisebb struktúrák előállítására van szükség. Először a céltárgyra valamilyen fémréteget (arany/króm) párologtatnak, majd erre polimetilmetakrilát (PMMA) réteget visznek fel, amibe elektronnyalábbal beleírják a mintázatot. Ezt követi az előhívás és további maratás vagy leválasztás, hogy a soklépéses folyamat végén kialakuljon a maszk. Ekkor következhet maga a megmunkálás. Clausnitzer és munkatársai nagy diffrakciós hatásfokú, 800 nm-es periódusú, ömlesztett kvarc transzmissziós rácsot készítettek ilyen soklépéses RIE eljárással (6.a. ábra) [14]. J. N. Mait és munkatársai hasonló módon kvarcba készítettek 60 nm-es laterális méretű bináris mintázatok (6.b. ábra) [15]; emellett az irodalomban számos példát lehet találni az átlátszó anyagok reaktív ion maratással történő finommegmunkálására [16-19].



6. ábra RIE-vel készített mintázatok:
(a) Transzmissziós kvarcrács [14] (b) bináris struktúra [15]

Az 5. ábrán ismertetett reaktív ion maratás továbbfejlesztéseként jöttek létre az **induktívan csatolt plazma (ICP) technológiák**. Ezek legnagyobb eltérése az előzőektől, hogy itt 2 db függetlenül szabályozható rádiófrekvenciás forrás van, az egyikkel az ionáramot állítják be (ICP teljesítmény), a másikkal az ionok energiáját, természetesen egymástól függetlenül (7. ábra), amely módosítás az előzőeknél nagyobb maratási sebességet eredményez.



7. ábra Az induktívan csatolt reaktív plazma maratás sémája

ICP RIE berendezést használtak Wang és munkatársai 1600 nm-es periódusú diffrakciós kvarcrács előállításához [19], valamint Li és munkatársai akár több 10 μm -es mélységű, néhány mikrométeres laterális méretű csatornák előállítására [18].

Az ICP RIE eljárás [20] lehetővé teszi viszonylag nagy maratási sebességek (0,6 $\mu\text{m}/\text{min}$) elérését és nagyon sima mart felszín létrehozását (R_a érdességi paraméter 4 nm körüli). Legnagyobb hátránya a rendszer bonyolultsága és magas ára. Ipari elterjedését e két dolog jelentősen hátráltatja, még akkor is, ha a szintén nagyon költséges elektronnyalábos litográfiával együtt használva nagyon jó minőségű, mély, néhány 10 nanométeres laterális feloldású mintázatokat lehet segítségével készíteni.

Albert és munkatársai egy az ionokkal történő megmunkálást és a kémiai maratást ötvözték egy maszk nélküli direktírasos technikában [21]: a kísérleteikben Si^{++} ionnyalábbal módosították amorf kvarc felszínét. A módosított részt kémiai maratással szelektíven távolították el (HF , ill. $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ oldattal) kihasználva azt, hogy a besugárzott, szilíciummal szennyezett felszín maratási sebessége 2-3-szor nagyobb, mint a kezeletlen amorf kvarcé. Az

ionbesugárzás előtt egy 20 nm vastag alumínium réteget vittek fel a céltárgyra, hogy elkerüljék a minta feltöltődését (ezt később kálium-hidroxiddal távolították el). Ez a módszer gyorsnak egyáltalán nem nevezhető (egy 1x1 mm²-es 720 nm periódusú rács elkészítése kb. 40 percet vesz igénybe), bár még mindig gyorsabb ez a maszk nélküli technika, mint egy foto- vagy elektronlitográfia alapú reaktív ion maratásos soklépéses eljárás. Az elérhető legjobb feloldás 100 nm körüli (az ionnyaláb mérete határozza meg), míg a struktúra mélysége akár 200-400 nm is lehet, ami igen figyelemre méltó mélység/szélesség arány. Az eljárás hátránya, hogy technikai háttere bonyolult, költséges (stabil, megbízható ionforrást igényel). A sebessége és az ára nem teszi lehetővé, hogy sorozatgyártásban állítsanak elő ilyen eljárással diffraktív optikai elemeket, de egyedi elemek készítésére kiválóan alkalmas.

2.2 Közvetlen lézeres eljárások

Az előző fejezetben ismertetett hagyományos eljárásokkal szemben a lézerek több szempontból is versenyképes alternatívát kínálhatnak. Amennyiben valamilyen felszíni mikrostruktúrát lézerrel kívánunk létrehozni, legegyszerűbb azt a kívánt mintázatot tartalmazó maszknak a megmunkáló lézernyalábbal való leképezésével (kicsinyítésével) megtenni, így a kívánt struktúrát a nagyarányú kicsinyítés miatt megfelelően nagy energiasűrűségű lézernyaláb közvetlenül, egy lépésben hozza létre a céltárgyon. Így nincs szükség a bonyolult, sok lépésben megvalósítható maszk elkészítésére a megmunkálandó anyag felszínén. Természetesen itt is szükség van egy olyan maszkra, amit leképezünk, azonban ezzel szemben kevésbé szigorúak a követelmények, mint a kontaktmaszkokkal szemben. Egyrészt a kicsinyítésnek köszönhetően a maszk mérete lehet a kicsinyítés miatt nagyobb (ami rosszabb felbontást is megenged), valamint az anyagának kisebb energiasűrűségű lézerimpulzussal szemben kell ellenállónak lenni annál, mintha kontaktmaszkként használnánk. Ilyen leképezési technikával jóval egyszerűbben hozhatók létre a bináristól különböző, akár felszíni háromdimenziós mintázatok, csak a leképezett maszkot kell megfelelően cserélni. A leképezés során jó felbontás eléréséhez kis hullámhosszú lézer, ill. nagy numerikus apertúrával rendelkező leképezőrendszer szükséges.

A leképezés mellett a másik alapvető lézeres megmunkálási módszer a direktírás. Ennek során a lézernyalábot a kívánt célnak megfelelő kis méretűre fókuszálják, majd ezzel az elegendően nagy energiasűrűségű folttal pásztázzák végig a megmunkálandó felületeket. A direktírás sokkal lassúbb a leképezésnél, de bizonyos esetekben ez lehet az adott célnak megfelelő eljárás.

A közvetlen lézeres megmunkálás minimális feltétele, hogy a lézer energiája elnyelődjön a megmunkálni kívánt anyagban, aminek következtében fototermális (a fény energiája hővé alakul) és/vagy fotokémiai változásokat (a lézersugárzás fotonjai a céltárgy kémiai kötéseit bontják) hoz létre abban. Amennyiben a nyaláb energiasűrűsége meghaladja a megmunkálási küszöbenergiasűrűséget, a besugárzott céltárgy felszíni rétege eltávolítható az előbb említett folyamatok következményeként (a jelenség neve abláció). Az abláció folyamatában az alapvető fototermális és fotokémiai effektusok mellett szerepet játszhat a kirobbanó anyagfelhő fényelnyelése, reflexiója, az abszorpció telítődése, hődiffúzió és az inkubáció is.

Azoknál az anyagoknál, melyek széles hullámhossztartományban átlátszóak (ultraibolyától a közeli infravörösig), a közvetlen lézeres megmunkálás pontosan az átlátszóságuk miatt ütközik akadályba, hiszen ezek az anyagok nem, vagy csak nagyon kis mértékben nyelik el az e hullámhossztartományon sugárzó lézer fényét. Ahhoz, hogy ezeknek az átlátszó anyagoknak a felületéről közvetlenül lézernyaláb segítségével egy vékony, jól definiált mélységű és laterális mintázattal rendelkező részt távolítsunk el, olyan sugárzást kell alkalmazni, melynek hullámhossza a céltárgy nem átlátszó (távoli ultraibolya - $\lambda < 180$ nm -),

illetve hosszú hullámhosszúságú infravörös - $\lambda > \sim \mu\text{m}$). Például ömlesztett kvarc esetén az átlátszóság tartománya $\sim 185\text{ nm-től } 2500\text{ nm-ig}$ terjed, tehát a 185 nm-nél kisebb és 2500 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú lézerekkel lehet csak viszonylag hatékony anyageltávolítást megvalósítani. Bár mindkét „szélsőséges” hullámhossztartományú ablációra lehet példát találni, a mikro- vagy szubmikrométeres direkt megmunkálásra mégis inkább a jobb feloldást kínáló vákuum-ultraibolya (VUV) lézerek, vagy az ennél kisebb hullámhosszú sugárforrások bizonyultak jó megoldásnak.

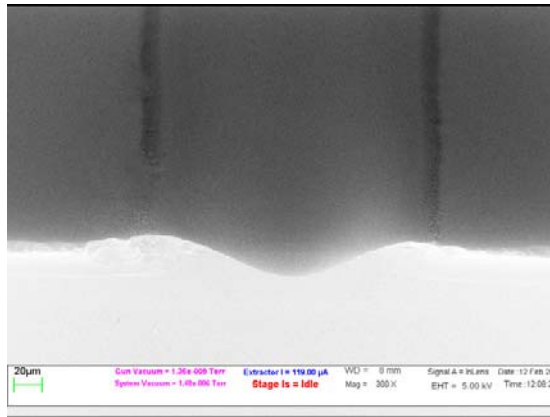
Ha a nyilvánvaló nehézségek ellenére az átlátszóság hullámhossztartományában kívánjuk a maratást megvalósítani, akkor ezt nagy intenzitású nyalábbal tudjuk elérni. Ebben az esetben az intenzitást úgy kell megválasztani, hogy a két- vagy többfotonos abszorpció elegendően nagy legyen ahhoz, hogy az elnyelt sugárzás a mintában maradandó változást, anyageltávolítást okozzon. Nagy intenzitást érhetünk el a lézer fókuszálásával és/vagy ultrarövid lézerimpulzusok alkalmazásával, ezért ömlesztett kvarcban nanoszekundumos impulzushosszúságú UV lézerekkel csak nagyon kicsi területen valósítható meg anyageltávolítás, és az sem elegendően jól kontrollált módon történik [22, 23].

A fejezet további részében ismertetem az átlátszó anyagok közvetlen lézeres megmunkálására szolgáló legelterjedtebb lézertípusokat és eljárásokat, valamint azok fontosabb előnyeit és hátrányait.

2.2.1 Szén-dioxid lézer

Nagy teljesítményének és viszonylag alacsony árának köszönhetően a szén-dioxid (CO_2) lézert az ipar számos területén alkalmazzák, főként vágásra és hegesztésre. Emellett előszeretettel használják sebészeti lézerszikeként, ill. a plasztikai korrekciós műtétéknél. E széles körű alkalmazhatóságát annak köszönheti, hogy jó hatásfokkal sugároz olyan hullámhosszon ($\lambda = 10,6\text{ }\mu\text{m}$), amelyen a legtöbb anyagnak (így a biológiai szövetek alapját képező víznek is) nagy az abszorpciója. Az infravörös lézerfotonok energiája az anyag kötéseinek rezgési módusainak gerjesztésével alakul át hőenergiává. A szén-dioxid lézer fotonjait az üvegek és az ömlesztett kvarc is elnyeli, ami jó hatásfokú megmunkálást tesz lehetővé. Cheng és munkatársai ömlesztett kvarc anyagú mikrofluidikai chip-ek készítéséhez használtak CO_2 lézert [24]. Az általuk alkalmazott rendszerrel viszonylag nagy ($\approx 100\text{ }\mu\text{m}$) volt a csatornák legkisebb szélessége, míg a maximális mélység akár $200\text{ }\mu\text{m-nél}$ is nagyobb lehetett. A CAD szoftverrel tervezett struktúrákat direktírási technikával készítették: a lézer fényét ZnSe lencsével fókuszálták a mintadarabra, amit laterális irányban mozgattak egy programozható asztalkán. Az általuk használt lézer maximális teljesítménye 25 W volt, míg a szkennelési sebesség viszonylag nagy, akár 600 mm/s is lehetett.

A CO_2 -lézerekkel megvalósított anyagmegmunkálás alapvetően termális folyamatokon alapul. Ezt támasztják alá az ömlesztett kvarcba készített csatornák szélein kialakuló, a 8. ábrán is megfigyelhető perem-szerű kidudorodások (magasságuk: $1\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$), melyek az anyageltávolítási folyamat során megolvadt majd visszafagyott kvarchalmok (8. ábra). Nagy teljesítményű besugárzás esetén a megmunkált terület és környezete törmelékessé válik a nagy hőmérsékletű abláció hatására. A megmunkált felszín érdessége a létrehozható mintázat méreteihez képest nem túl nagy (RMS: $130\text{--}170\text{ nm}$).

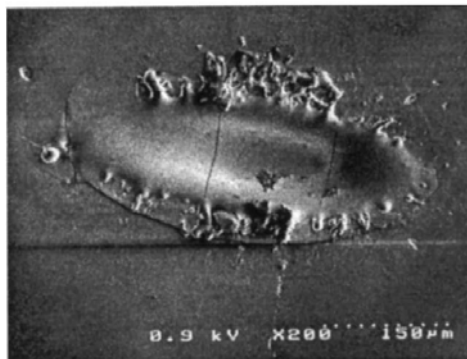


8. ábra CO_2 lézerrel ömlesztett kvarcba készített árok (nyalábátmérő: $143\ \mu\text{m}$, vonal menti energiasűrűség: $167\ \text{mJ/mm}$) [24]

Összefoglalva tehát megállapítható, hogy bár a CO_2 lézer jóval olcsóbb a legelterjedtebb UV lézereknél (excimerek vagy frekvenciakonvertált Nd:YAG), viszonylag gyors megmunkálást biztosít, de a nagy hullámhosszának és a termális effektuson alapuló anyageltávolításának köszönhetően csak viszonylag rossz felbontású mintázatok készíthetők vele, így szubmikrométeres megmunkálásra nem alkalmas.

2.2.2 Szabadelektron-lézer

A szabadelektron-lézer (free-electron laser – FEL) rövid impulzusidejű, intenzív, koherens és hangolható elektromágneses sugárzást képes kibocsájtani. Az 1977-es felfedezése óta sokáig többnyire csak néhány mikrométeres hullámhosszúságú lézersugárzás keltésére használták. Az ezredforduló óta a rövidebb, akár VUV ill. röntgen tartományban működő szabadelektron-lézerekkel [26] is kísérleteztek. Ezekkel a lézerekkel végeztek anyagmegmunkálási kísérleteket mind a néhány mikrométeres [27], mind pedig a VUV [28], ill. röntgen tartományban [29]. Ömlesztett kvarc megmunkálására Haglund és Ermer 2000-ben néhány mikrométeres ($2\text{--}10\ \mu\text{m}$) szabadelektron lézert használt [27]. Tapasztalataik hasonlóak voltak a szén-dioxid lézer esetében megfigyeltekhez: jól láthatók a megmunkált terület körüli anyagkifroccsenés, olvadás ill. visszafagyás nyomai, melyek ebben az esetben is a lézer-anyag kölcsönhatás termális folyamatokon alapuló jellegére utalnak (9. ábra).



9. ábra $6,4\ \mu\text{m}$ hullámhosszúságú szabadelektron-lézerrel megmunkált ömlesztett kvarc felszín [27]

Az infravörös szabadelektron-lézerek jóval kevésbé elterjedtek és jóval drágábbak a széndioxid lézerekénél, viszont a hasonló hullámhosszuk miatt hátrányaik hasonlóak, amennyiben ömlesztett kvarc szubmikrométeres megmunkálására használjuk ezeket az eszközöket.

Az extrém ultraibolya (XUV) tartományban működő szabadelektron lézerekkel végzett anyagmegmunkálási kísérletek alapján [29] azt mondhatjuk, hogy a néhány 10 nm-es hullámhosszú, ~25 fs-os fókuszált nyaláb akár kiváló is lehet ömlesztett kvarc megmunkálására, hiszen a termális effektusok kicsik, a mart gödör és környéke törmelék és repedésmentes. Problémát az extrém UV hullámhosszúságú nyaláb fókuszálása jelenti – a hivatkozott cikkben a tükrökkel fókuszált nyaláb foltmérete 20 μm körüli volt.

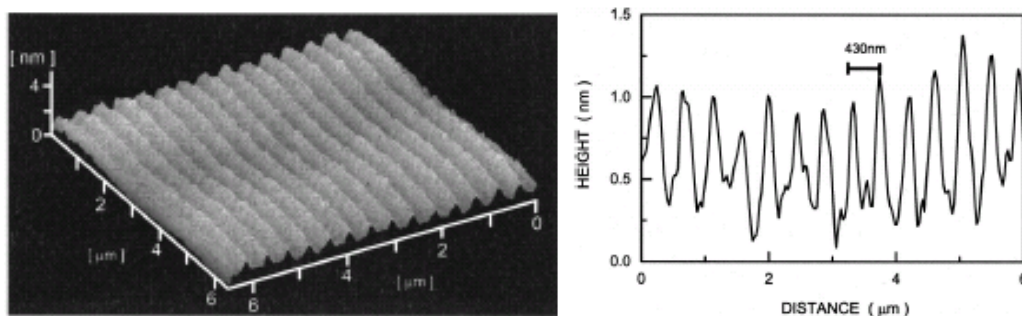
2.2.3 Látható hullámhosszú lézerek

Az ömlesztett kvarc látható tartományban sugárzó lézerekkel történő megmunkálására csak az ultrarövid impulzushosszúságúak jöhetnek szóba, mert csak ezek intenzitása elegendő ahhoz, hogy nemlineáris folyamatok eredményeképpen számottevő sugárzási energia elnyelődjön az céltárgyban.

A nagy tiltott sáv szélességű (és emiatt átlátszó) dielektrikumok lézerrel történő megmunkálásának alapfolyamatai a következők: 1. elektronok gerjesztése a valencia sávból a vezetési sávba többfotonos ionizációval; 2. a vezetési sávban lévő elektronok „melegítése” a sugárzás által; 3. energia átadása a rácsnak, anyageltávolítás [30]. Vagyis a többfotonos gerjesztés az egyik legfontosabb feltétele a fényelnyelésnek, hiszen a tiltott sáv szélessége többszöröse a látható fény fotonenergiájának. Mind a kísérleti eredmények, mind pedig az elméleti modellek azt mutatták, hogy a többfotonos ionizáció (melynek valószínűsége az intenzitás magas hatványával skálázódik) csak ún. magelektronokat hoz létre a vezetési sávban, melyek a sugárzás hatására lavinaszerű további ionizációt generálnak [31, 32]. Ez utóbbi folyamat viszont már a beeső intenzitással lineárisan skálázódik, ami biztosítja a megmunkálási folyamat kézmentarthatóságát, kontrollálhatóságát [33].

W. Kautek és munkatársa 1996-os vizsgálataiban 300 fs-os impulzushosszúságú, 620 nm-es hullámhosszon működő, festéklézer alapú lézerrendszerrel végezte az ömlesztett kvarc megmunkálását: a küszöbenergiásűrűséget 1,5 és 2,2 J/cm² közöttinek mérte, valamint eredményei igazolták a fentebb leírt megmunkálási mechanizmust [34]. Az előbb említett kutatót is tartalmazó csoport Krausz Ferenc vezetésével szintén végzett kvarc-megmunkálási kísérleteket 5 fs impulzushosszúságú, titán-zafír alapú lézerrendszerrel. A 300 fs-os esethez képest a küszöbenergiásűrűség nem csökkent jelentősen 5 fs-os, nagyobb hullámhosszú lézer alkalmazásával ($F_{th} \approx 1,5 \text{ J/cm}^2$).

A gyakorlati alkalmazások felé tett fontos lépéseket K. Kawamura és csoportja azzal, hogy 100 fs-os, titán-zafír alapú lézerrel két-nyaláb interferenciás elrendezésben mikrométeres és szubmikrométeres periódusú rácsokat készített ömlesztett kvarc felszínébe [35-37]. A legkisebb periódusú ($p=430 \text{ nm}$), szilícium hordozón lévő 100 μm vastag SiO₂ vékonyrétegbe készített rács atomi erő mikroszkópos képe és keresztmetszete látható a 10. ábrán.



10. ábra Szilícium hordozón lévő 100 μm vastag SiO_2 vékonyrétegbe két-nyaláb interferenciás elrendezésben titán zafír alapú lézerrel ($\tau=100$ fs) készített 430 nm periódusú rács és keresztmetszete [36]

Megfigyelhető, hogy az összességében nem túl jó minőségű rács átlagos modulációs mélysége kisebb mint 1 nm, valamint a vonalak sem szabályosak, (a mikrométeres periódusú rácsok ennél mélyebbek és jobb minőségűek [35, 37]).

Ultrarövid lézerimpulzusokkal szubmikrométeres méretű önszerveződő struktúrák is létrehozhatók dielektrikumokban viszonylag szűk paramétertartományú impulzusokkal, amit Y. Shimotsuma és munkatársai bizonyítottak: az önszerveződő mintázat periódusa 140-320 nm volt [38].

Érdekességként megemlítem, hogy titán-zafír alapú 790 nm hullámhosszú, 120 fs időtartamú, 42 J/cm^2 energiasűrűségű lézerimpulzusokkal, vákuumban keskeny (akár 26 μm átmérőjű), és ehhez képest nagyon mély (néhány mm), egyenes csatornákat lehet kialakítani kvarcban [39]. Ezek létrehozását az teszi lehetővé, hogy a többfotonos gerjesztés következtében a csatorna fala fémesen kezd viselkedni, azaz a nyaláb a csatorna faláról történő többszörös visszaverődések után a csatorna aljában nyelődik el és ott okoz anyageltávolítást.

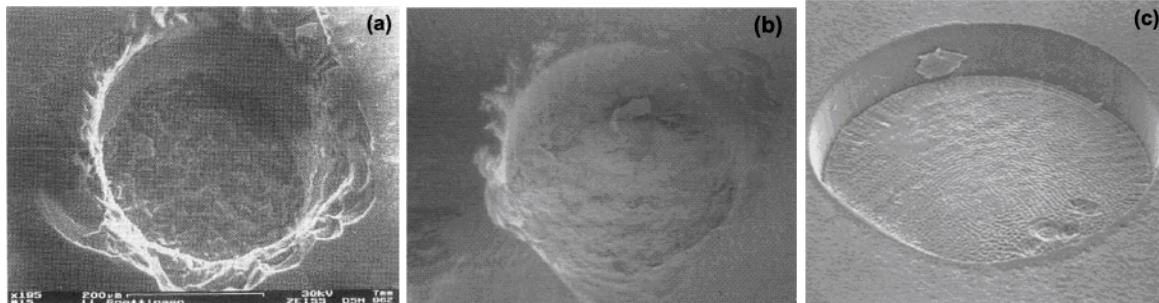
Összegezve az eddigieket megállapítható, hogy az ultrarövid impulzusok kétségtelen előnye, hogy a megmunkált térfogat közvetlen környezete nem szenved hőkárosodást, ezért viszonylag jó minőségű mintázatok hozhatók létre segítségükkel. Sajnos a megmunkált terület nem túl nagy, így inkább direktírási elrendezésben használható, ami nem túl termelékeny. A nagy hullámhossz miatt a létrehozott mintázat laterális méretei csökkenthetők, ha a lézerek helyett a később ismertetett UV-VUV lézereket használjuk.

2.2.4 Ultraibolya tartományban működő lézerek

A magasabb lézerhullámhosszaktól az alacsonyabbak felé haladva az ultraibolya tartomány az első olyan hullámhossztartomány, ahol eredményes lehet az ömlesztett kvarc közvetlen lézeres, szubmikrométeres megmunkálása. Tekintve, hogy az ömlesztett kvarc tiltott sáv szélessége 9 eV (ami 138 nm-es foton-hullámhossznak felel meg), még ebben a tartományban is csak kétfotonos folyamatok eredménye lehet az abláció. A tapasztalatok azt mutatják, hogy az anyageltávolítási folyamatban fontos szerepet játszhatalnak a céltárgy hibái, színcentrumai, melyek nagyobb valószínűséggel abszorbeálják a lézerfotonokat, mint a hibátlan részek. Az UV hullámhossz tartomány (193-351 nm) azért is előnyös, mert ebben léteznek jó transzmissziójú anyagok, melyekből refraktív optikai elemek készíthetők egy nagy numerikus apertúrájú leképező rendszerhez, és emellett a hullámhossz elegendően kicsi a szubmikrométeres laterális feloldás eléréséhez.

Az első ömlesztett kvarc megmunkálási kísérleteket az UV-ben sugárzó, 20-30 ns-os impulzushosszúságú excimer lézerekkel Göttingenben Jürgen Ihlemann és kutatócsoportja

végezte [40-43]: megvizsgálta és összehasonlította a XeCl ($\lambda=308$ nm), KrF ($\lambda=248$ nm) és az ArF ($\lambda=193$ nm) lézerekkel történő kvarc ablációját. Példaként a 11. ábrán látható egy-egy mart gödör: a legkisebb hullámhosszúságú ArF lézerrel érhető el a legjobb minőségű, szinte törmelék- és repedésmentes ablált felület, bár még ennek alja sem elegendően sima egy optikai elemmel szemben támasztott követelmények teljesítéséhez.

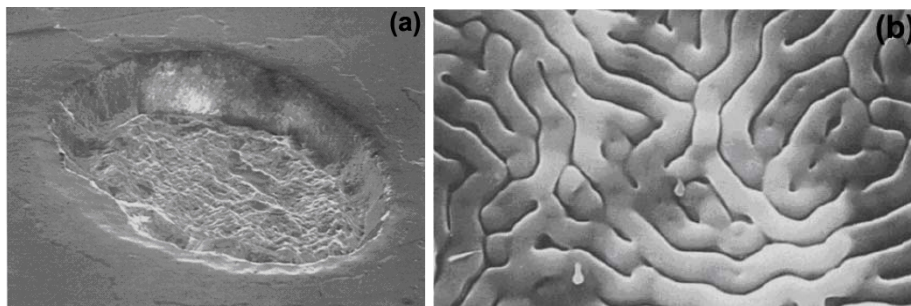


11. ábra Különböző excimer lézerekkel ömlesztett kvarcba készített gödrök:

- (a) XeCl – 10 impulzus, $F=27 \text{ J/cm}^2$ [40];
- (b) KrF – 125 impulzus, $F=19 \text{ J/cm}^2$ (képmagasság: $400 \mu\text{m}$) [41];
- (c) ArF – 50 impulzus, $F=9,8 \text{ J/cm}^2$ (képszélesség: $200 \mu\text{m}$) [41]

Adott maximális energiájú lézernyaláb esetén a megmunkálási küszöbenergiásűrűség meghatározza az egy impulzussal létrehozható maximális ablált felületet. A lézerhullámhosszak sorrendjében (ami egyben a 11. ábrák sorrendje is) a küszöbök 19 J/cm^2 , 10 J/cm^2 , $3,2 \text{ J/cm}^2$, melyek egy átlagos lézer esetén (impulzusenergia néhány 100 mJ) csak viszonylag kis felületű (néhány mm^2 -es) mart felület létrehozását teszik lehetővé. A hatékonyság szempontjából fontos paraméter a maratási (vagy anyageltávolítási) sebesség (ennek definíciója impulzus üzemű lézerek/megmunkáló eljárások esetén: egy impulzussal eltávolítható réteg vastagsága), amely éppen a kisebb hullámhosszak esetén nagyobb. A hullámhosszak sorrendjében a tipikus maratási sebességek: $1000\text{-}5000 \text{ nm/impulzus}$; $300\text{-}400 \text{ nm/impulzus}$; $150\text{-}300 \text{ nm/impulzus}$, ami azt jelenti, hogy az anyageltávolítás hatékony, ami a nagyobb hullámhosszak esetén viszont azzal is jár, hogy sokkal nehezebb finoman szabályozni az ablált lyuk mélységét.

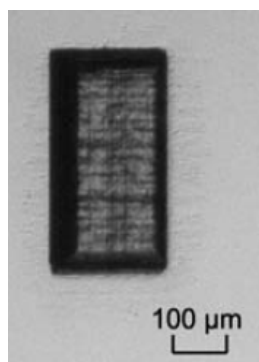
Sajnos akkor sem kapunk jobb minőségű mart felületet, ha KrF lézer 248 nm-es hullámhosszú, „szokásos” 20-30 ns-os impulzusai helyett 500 fs-os, ugyanolyan hullámhosszúságú lézert használunk az ablációra [41] (12. ábra).



12. ábra 500 fs-os KrF lézerrel mart gödör; képmagasság: $100 \mu\text{m}$ (a) és az alján megfigyelhető önszerveződő mintázat; képmagasság: $7 \mu\text{m}$ (b) (70 impulzus, $F=8,2 \text{ J/cm}^2$; küszöbenergiásűrűség: 3 J/cm^2) [41]

Itt is megfigyelhető az előző fejezetben ismertetett, ultrarövid impulzusú megmunkálásra jellemző önszerveződő mintázat, bár nem olyan szabályos, mint a korábban leírt esetben [38].

Matsuoka és munkatársai a Nd:YAG negyedik felharmónikusával ($\lambda=266$ nm) néhány 10 és néhány 100 μm közötti mérettartományba eső felszíni mintázatokat készítettek direktírással elrendezéssel ömlesztett kvarc felületébe [44]. Nem volt céljuk az ennél kisebb méretű struktúrákat készítése, ezért nem vizsgálták a megmunkált felület érdességét kis méretskálán, de a 13. ábrán jól látható, hogy az ablált felület meglehetősen érdes. Ezek alapján megállapítható, hogy néhány 10 μm -esnél jobb feloldású, jó minőségű mintázatok nem készíthetők ezzel a lézerrel direktírással elrendezésben. A Nd:YAG impulzus tulajdonságai hasonlítanak a KrF excimerére, így nem meglepő, ha a megmunkálás minősége is hasonló.

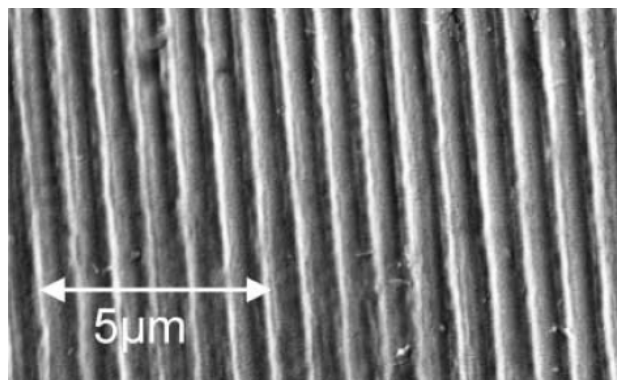


13. ábra Ömlesztett kvarcba Nd:YAG lézer 4. felharmónikusával ($\lambda=266$ nm), direktírással készített mintázat (nyalábátmérő: 15 μm ; $F=10$ J/cm²; szkennelési sebesség: 16 $\mu\text{m/s}$; összesen 20-szor szkennelve végig a mintát) [44]

Összegzésként megállapítható, hogy a vizsgált (és legelterjedtebb) UV lézerek közül az ArF excimer lézer 193 nm-es hullámhosszú nyalábjával érhető el viszonylag jó minőségű maratás, viszont a magas megmunkálási küszöbenergiásűrűség miatt csak kis területű felületbe lehet tetszőleges struktúrát leképezéssel belemarni. A direktírással alkalmazhatóságot pedig az alacsony, legfeljebb néhány 100 Hz-es ismétlési frekvencia korlátozza. Ugyanakkor az ArF lézer kétségtelen előnye, hogy a hullámhossza nem annyira kicsi, hogy ne legyenek olyan átlátszó anyagokat, melyekből nagy numerikus apertúrájú (jó feloldást lehetővé tevő), elhanyagolható veszteségű leképező optikák készíthetők (ilyen anyag például a viszonylag olcsó ömlesztett kvarc).

2.2.5 Vákuum ultraibolya tartomány: fluor lézer

Az előzőekben említett excimer lézerek családjába tartozik a vákuum-ultraibolya tartományban ($\lambda=157$ nm) sugárzó F₂ lézer. Ezen a hullámhosszon már 10 l/cm-es abszorpciós együtthatóval [45, 46] rendelkezik az ömlesztett kvarc, ami a 200 nm feletti hullámhosszúságú nyalábokénál hatékonyabb megmunkálást tesz lehetővé. A legfontosabb kísérleteket Jürgen Ihlemann és csoportja, valamint Peter R. Hermann és munkatársai végezték ebben a témában [46, 47]. Homogén F₂ lézer nyalábot használva, a megmunkált felület sima, érdességi paramétere kicsi ($R_a=6-15$ nm). A fluor-lézer kvarcmegmunkálásra való alkalmazhatóságát tökéletesen bizonyítja, hogy az előbbi kutatók együttműködésével egy direktírással elrendezésben egyedileg készített, CaF₂ hordozón lévő, 20 μm periódusú króm-maszk leképezésével 830 nm periódusú, 100-250 nm modulációs mélységű, viszonylag jó minőségű rácsot készítettek ömlesztett kvarc felületébe [47] (14. ábra).



14. ábra F_2 lézerrel, maszk leképezésével készített 830 nm periódusú kvarcrács
($F=2,4 \text{ J/cm}^2$; 30 impulzus) [47]

A rács elkészítéséhez 30 db $2,4 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűségű impulzust használtak. A megmunkálás küszöbenergiasűrűsége a többi magasabb hullámhosszú excimerhez viszonyítva viszonylag alacsony: $1,1 \text{ J/cm}^2$ [46], ami lehetővé teszi azt, hogy ezt a lézert már nem csak direktírásos elrendezésben, hanem nagyobb felületen megvalósított leképezéssel is használják. A lézer alacsony hullámhossza nehézséget okozott a kísérlet megvalósításában: egyrészt a lézer fényét a levegő oxigénmolekulái számottevően elnyelik, ezért a nyalábot egy argon és nitrogén keverékét tartalmazó csőben kell vezetni és használni (ez csak kis technikai akadály), másrészt a refraktív optikai elemeket olyan anyagból kell készíteni, ami ezt a hullámhosszat is minimális veszteséggel engedi át, vagy tükröket kell alkalmazni – jelenleg egyik sem megoldott. Ezek miatt a problémák miatt a fotolitográfias elrendezésekben (melyekkel a ma használt számítógép-processzorokat gyártják) a struktúrák méretének csökkentése érdekében sokkal előbb fejlesztették ki az ArF lézert használó, viszonylag érzékeny és kényes immerziós technikát, minthogy a korábbi fejlesztési vonalat követve, kisebb hullámhosszú F_2 lézert kezdtek volna alkalmazni.

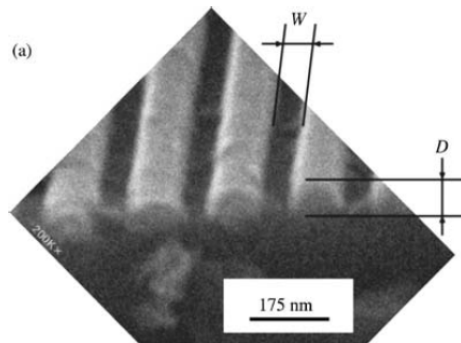
Összegzőképpen elmondható tehát, hogy fluor lézerrel leképezéses elrendezésben viszonylag jó minőségű, szubmikrométeres feloldású mintázatok hozhatók létre. Az eljárás ipari elterjedését leginkább a megfelelő optikai anyagok és elemek hiánya gátolja.

2.2.6 Lágy-röntgen lézer

Ömlesztett kvarcot megfelelő intenzitású, a VUV tartománynál kisebb hullámhosszú sugárforrással is lehet ablálni. Erre Makimura és munkatársai mutattak példát 2004-ben: Tantál céltárgyat 7 ns impulzushosszú nagy energiasűrűségű (10^5 J/cm^2) Nd:YAG második felharmonikusával ($\lambda=532 \text{ nm}$) sugározták be vákuumban ($p=2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$) [48-51]. A keletkező 10 nm-es hullámhosszú, lágy-röntgen tartományba eső, a gerjesztő lézerrel azonos időtartamú sugárzást elliptikus fémtükrök segítségével fókuszálták kvarclemesz felületére, ahol egy kontaktmaszkot elhelyezve a kvarcba tetszőleges mintázatot martak. Első kísérleteikben a keletkezett lágy-röntgen sugárzás intenzitása nem volt elegendő ahhoz, hogy önmagában képes legyen ablálni, ezért a röntgensugárzással egyidejűleg a Nd:YAG negyedik felharmonikusával ($\lambda=266 \text{ nm}$) is besugározták a kvarcot ($F=1 \text{ J/cm}^2$), aminek felületéről ekkor egy vékony réteg eltávozott. A jelenség magyarázata hasonlít a következő pontban bemutatott két-nyalábos megmunkáláshoz (2.2.7 fejezet).

Később az elliptikus tükrök továbbfejlesztésével (aranybevonatú ömlesztett kvarc tükrök) növelni tudták a fókuszált röntgen-intenzitást (a röntgen-nyaláb becsült energiasűrűsége $\approx 300 \text{ mJ/cm}^2$), így a lágy-röntgen impulzus már önállóan is képes volt ablálni

a kvarcot. Figyelemreméltó eredményük, hogy az ömlesztett kvarc felületére bonyolult eljárással, az elektronnyalábos litográfia segítségével létrehoztak egy 80 nm vastag WSi kontaktmaszkot, melyen lévő rácsstruktúra periódusa 175 nm volt, míg a nem fedett részek szélessége 53 ill. 70 nm volt [51]. Ezen a kontaktmaszkon keresztül azután a lágy-röntgen forrás néhány 10 impulzusával ablálták a kvarcot, így hozva létre a kontaktmaszk laterális méretével egyező 50-80 nm mély rácsstruktúrát (15. ábra). (Az eljárás lépései: 1. 80 nm vastag WSi réteg leválasztása egyenfeszültségű porlasztással; 2. reziszt felvitele „spin coated” technikával; 3. exponálás e-nyalábbal (direktírás); 4. reziszt előhívása; 5. a WSi réteggel nem fedett ömlesztett kvarc eltávolítása reaktív ion-maratással; 6. reziszt eltávolítása; 7. megmunkálás; 8. maradék maszk eltávolítása.)



15. ábra Lágy-röntgen lézerrel készített kvarcrács – jó feloldás biztosítása: elektronnyalábos litográfiával készült kontaktmaszkkal [51]

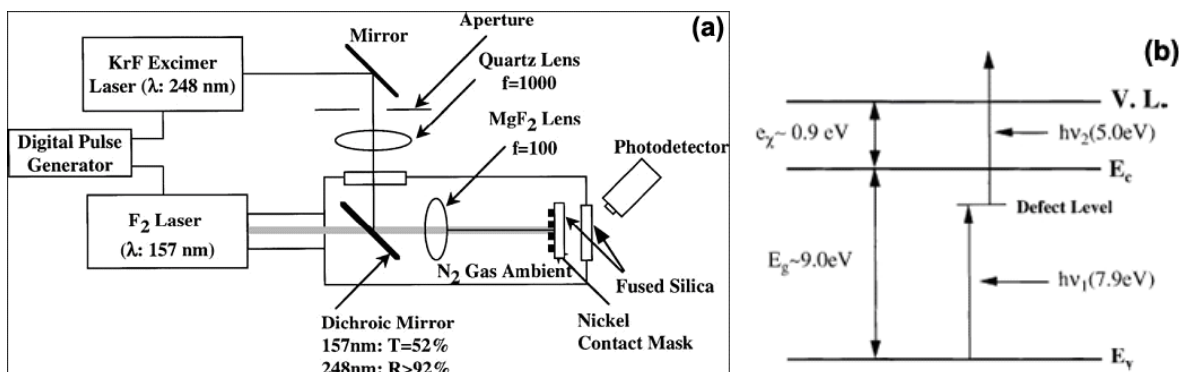
Eredményeik mindenképpen figyelmet érdemelnek, hiszen az elkészített struktúra laterális méretei az elektronnyalábos litográfiának köszönhetően a 100 nm-es mérettartományba esnek, minőségük is kiváló, de a hosszadalmas maszkkészítési és megmunkálási folyamat, az elektronnyalábos litográfiás eszköz magas ára, valamint a bonyolult lágyröntgen-forrás gyakorlatilag lehetetlenné teszi a módszer gazdaságos ipari alkalmazását. Kutatási célokra, prototípus-gyártásra tökéletes eljárás lehet.

2.2.7 Kétimpulzusos abláció

Az előzőekben ismertetett eljárások többségében a megmunkálást egyféle sugárzással végezték. Egyedüli kivétel azaz eset volt, amiben 266 nm-es hullámhosszú, Nd:YAG lézer negyedik felharmonikusát a röntgennyalábbal egyidejűleg ejtették be a kvarc felületére (lásd 2.2.6. fejezet), mely kísérletkehez az ötletet a 10 évvel korábbi, kétnyalábos ablációs kísérletek adhatták.

Sugioka és munkatársai 1994-ben mutatták be az első kétimpulzusos ablációval elért eredményeiket [52]: Nd:YAG negyedik felharmonikusával H_2 gázban keltett 160 nm-es hullámhosszú, hatodrendű anti-Stokes sugárzás 170 mJ/cm^2 energiasűrűségű, ill. a keltő sugárzás 2 J/cm^2 energiasűrűségű nyalábjaival sugározta be egyidejűleg a kvarc céltárgyat, aminek hatására lyukat ablált abba. Önmagában egyik nyaláb energiája sem volt elegendő a kvarc felszíni rétegének eltávolításához. Mind a késleltetést, mind pedig a VUV impulzus hullámhosszát változtatva arra a következtetésre jutott, hogy a maratás feltétele az impulzusok egyidejűsége, ill. az, hogy a VUV impulzus hullámhossza kisebb legyen, mint 170 nm. Későbbi kísérleteikben KrF lézer néhány J/cm^2 energiasűrűségű ill. F_2 lézer néhány 100 mJ/cm^2 energiasűrűségű egyidejű impulzusával kb. 30 nm/impulzusos maratási sebességet értek el [53-58]. Egy ilyen kétimpulzusos elrendezés sémáját láthatjuk a 16.a. ábrán. A

megmunkálási mechanizmust a gerjesztett állapotú abszorpcióval magyarázták [55], amit a 16.b. ábrán látható termséma segítségével érthetünk meg.



16. ábra Kétipulzusos elrendezés vázlatja (a) [58] és a folyamat termsémája (b) [55]

Az ömlesztett kvarc tiltott sáv szélessége 9 eV ($\lambda \approx 138 \text{ nm}$), míg az elektron kilépési energiája 0,9 eV, ezért a 7,9 eV-os ($\lambda \approx 157 \text{ nm}$) F₂ lézer fotonok önmagukban nem képesek az elektronokat a valenciasávból közvetlenül a vezetési sávba gerjeszteni. Az ömlesztett kvarc elnyelési határa a szennyezésnek, ill. az anyag hibáinak köszönhetően kb. 170 nm (7,3 eV), így a F₂ lézer fotonjai gerjeszthetnek kötéseket, melyek aztán erősen abszorbeálják a KrF lézer 248 nm-es fotonjait (5 eV), mely az elektronokat kiszakítja a kötésből, ezzel okozva azok felbomlását, és ez vezethet a hatékony anyageltávolításhoz.

A kétnyalábos abláció egyik legfontosabb előnye, hogy az így megmunkált felület érdessége kisebb, mint az egyimpulzusos UV nyalábbal megmunkált felületé. További előnye, hogy az egy impulzusos (hagyományos) megmunkálás küszöbenergiásűrűségénél kisebb energiasűrűségű UV nyaláb is képes anyageltávolítást előidézni, ha az UV impulzussal egyidejűleg egy kis energiájú VUV impulzussal is besugározzák a minta felszínét. A küszöb a leírtak alapján kb. az egyimpulzusos felére csökkenthető, azaz a megmunkált terület legfeljebb az egyimpulzusos kétszerese lehet, ami nem túl szignifikáns különbség. Ha belegondolunk abba, hogy mindez egy VUV lézert, emiatt bonyolultabb kísérleti elrendezést, speciális optikai elemeket, mintateret igényel, akkor már korántsem egyértelmű a kétipulzusos eljárás egyimpulzusossal szembeni versenyképessége.

2.3 Közvetett lézeres megmunkálási eljárások

Mint az előző fejezetben látható volt, a széles hullámhossztartományban átlátszó dielektrikumok mikrométeres, vagy szubmikrométeres feloldású közvetlen lézeres megmunkálása szinte minden esetben kompromisszumokkal jár. Ha a lézer hullámhossza elegendően nagy (infravörös), akkor ugyan az anyageltávolítás viszonylag hatékony, de a felbontás nem megfelelő. Az átlátszóság tartományában működő lézerek alkalmazása esetén az legjobb feloldás éppen eléri a célként kitűzött mikrométeres tartományt, de ennél kisebb mintázatok készítése már nehézkes, mindemellett az ultrarövid impulzusú lézerek működtetésének és használatának minden nehézségéhez és bonyolultságához alkalmazkodni kell. Az ultraibolya lézerek által biztosított felbontás már elegendő céljaink megvalósításához, de a megmunkált felület minősége és mérete még nem igazán. A hullámhossz további csökkentése a vákuum-ultraibolya ill. a lágy-röntgen tartományú sugárzás alkalmazásával szintén elegendő felbontást biztosítanak, viszont e rendszerek - köszönhetően az extrém kis hullámhosszoknak - számos nehezen és drágán megoldható technikai nehézséget gördítenek a lehetséges felhasználók elé.

Ezért fordítsuk meg a problémát: vegyünk egy könnyen, stabilan üzemeltethető lézertípust, melynek hullámhossza mikrométer alatti felbontást érhetünk el (praktikusan a 190-350 nm-es ultraibolyában sugárzó lézerek), és találjunk ki valamilyen „trükköt”, amivel a felbontás nem romlik, a megmunkált felület minősége viszont jobb, mint a közvetlen ablációval elérhető; és a megmunkálási küszöbenergiásűrűség kisebb a direkt abláció küszöbénél, hogy a megmunkált felület nagyságát hatékonyan tudjuk növelni. Ezekben a „trükkökben” közös, hogy a dielektrikum mögé (hátsó oldalához) valamilyen, a lézer fotonjait jól elnyelő anyagot teszünk, amely különböző folyamatokon keresztül közvetetten elősegíti az energia becsatolását az átlátszó dielektrikumba (az abszorbert a céltárgyon keresztül sugározzák be) a hatékony anyageltávolítás érdekében. A következő alfejezetekben e közvetett eljárásokat felfedezésük sorrendjében mutatom be: az általam is vizsgált lézeres hátoldali folyadékos maratást, a lézerrel keltett plazma által elősegített ablációt, a felszínen kötött réteg által elősegített lézeres maratást, valamint az általunk felfedezett lézeres hátoldali száraz maratást.

2.3.1 LIBWE – lézeres hátoldali folyadékos maratás

E fejezet a disszertációm témáját képező lézeres hátoldali folyadékos maratás (LIBWE – laser-induced backside wet etching)¹ előzményeit mutatja addig a pontig, míg 2002-ben elkezdtem kutatásaimat. Eredményeim hozzájárultak a LIBWE megértéséhez, értelmezéséhez, ill. a határainak feltérképezéséhez, így a tématerület további fejlődése a saját eredményeim kifejtésénél olvasható.

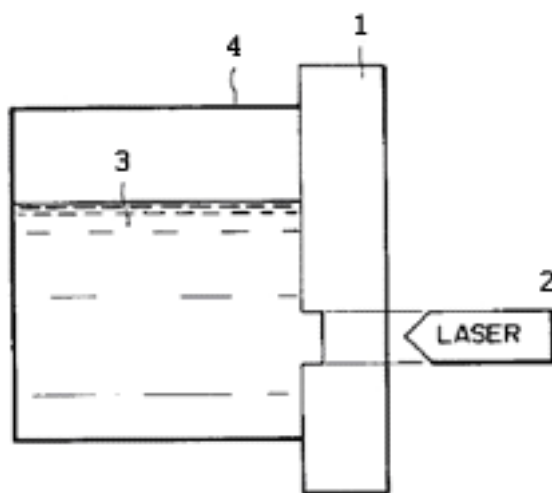
A japán Akira Yabe, Jun Wang és Hiroyuki Niino kutatók által fémjelzett csoport 1999-ben szabadalmaztatta a LIBWE eljárást [67], majd pedig tudományos cikkekben is közzölték eredményeiket [68]. Ugyan a módszert ők nevezték el, és általában őket említik meg a szakirodalomban feltalálóként, mégsem ők tekinthetők az ötletgazdának. A LIBWE története korábbra mutat vissza, ugyanis első publikációik előtt 4 évvel (!) George A. Shafeev és Sergei I. Dolgaev orosz professzorok az EMRS 1995 (European Materials Research

¹ A „wet etching” kifejezés az irodalomban általában a folyadékkal történő kémiai maratást jelenti (a maratás kifejezés is kémiai folyamatot jelöl). A LIBWE eljárásban a kémiai maratásnak feltehetően nincs szerepe, ezért kicsit zavaró lehet az eljárás japán szabadalmaztatói által adott elnevezés, melyet átvettek az ezen a tématerületen dolgozó kutatócsoportok, így mi is.

Society) konferencián mutatták be az eljárást, melyet ők csak egyszerűen gyors maratásnak hívtak (az eredményeikből 1996-ban jelent meg az első publikáció [59])ⁱ.

A LIBWE eljárást az előbb említett orosz [59-61] és japán [67-103] kutatócsoportok mellett egy lipcsei (Klaus Zimmer és doktorandusza Rico Böhme) [104-131] és egy svájci csoport (Thomas Lippert és doktorandusza Giedrius Kopitkovas) [132-140], valamint mi is [T1-T8] intenzíven kutattuk az elmúlt években. Emellett született néhány tajvani [141-144], szingapúri [145, 146], amerikai [147], és dél koreai [148] cikk is.

Az eljárás teljesen általános sémája látható a 17. ábrán: egy tartályba (4) - melynek egyik oldala az átlátszó céltárggyal (1) van lezárva - folyadékot öntenek (3) úgy, hogy a céltárgy és a folyadék közvetlenül érintkezzen, majd pedig a folyadék-céltárgy határfelületet az átlátszó anyagon keresztül impulzus üzemű lézerrel (2) besugározzák.



17. ábra A LIBWE sémája [67]

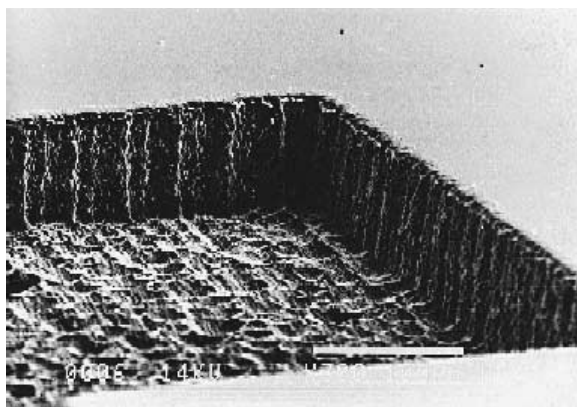
1: átlátszó céltárgy; 2: lézer; 3: abszorbens folyadék; 4: tartály

A lézer fotonjait a céltárgy átterszi, míg a folyadék erősen elnyeli. Így megfelelően nagy abszorpciójú oldat és elegendően magas lézer-energiásűrűség esetén az átlátszó céltárgy hátsó oldala megmunkálható.

Az **orosz** ötletgazdák 1995-ben végzett vizsgálataikban teflon cellába töltött króm-trioxid (CrO_3), kálium-permanganát (KMnO_4) és vas(III)-klorid (FeCl_3) vizes oldatát, ill. toluolban lebegő, lézerrel létrehozott 3-5 nm átmérőjű szén nanoklasztereket alkalmaztak fényelnyelő folyadékként (a koncentrációk rendre: 6 mol/dm^3 , $1-2 \text{ mol/dm}^3$ és 2 mol/dm^3 voltak, a folyadékok abszorpciós tényezőit $100-500 \text{ l/cm}$ közöttinek mérték), míg a megmunkáló sugárforrás egy réz-gőz lézer volt ($\lambda=510 \text{ nm}$; impulzushossz: $\tau_{FWHM}=10 \text{ ns}$; ismétlési frekvencia: 8 kHz) [59-61]. A $0,5 \text{ mm}$ vastag zafír céltárgyon keresztül a lézer fényét kb. $20 \mu\text{m}$ átmérőjű foltban fókuszálták a zafír-folyadék határfelületére. A viszonylag kis nyalábátmérő miatt a nagyobb felület megmunkálását a minta számítógéppel vezérelt precíz mozgatásával valósították meg. A szkennelési sebesség $0,03-3 \text{ mm/s}$ között volt.

ⁱ Sajnos pont az ötletgazda orosz kutatócsoport az egyetlen a témában dolgozók közül, amelynek egy tagját sem ismerem személyesen, pedig biztosan sok érdekességet lehetett volna megtudni tőlük a felfedezés körülményiről (valamint arról, hogy hogyan fogadták a későbbi japán szabadalmat - bár ez utóbbi kérdés valójában költői). A témában dolgozó kutatók szerint Shafeev professzor és H. Niinio egy későbbi EMRS konferencián hevesen vitatkoztak, vajon melyikük is a felfedezője a LIBWE eljárásnak.

Króm-trioxid vizes oldatának segítségével megvalósított maratás eredménye látható a 18. ábrán.



18. ábra Az első LIBWE kísérlet eredménye: megmunkált zafír felszíne
Oldat: CrO_3 vizes oldata, lézer: rézgőz-lézer ($\lambda=510 \text{ nm}$)
(a skálát jelölő vonal hossza $100 \mu\text{m}$) [60]

Az elektronmikroszkópos felvétel nem túl jó minőségű megmunkált felszínt mutat, de ezt talán ellensúlyozza, hogy az anyageltávolítás rendkívül hatékony: a maximális maratási sebességet 200 nm/impulzus nak mérték ($\approx 1,6 \text{ mm/s}$) 5 J/cm^2 energiasűrűségű lézerimpulzusok esetén.

A szerzők szerint a megmunkálás alapjául hőtani effektusok szolgálhatnak, amit közvetve alátámaszt az is, hogy a zafírra az alkalmazott lézer impulzushosszával számított hődiffúziós hossz 300 nm -nek adódott, ami jól egyezik a mért maximális maratási sebességgel. Feltételezéseik szerint a zafír felszínében kialakult nagy hőmérsékletgradiens miatti mechanikai feszültségek is segítik a felszíni rétegek eltávolítását. A megmunkálás során a besugárzott határfelületen a vízben oldott kiindulási anyagnak megfelelő vékony, vízben oldhatatlan Cr_2O_3 , MnO_2 és Fe_2O_3 filmeket figyeltek meg (amely az oldatból alakul ki a lézer hőhatására), melyeknek nagyobb a fénynyelvése mint az oldatnak, így feltehetően jelentős hatással lehet a céltárgy felszínének hőmérséklet növekedésében, ami pedig az anyageltávolítás hatásfokát növeli.

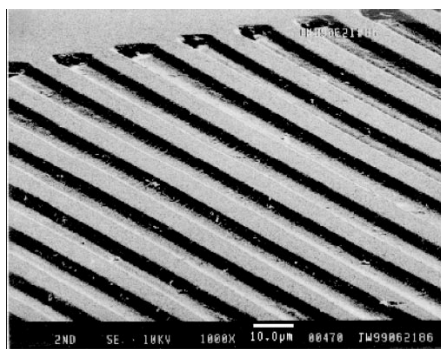
Sajnos az orosz felfedezés körülményeit a publikációkból nem lehet rekonstruálni, így nem lehet eldönteni, hogy az akkoriban végzett kísérleteik melléktermékeként (szilíciumot roncsoltak folyadék alatt [62, 63], és folyékony elektrolitokból fémet választottak le lézer segítségével félvezetők felületére [64]), vagy egy jó érzékkel elvégzett próbakísérlet eredménye volt-e a felfedezés.

Természetesen azt nem lehet megállapítani, hogy vajon a jelenség/eljárás orosz felfedezése után 4 évvel a japán kutatók a moszkvai csoporttól függetlenül találták-e fel az eljárást, vagy „ötletet merítettek” a már fentebb említett EMRS-1995 konferencián bemutatott orosz eredményekbőlⁱ

ⁱ Az EMRS-1995 konferencián H. Niino és A. Yabe közül az egyikük biztosan részt vett, így láthatta az orosz eredményeket, hiszen a kizárólag a konferencia anyagát tartalmazó Applied Surface Science című folyóirat 96-98. kötetében két cikkük is megjelent [65, 66]). Azt szintén nem lehet tudni, hogy vajon a japán szerzők miért csak egy 2002-ben megjelent cikkükben [74] hivatkoznak először a sokkal korábbi orosz eredményekre, holott már 1999-től kezdve írtak ilyen témájú cikkeket. A fentiekkel természetesen egyik kutató érdemeit sem kívánom csökkenteni, de ezek az adalékok, mint tudományos érdekességek, talán más területen dolgozó olvasó számára is érdekesek, tanulságosak lehetnek.

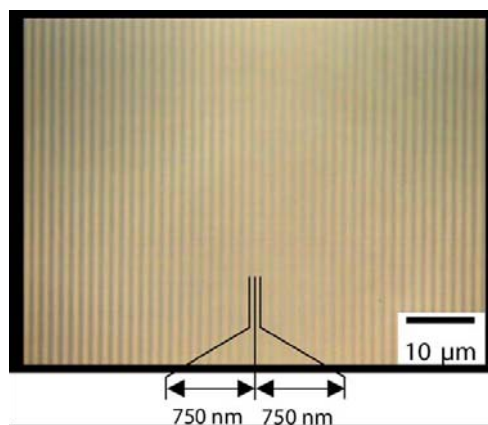
Abban hogy a LIBWE egy ismert és intenzíven kutatott, jól alkalmazható anyagmegmunkálási módszerré vált, a legnagyobb szerepe a LIBWE eljárást szabadalmaztató **japán** csoportnak van. Az ő cikkeiket olvasva mások (többek között mi is) is ígéretesnek találták az eljárást, és ezért részletesebben megvizsgálták/megvizsgáltuk a folyamatot és alkalmazási lehetőségeit.

A szabadalomban és az azt követően közölt első japán kísérletekben ömlesztett kvarcot használtak céltárgyként, a fényelnyelő folyadék acetonban vagy tetrahidrofuránban oldott pirén volt, míg lézerforrásként KrF ($\lambda=248$ nm) ill. XeCl ($\lambda=308$ nm) 30 ns-os impulzushosszú excimer lézereket alkalmaztak. Természetesen későbbi munkáikban többféle céltárgyat különböző abszorbens folyadékokat, valamint másféle megmunkáló lézert is kipróbáltak. Eleinte leképezéssel alapstruktúrákat készítettek: meghatározták a maratási sebességet különböző energiasűrűségű lézerimpulzusok esetén és elektronmikroszkóppal tanulmányozták a mart felületet és környezetét (19. ábra) [69].



19. ábra Leképezéssel ömlesztett kvarc felszínébe LIBWE technikával mart mintázat (lézer: KrF, $F=0,8$ J/cm², oldat: pirén/aceton $c=0,4$ mol/dm³) [69]

Megállapították, hogy az általuk használt anyagok és körülmények esetén az ömlesztett kvarc megmunkálási küszöbenergiasűrűsége 400 mJ/cm², ami több mint 1 nagyságrenddel kisebb az ezzel a lézerrel elérhető közvetlen maratásos ablációs küszöbnél (ami 10 J/cm² [41]) – ez a tulajdonság a LIBWE egyik legfontosabb előnye. A maratási sebesség 1 és 25 nm/impulzus között volt, a lézer energiasűrűségétől, hullámhosszától és az oldat koncentrációjától (fényelnyelésétől) függően. Az első méréseik szerint a maratási sebesség lineárisan függ az energiasűrűségtől, ami könnyen tervezhetővé teszi egy tetszőleges mélységű mintázat elkészítését (természetesen nagyon mély struktúrákat - $d>1$ mm - nem LIBWE technikával célszerű elkészíteni). Az elektronmikroszkópos felvételen is jól látszik, hogy a mart felszín és környezete repedésektől és törmeléktől mentes, jó minőségű. A szubmikrométeres megmunkálás lehetőségét bizonyították később, 2004-ben, amikor LIBWE módszerrel egy krómazsík leképezésével 750 nm periódusú rácsot készítettek ömlesztett kvarc felszínébe (20. ábra) [85]. A rács elkészítéséhez pirén/aceton oldatot (koncentrációja: $c=0,5$ mol/dm³) használtak abszorbensként, és KrF lézer 400 db, 1 J/cm² energiasűrűségű impulzusaival végezték a megmunkálást.

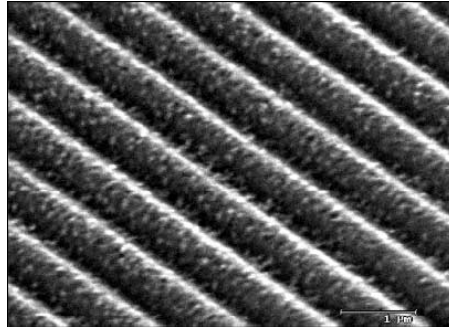


20. ábra LIBWE technikával, maszk leképezésével készített 750 nm periódusú rács [85]

Mivel az anyageltávolítás háttérben termális effektusokat, a kvarc olvadását ill. felforrását sejtették, egy egyszerű számítással durva becslést adtak a folyadék céltárggyal érintkező felületének maximális hőmérsékletére. A magas hőmérsékletet a folyadék nagy abszorpciójának megfelelő kicsi behatolási mélység okozza. A lézer energiája a folyadék nagyon vékony, a céltárggyal alkotott határfelülethez közeli rétegében nyelődik el, és emiatt abban hirtelen nagy hőmérséklet- és nyomásnövekedést okoz, majd a forró oldat hődiffúzióval felmelegíti a céltárgyat. Sejtésük szerint az anyageltávolításhoz a hirtelen felforró folyadék nagy nyomásnövekedése is hozzájárul. Habár ez az első elmélet a fenti kísérleti eredményeket viszonylag jól magyarázza, számos ponton bizonyításra vár, ill. a későbbi kísérleti tapasztalatok miatt jelentős kiegészítésre szorul.

2001-ben kezdte kutatásait a **német** csoport, majd egy évvel később már megjelentették első cikküket a témában [104]. A japán kollégáikhoz hasonlóan ők is KrF lézert használtak, de abszorbens folyadékként különböző koncentrációjú acetonban, tetrakloroetilénben és ciklohexánban oldott pirént alkalmaztak. Az ömlesztett kvarc mellett kalcium-fluoridot is megmunkáltak LIBWE technikával. Az energiasűrűség függvényében ábrázolt maratási sebesség grafikont sokkal több energiasűrűség értéknél vették fel, mint korábban a japánok, és így egy érdekes viselkedésre derült fény: a grafikon két különböző meredekségű egyenessel illeszthető: van egy kevésbé meredek szakasza a kis energiasűrűségű tartományban, és egy meredekebb szakasza kb. 1 J/cm^2 -től kezdődően (ehhez hasonló viselkedést később számos esetben megfigyelt a japán és a svájci csoport is [73, 132-134]). Az hogy mennyire nagy az eltérés a két egyenes meredeksége között, függ az oldat fajtájától, a koncentrációtól és a céltárgy anyagától is. Feltételezéseik szerint két különböző maratási mechanizmus tartozik a két szakaszhoz, de hogy pontosan milyenek ezek a mechanizmusok, és melyikben mi történik, és milyen folyamat a domináns, azt nem részletezik.

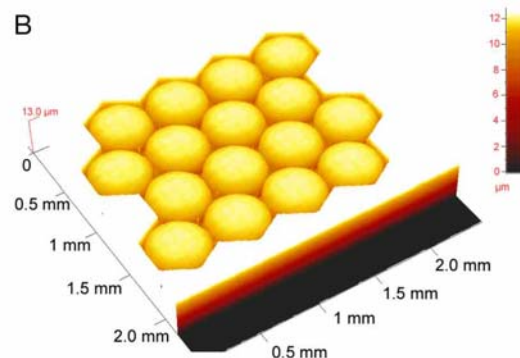
Elsőként (2002-ben) a német kutatók bizonyították a LIBWE alkalmasságát a mikrométer alatti laterális méretű mintázatok létrehozására: 22 μm periódusú fázisrácsot képeztek le Schwarzschild objektívvel [105] a $0,5 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú pirén/toluol oldat és az ömlesztett kvarc céltárgy határfelületére. Az elektronmikroszkópos felvételen látható az elkészített 787 nm periódusú rács (21. ábra).



21. ábra LIBWE technikával, maszk leképezésével készített 787 nm periódusú rács [105]

A rácsok modulációs mélysége maximálisan 200 nm volt, míg a maratási mélység 1 μm közeli is lehetett (a rács egy mart gödör alján volt).

Nagyjából a németekkel egy időben kezdték a lézeres hátoldali folyadékos maratást vizsgálni egy **svájci** csoportban. Kutatásaikat egyértelműen az alkalmazások motiválták, hiszen már első publikációikban is Fresnel-lencsék és nyaláb-homogenizátorként használható fázislemez előállítását mutatták be, természetesen az alapjelenség vizsgálata mellett [132-140]. A korábbi kutatókhoz hasonlóan a jó bevált KrF és XeCl excimer lézereket használták ömlesztett kvarc, BaF₂, CaF₂ és zafír megmunkálására. Leginkább figyelemreméltó eredményük a lézernyaláb homogenizálásra használható kvarc mikrolencsesor elkészítése (22. ábra).



22. ábra LIBWE-vel, maszk leképezésével készített mikrolencsesor [133]

A képen látható struktúra egy „szürke” maszk (amit elektronnyaláb litográfiával és reaktív ion maratásos technikával készítettek) leképezésével, XeCl lézer 2,6 J/cm² energiasűrűségű impulzusaival, pirén/tetrahidrofurén abszorbens használatával készült. A bemutatott mikrolencsesorral sikerült Nd:YAG nyalábot homogenizálni. Eredményeikkel kiválóan demonstrálták, hogy a LIBWE technikával az optikában, lézerfizikában is eredményesen használható eszközök készíthetők.

A fenti előzmények alapján egyértelmű, hogy a LIBWE technikának számos előnye van: küszöbenergiasűrűsége alacsony (több mint egy nagyságrenddel kisebb, mint az abláció küszöbe); a struktúra mélysége jól tervezhető, pontosan beállítható; a mart felület jó minőségű, sima, törmelékektől, repedésektől mentes; és a megmunkálás egy lépésben megvalósítható. Hátránya, hogy a közvetlen lézeres megmunkálásnál bonyolultabb

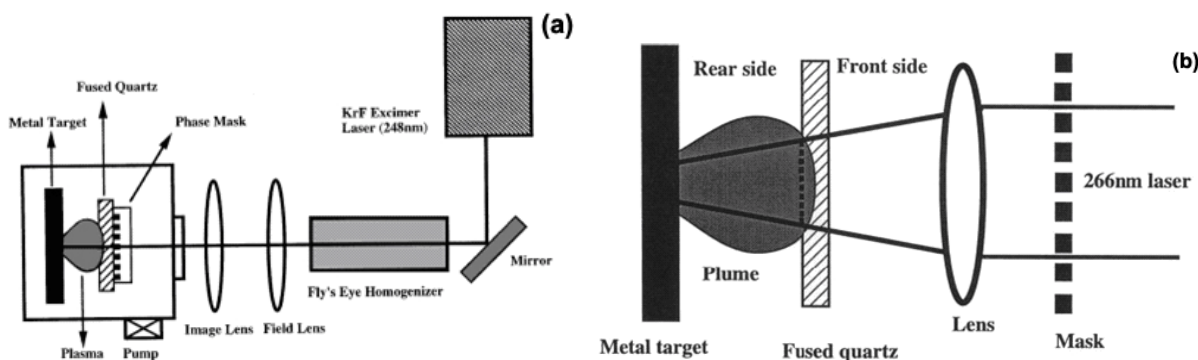
elrendezést igényel, valamint az abszorbens folyadékkal való munka nagy körültekintést és óvatosságot igényel, hiszen néhány oldat az egészségre káros, veszélyes.

A témában e disszertáció születéséig megjelent közel 100 publikációt [59-61, 67-148] áttekintve látható, hogy a lézeres hátoldali folyadékos maratás során alkalmazott anyagok és eszközök rendkívül változatosak, sokfélék. Céltárgyként számos anyagot alkalmaztak: amorf ill. kristályos kvarc, zafír, MgF_2 , CaF_2 és BaF_2 ; míg abszorberként rendkívül sokféle szerves oldatot (pirén/aceton, pirén/tetrahidrofurán, pirén/tetrakloroetilén, pirén/ciklohexán, pirén/toluol, pirén/halogénezett aromás vegyületek, tiszta toluol, naftalin/metil-metakrilát)), szerves anyagok és fém kloridok, oxidok vizes oldatait (piranin, króm-trioxid, kálium-permanganát és vas(III)-klorid), ill. folyékony fémeket (higany, gallium, ón) használták. A besugárzó lézer általában valamilyen nanoszekundumos excimer lézer (ArF - $\lambda=193$ nm, KrF - $\lambda=248$ nm, XeCl - $\lambda=308$ nm, XeF - $\lambda=351$ nm), vagy neodíniummal szennyezett szilárdtestlézer Nd:YAG (4. felharmonikus, $\lambda=266$ nm, $\tau_{FWHM}=8$ ns), Nd:YVO_4 (4. felharmonikus, $\lambda=266$ nm, $\tau_{FWHM}=30$ ns) lézer vagy rézgőzlézer ($\lambda=510$ nm, $\tau_{FWHM}=10$ ns) volt, de kísérleteztek 600 fs-os impulzushosszúságú KrF excimer lézerrel is.

Azonban még e sokféle kísérlet ellenére is számos ponton voltak kérdőjelek az eljárás leírásában. A legnagyobb fehér folt a maratási folyamat leírásában van. Nem pontosan tisztázott az anyageltávolítás folyamata: például az sem, hogy mitől különbözik az alacsony ill. magas energiasűrűség tartományban megvalósított anyageltávolítási mechanizmus. Emiatt komplex, koherens, jól működő modell sem született, amely leírná a jelenséget. A kísérletek alapján azt is láttuk, hogy a lézeres hátoldali folyadékos maratás alkalmas UV-ben átlátszó anyagok mikromegmunkálására (lásd mikrolencsesorok készítése), de azt egyik csoport sem vizsgálta meg, hogy vajon mekkora a feloldási határa ennek az eljárásnak, azaz tényleg megvalósítható-e vele a célul kitűzött szubmikrométeres struktúrák készítése.

2.3.2 LIPAA – lézerrel keltett plazmával elősegített abláció

A lézerrel keltett plazmával elősegített ablációt (LIPAA - laser-induced plasma assisted ablation) 1998-ban publikálta első ízben Katsumi Midorikawa és csoportja [149-158]. Az eljárás lényege, hogy a megmunkálandó anyag hátsó oldalához közel (0,1-2 mm-re) egy fém céltárgyat helyeznek, amit az átlátszó anyagon keresztül besugároznak, majd az ebből keltett plazma a lézer és a céltárgy kölcsönhatásának eredményeképpen a dielektrikum hátsó oldala maródik (23. ábra).



23. ábra LIPAA sémák: (a) kontaktmaszk esetén; (b) leképezett maszk esetén

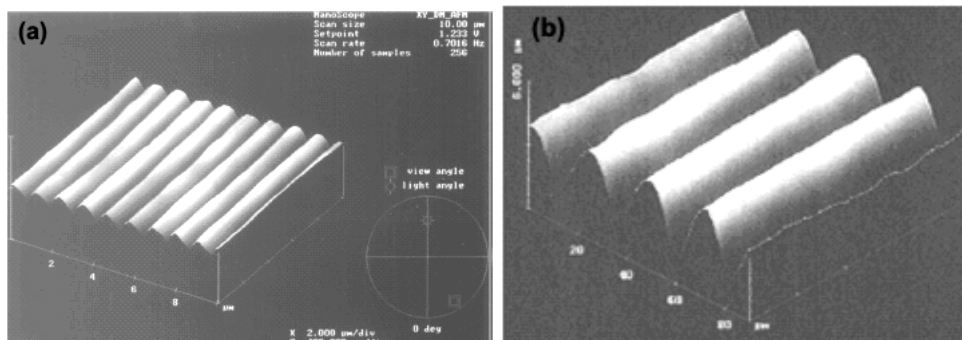
A megmunkálást vákuumkamrában, 10^{-4} - 10^3 torr nyomáson végezték. Első kísérleteikben KrF excimer lézert ($\lambda=248$ nm) használták besugárzásra, később pedig a Nd:YAG lézer alap ($\lambda=1064$ nm), második ($\lambda=532$ nm), ill. negyedik ($\lambda=266$ nm) felharmonikusát is

eredményesen alkalmazták. A megmunkálási küszöbenergiásűrűség (melynek tipikus értéke $0,7\text{-}3,7\text{ J/cm}^2$) függ a vákuumkamra nyomásától (kisebb nyomásnál a küszöb alacsonyabb), a dielektrikum-fém távolságtól (kisebb távolság esetén a küszöb kisebb), valamint a fém céltárgy anyagától.

A fém céltárgy anyaga szennyezi a megmunkált kvarc felszínét is, de ez a szennyeződés erős savban történő tisztítással szükség esetén eltávolítható. Az eljárás e mellékterméke arra is használható, hogy a dielektrikumot különböző anyagokkal szelektíven megfessük (tipikus színezők és hatásuk: SiC: fekete; réz: vöröses; Al: fehér; Cr_2O_3 : zöld; $[\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{15}\text{ClN}_8)]$: kék), ill. szelektíven vezetővé tegyünk (tipikusan alkalmazott fém céltárgyak: ezüst, réz, alumínium, rozsdamentes acél). Ezzel a technikával elérhető maximális maratási sebesség $40\text{-}50\text{ nm/impulzus}$, bár ez $60\text{-}70$ impulzus után nullára csökken, azaz a gödör nem mélyül tovább, mert a megmunkált felszín egyenetlenségei miatt szórja a lézer fényét, így a fém céltárgyat nem éri megfelelő intenzitású nyaláb.

Az anyageltávolításban fontos mechanizmusok, megfigyelések: 1. ha a lézer nem merőlegesen esik a céltárgyra, azaz ha a plazma és a lézer nem találkozik, akkor nincs megmunkálás, ami a folyamat szempontjából fontos erős plazma-lézer(-céltárgy) kölcsönhatára utal; 2. A plazmában az elektronok és az ionok sebessége meglehetősen nagy ($v_{\text{elektron}}=10^5\text{-}10^6\text{ m/s}$; $v_{\text{ion}}=10^3\text{-}10^4\text{ m/s}$), azaz az ionok jelentős mozgási energiát tudnak átadni az átlátszó anyagnak, ami szintén hozzájárulhat az anyageltávolításhoz; 3. a plazma alkotóinak sebességéből következik, hogy az ionok és az elektronok a lézerimpulzus ideje alatt elérhetik a felszínt, ahol töltésátadás történhet a céltárgy-plazma között, az átlátszó anyag elektronjait a valenciasávból a vezetési sávba gerjeszthetik, ami már közvetlenül okozhatja az UV fotonok elnyelését, és ezzel az ablációt; 4. a fém céltárgyon a lézerintenzitás nem elegendő, hogy lágy-röntgen vagy VUV sugárzást keltsen, tehát a folyamat nem hasonlít a korábban ismertetett kétnyalábos ablációnál megismert mechanizmusra. Nagyobb ($\sim\text{mm-es}$) fém-céltárgy távolság esetén már nem közvetlenül a plazma-lézer-átlátszó anyag kölcsönhatás eredményeképpen következik be az anyageltávolítás, hanem a céltárgyon egy impulzussal készített vékonyréteg a következő impulzus hatására eltávozik, és a LIBDE eljárásnál később ismertetett módon megy végbe a maratás (ezt az állítást megerősítendő végeztek egy kontrollkísérletet LIBDE elrendezésben [150]). A szerzők a folyamatról teljesen egzakt modellt nem publikáltak, ami nem meglepő az ilyen gyors, összetett kölcsönhatásokon alapuló anyagmegmunkálási módszer esetén.

Gyakorlati szempontból az egyik legfontosabb kérdés, hogy milyen az eljárás felbontóképesége, milyen minőségű a megmunkált felszín. A kérdésekre a 24. ábrán látható rácok adnak választ. A 24.a. ábrán lévő pásztázó szonda mikroszkóppal készített képen szereplő rác a 23.a. ábrán bemutatott séma szerint kontaktmaszk használatával, míg a 24.b. ábrán lévő képen szereplő rác a maszk leképezésével (23.b. ábra) elkészített rácot mutatja.



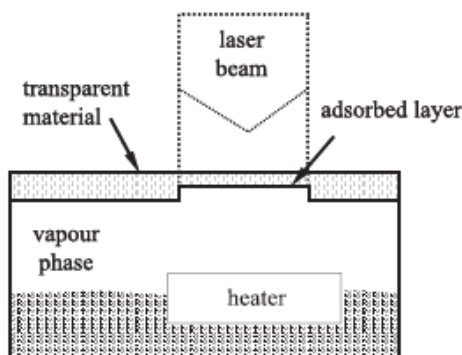
24. ábra LIPAA-val készített rácok: (a) kontaktmaszk használatával 23.a. ábrán látható elrendezéssel [150]; (b) maszk leképezésével (23.b. ábra szerint) [149]

Mindkét kép alapján megállapítható, hogy a felület jó minőségű, megfelelően sima. Első esetben a rács periódusa 1060 nm, modulációs mélysége 100 nm, míg a második esetben ezek a paraméterek 20 μm ill. 2 μm .

Összefoglalásképpen megállapítható, hogy a LIPAA egy ígéretes technika lehet mikrométeres vagy az alatti méretű mintázatok létrehozására ömlesztett kvarcba (vagy más széles hullámhossztartományban átlátszó anyagba). Legnagyobb nehézséget a kontaktmaszk alkalmazása jelentheti (hamar tönkremegy, hiszen a megmunkálási energiasűrűséggel rendelkező lézerimpulzusoknak kell ellenállniuk). További korlátozó tényező, hogy 60-70 impulzus után a mart gödör mélysége nem növekszik tovább, tehát az elérhető struktúramélység korlátozott. A LIPAA küszöbenergiasűrűsége nem alacsonyabb jelentősen a közvetlen UV megmunkálás küszöbénél, azaz a mart felület nagysága nem növelhető számottevően a direkt ablációhoz képest.

2.3.3 LESAL – felszínen kötött réteg által elősegített lézeres maratás

A felszínen kötött réteg által elősegített lézeres maratás (LESAL - laser etching at a surface adsorbed layer) [159-165] alapvetően abban különbözik a lézeres hátoldali folyadékos maratástól (LIBWE), hogy míg ott a dielektrikum hátsó oldalánál egy vastag folyadékréteg nyeli el a lézer fényét, addig a LESAL esetén egy vékony szénhidrogénréteg, melyet a gázfázisból adszorbeálódott, a LIBWE-ben is alkalmazott folyadék/oldat részecskéi alkotnak (25. ábra).



25. ábra LESAL elrendezés vázlata

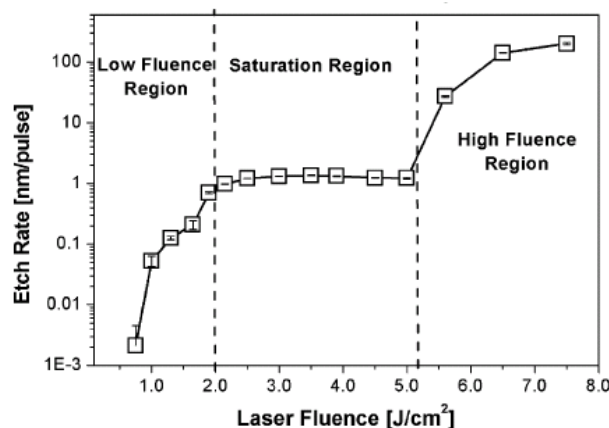
Az eljárást a Lipcsében dolgozó Klaus Zimmer és doktorandusz hallgatója, Rico Böhme dolgozták ki és szabadalmaztatták (akik 2002-től a LIBWE témakörben is intenzíven publikáltak), majd eredményeiket 2004-ben cikkekben is közzölték [159].ⁱ

Vizsgálataikban besugárzó lézerként KrF excimer lézert ($\lambda=248$ nm) használtak (a LIBWE kísérleteknek is ez a leggyakoribb lézerforrása), és az átlátszó céltárgyak is a leggyakrabban használt ömlesztett kvarc, MgF_2 , valamint zafír voltak. A LESAL

ⁱ A cikkeiket olvasva nem volt egészen világos számomra, hogy hogyan jutott eszükbe a LESAL kísérleteikben az egészségre káros, veszélyes nem éppen kellemes illatú toluolt (és más, szintén nem túl barátságos oldatot) felforrósítani, ahelyett, hogy használták volna az egyszerűbb, kevesebb kockázattal járó LIBWE elrendezést. Amikor néhány éve jártam a laborjukban, minden egy csapásra világos lett. A lézerük és az eltolóik adottságai olyanok voltak, hogy a kvarclap vízszintesen volt elhelyezve, amit felülről sugároztak be (azaz a kvarclap alatt volt a folyadék), vagyis a megmunkálás során felszálló buborékok közvetlenül az kvarclap és a folyadék közé szorultak, amit csak a kísérlet végeztével vehettek észre, viszont ilyen feltételek mellett is tapasztaltak anyageltávolítást, ami újabb kísérletekre inspirálhatta őket, és így született meg a LESAL technika.

küszöbenergiasűrűsége némileg nagyobb a LIBWE eljárásban mért küszöbökénél, nevezetesen az imént említett három anyagra rendre $0,7 \text{ J/cm}^2$; $1,5 \text{ J/cm}^2$; $0,5 \text{ J/cm}^2$ volt a küszöb.

A LESAL módszer legfontosabb előnyét az adja, hogy egy bizonyos energiasűrűség-tartományban (ömlasztott kvarc esetén kb. 2 és 5 J/cm^2 között) a maratási sebesség nem változik az energiasűrűség növekedésével, hanem közel konstans ($\approx 1 \text{ nm/impulzus}$) marad (26. ábra).

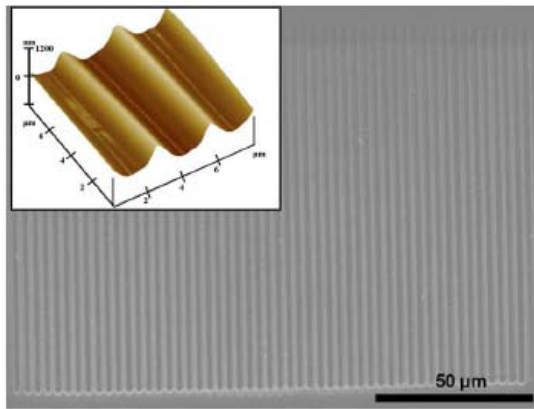


26. ábra A LESAL legfontosabb előnye: telítődő maratási sebesség [160]

Az alacsony energiasűrűség-tartományban a lézer energiájának növelésével a maratási sebesség is növekszik (szokványos viselkedés), majd az energia további növelése már a vékony adszorbeált réteg vastagságát számottevően csökkenti (párolgás deszorpció révén) a besugárzó impulzus időtartama alatt, ami az energiabecsatolást rontja, így a kvarc hőmérséklete nem tud tovább növekedni, és előáll a konstans maratási sebességű szakasz. A szerzők szerint az utolsó nagy energiájú tartományban feltehetően megváltozik a maratási mechanizmus, ami újra növeli a maratási sebességet az energia növelésével.

A középső konstans maratási sebességű szakasznak a legfontosabb gyakorlati következménye és egyben legjelentősebb haszna, hogy ebbe az energiasűrűség-tartományba eső nem tökéletesen homogén lézernyaláb esetén a céltárgyba a lézer inhomogenitásai nem maródnak bele, ami igen jó minőségű, alacsony érdességű (R_a : $1\text{-}5 \text{ nm}$ [160]) megmunkált felszín eredményezhet (cserében a struktúra mélysége itt csak az impulzusok számával szabályozható). Ez a közepes energiasűrűség-tartományban tapasztalható konstans maratási sebesség magnézium-oxid és zafír megmunkálása esetén nem, vagy jóval kisebb tartományon jelentkezik (mely feltehetően a céltárgyak eltérő hőtani paramétereinek köszönhető), ami azt is eredményezi, hogy ez utóbbiak esetén a mart terület is érdekesebb, mint ömlasztott kvarc megmunkálásánál.

A maratási sebesség az energiasűrűségen túl függ a párologtatott folyadék anyagától, valamint az oldat és céltárgy hőmérsékletétől (az oldatot tipikusan $65 \text{ }^\circ\text{C}$ -nál melegebbre, de a forráspontjánál, ami toluol esetén $110 \text{ }^\circ\text{C}$, kisebb hőmérsékletűre fűtik). A német kutatók egy krómmaszk leképezésével $3 \text{ }\mu\text{m}$ periódusú, 800 nm modulációs mélységű rácsot készítettek LESAL technikával ömlasztott kvarc felszínébe (27. ábra) [161].



27. ábra LESAL-lal készített kvarcrács [161]

Összefoglalásként megállapítható, hogy a jó minőségű megmunkált felszín érdekében bizonyos esetekben érdemes lehet mérlegelni a LIBWE alternatívájaként a LESAL technikát, és az egészségre káros oldatok felforrósításával járó kockázatokat, valamint az emiatti plusz ráfordításokat.

2.3.4 LIBDE – lézeres hátoldali száraz maratás

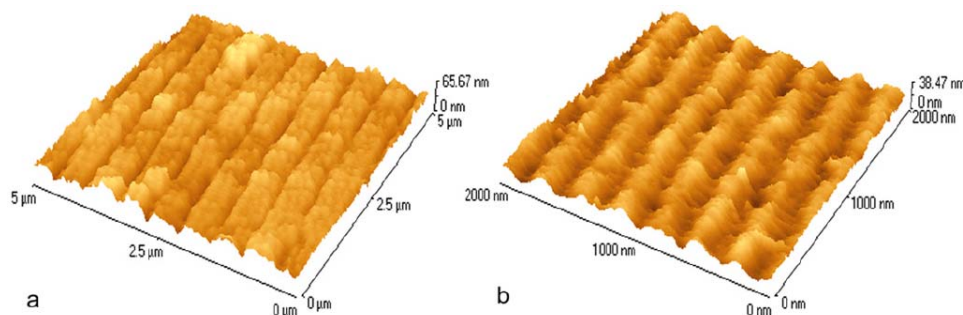
Az általunk felfedezett és szabadalmaztatott lézeres hátoldali száraz maratás (LIBDE – laser-induced backside dry etching) eljárásban [166-172] az átlátszó céltárgy hátsó oldalára egy vékony (15-120 nm-es) fémréteget (ezüst, alumínium, réz, ón) hoztunk létre vákuumpárologtatással. Ennek a rétegnek számottevő a fényelnyelése, így képes az előző indirekt technikákhoz hasonlóan a lézer energiájának céltárgyba való hatékony becsatolására, aminek következményeként az átlátszó anyag egy vékony felszíni rétege a fém-filmmel együtt eltávolítható.

A megmunkálás küszöbenergiásűrűsége a céltárgy valamint a vékonyréteg anyagától függően 200-500 mJ/cm², ami az ismert LIBWE küszöbökénél némileg alacsonyabb excimer lézer alkalmazása esetén, de például a Nd:YAG 266 nm-es hullámhosszú negyedik felharmonikusát használva már bizonyos esetekben alacsonyabb a LIBWE-küszöb. A módszer természetéből következik, hogy a LIBDE eljárásban gyakorlatilag egy lézerimpulzus végzi az anyageltávolítást, hiszen a vékony fémréteg nagy része az első impulzus hatására eltávozik. A módszer hatékony, hiszen egy impulzus akár néhány 100 nm mély gödört is képes kialakítani ömlesztett kvarcban. Megfigyeltük, hogy a második, harmadik, stb. impulzus is távolít el anyagot, de az első impulzus hatására a céltárgyról eltávolított réteg vastagsága a legnagyobb, a további 1-3 besugárzás már egyre kisebb mélységnövekedést okoz. Az, hogy egyáltalán az első impulzus után a további néhány besugárzás hatására is történik anyageltávolítás, annak köszönhető, hogy egyrészt a fém vékonyréteg nem távozik el maradéktalanul, másrészt a fém szennyezi a céltárgy felszínét (a besugárzás hatására kialakuló körülmények között (magas hőmérséklet és nyomás), és a fém atomjai belediffundálnak az olvadt, meglágyult átlátszó anyagba (átmeneti szennyezett vékonyréteg jön létre a céltárgy felszínén). Mind a kísérleti eredmények (atomi erő mikroszkóppal ill. profilométerrel készített felvételek), mind a modellszámításaink szerint az anyageltávolításban nagy szerepe van a hőtani folyamatoknak (az átlátszó céltárgy olvadásának, és forrásának), valamint az ezek következményeként fellépő mechanikai effektusoknak (eltávozó részek visszahatása; hirtelen forrás miatti nyomásnövekedés).

Kísérleteink és számításaink is azt támasztják alá, hogy adott anyagok esetén létezik egy optimális fém-rétegvastagság, melyben éppen elnyelődik a lézer teljes energiája. Ha ennél

vékonyabb a fémréteg, akkor a lézerimpulzus egy része nem nyelődik el a fémben és továbbhalad, azaz nem fordítódik melegítésre; ha viszont az optimálisnál vastagabb, akkor az elnyelt energia a vastag fémréteg melegítésére fordítódik, így kevesebb hő adódik át a céltárgynak, ami az anyageltávolítás hatékonyságát csökkenti [169].

A LIBWE kísérleteimmel egy időben a LIBDE eljárással is készítettem rácsokat (28. ábra), melynek minősége a későbbiekben bemutatásra kerülő LIBWE rácsokétól elmarad (minimális periódus 266 nm; ekkor a modulációs mélység ~ 10 nm [167]).

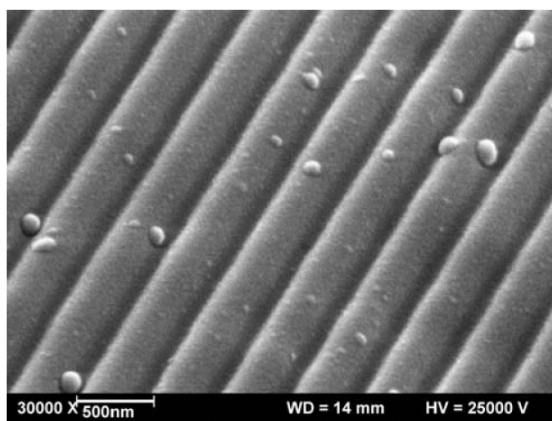


28. ábra LIBDE-vel készített kvarcraács $p_a=550$ nm; $p_b=266$ nm [167]

Érdekes megfigyelés, hogy ha nem a céltárgyon keresztül sugároztuk be a fémréteget (nem a hátsó, hanem az elülső oldalán), akkor nem tapasztaltunk anyageltávolítást az átlátszó anyagból (energiasűrűség < 3 J/cm²). Feltehetően a plazma szerepének megvizsgálásával, valamint a mechanikai effektusok vizsgálatával juthatunk közelebb ennek a jelenségnek a magyarázatához.

Jürgen Ihlemann a LIBDE kísérleteinkhez hasonlókat végzett 2008-ban [173], de ő fémréteg helyett az UV fotonokat jól elnyelő SiO réteggel (vastagság: 28 nm és 175 nm) vont be az ömlesztett kvarcot, majd pedig ArF ($\lambda=193$ nm) lézerrel sugározta be azt. A technikát **plazmával közvetített abláció**nak nevezte (plasma mediated ablation). Mind hátoldali, mind pedig elülső oldali maratást megfigyelt, igaz, hogy a hátoldali jelentősen mélyebb maratást eredményezett (ebben szerepe lehetett a plazma árnyékoló hatásának is). A SiO ablációs küszöbe 0,3 J/cm², míg a plazmával közvetített abláció küszöbenergiasűrűsége 1 J/cm², ami ugyan harmada az ömlesztett kvarc ablációs küszöbének, de mégsem tűnik elegendőnek, hogy a megmunkált területet jelentősen növelhessük. Az így megmunkált céltárgy felszíne meglehetősen sima ($R_a < 5$ nm), jó minőségű, jobb, mint a közvetlen abláció esetén.

A szerző egy 20 μ m periódusú rács ArF lézerrel történő leképezésével egy 400 nm periódusú, 80 nm modulációs mélységű rácsot készített elülső oldali megmunkálással ömlesztett kvarc felszínébe (29. ábra). Az ehhez használt egyetlen impulzus 16 J/cm²-es energiasűrűsége meglehetősen nagy.



29. ábra Ömlesztett kvarc elülső oldalára SiO abszorbens réteg segítségével készített rács (lézer: ArF, energiasűrűség: 16 J/cm^2 , 1 impulzus) [173]

Megállapítható, hogy az indirekt technikák közül a LIBDE eljárásnak a legalacsonyabb küszöbenergiasűrűsége, nagy az egy impulzussal eltávolítható rétegvastagság, bizonyos esetekben kiváló minőségű, sima felszín hozható létre, és az, hogy szemben a LIBWE ill. LESAL technikákkal, itt nincs szükség egészségkárosító oldatok használatára a megmunkálás során. Viszont azzal, hogy a megmunkálást egy (vagy legfeljebb 3-4) impulzussal kell elvégezni, a struktúra mélységét szinte csak az energiasűrűséggel befolyásolhatjuk, és elveszítjük a bonyolultabb (3 dimenziós) mintázatok kialakításának lehetőségét, hiszen ha ugyanazt a területet szeretnénk környezetéhez képest tovább mélyíteni, akkor vákuumpárológatóban újra létre kell hozni a fémréteget, ami általában nem egyszerű, és időigényes. Ha a vákuumpárológatóban történne a megmunkálás is, akkor számolnunk kellene a lézerfény bevezetésére szolgáló ablak szennyeződésével. További hátrány, hogy ugyan a maratáshoz nincs szükség veszélyes folyadékokra, oldatokra, de a megmunkálás után a megmaradó fémréteget erős és emiatt veszélyes savakkal lehet csak eltávolítani.

2.4 Összefoglalás

A különböző eljárások bemutatásából látható, hogy a széles hullámhossztartományban átlátszó anyagok mikro- és szubmikrométeres megmunkálására számos lehetőség kínálkozik. A módszereknek különböző technikai feltételei vannak, eltérő a termelékenységük, a megmunkált felületek minősége és az elérhető felbontás, valamint az eljárások előnyei és hátrányai is jelentősen különböznek. Az általam kutatott lézeres hátoldali folyadékos maratás legfontosabb alkalmazást befolyásoló tulajdonságai a saját eredmények ismertetése után válnak világossá, ezért a különböző megmunkálási technikák legfontosabb paramétereit, előnyeit, hátrányait, valamint a lehetséges alkalmazási területeit az eredményeim ismertetése után egy összefoglaló táblázatban (6. fejezet, 9. táblázat) mutatom be.

3 CÉLKITŰZÉSEK

A lézeres hátoldali folyadékos maratással foglalkozó cikkek áttanulmányozása után kiderült, hogy számos, a technikával kapcsolatos fontos kérdés még megválaszolatlan. A nyitott kérdések egy része alapkutatás jellegű, és magára a folyamatra vonatkozik, míg másik része a technika alkalmazhatóságát érinti. Ennek megfelelően a disszertáció célkitűzéseit a kutatásaim kezdetén a következő pontokban foglaltam össze.

1. Tanulmányozni kívántam a LIBWE folyamatot, hogy koherens elmélettel magyarázzam meg az anyageltávolítás mechanizmusát. Ehhez új, eddig ilyen elrendezésben nem használt lézert (ArF) és oldatot (naftalin/metil-metakrilát) kívántam alkalmazni. Meg kívántam magyarázni azt, hogy bizonyos esetekben miért illeszthető két eltérő meredekségű egyenessel az energiasűrűség - maratási sebesség grafikon.
2. Célom volt, hogy ne csak kísérleteken alapuló közvetett vagy közvetlen eredmények alapján írjam le az anyageltávolítást, hanem egy működőképes numerikus modellt is alkossak.
3. A szakirodalom nem ad választ arra a kérdésre, hogy vajon mekkora a LIBWE technikával elérhető legjobb laterális feloldás. Ezért célul tűztam ki, hogy megvizsgálom a technika legjobb feloldását interferometrikus úton előállított rácsstruktúra céltárgyba történő belemarása esetén. Tisztázni kívántam, hogy milyen tényezők befolyásolják az előállított rács legkisebb periódusát a nyilvánvaló optikai korlátokon túl.

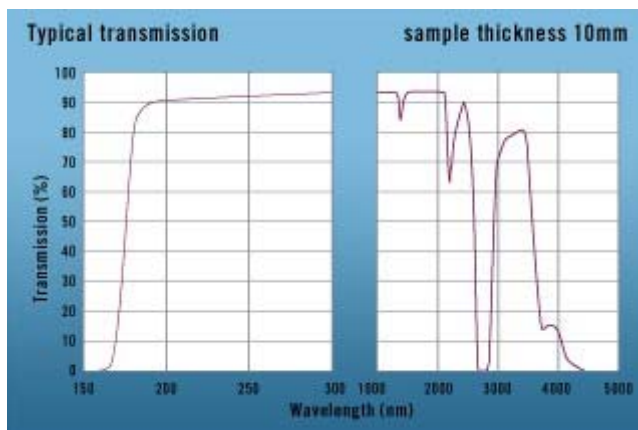
Természetesen munkám során az eredeti, általánosan megfogalmazott három cél megvalósításában követtem egy logikus sorrendet, de mint oly sok esetben, most is kiderült, hogy egy folyamat, jelenség első tervek szerinti vizsgálata nem feltétlenül eredményez azonnali, tökéletes elméletet. A kísérleti tapasztalatok alapján elkészült modell eredményei újabb kísérletek, vizsgálatok elvégzésére sarkalltak, és a véső modell, ill. az anyageltávolítási mechanizmus leírása a numerikus modellezés és a kísérletezés kölcsönös egymásra hatásának eredményeképpen jött létre. Ha egy adott kérdésre megtaláltam a választ, akkor szinte biztos volt, hogy a válaszok újabb kérdéseket vetettek fel, melyek korrekt megválaszolása egyre nehezebb volt. Emiatt persze egy kutatást egy ponton abbahagyni lehet, de az összes felmerülő kérdésre válaszolva, mindent tökéletesen ismerve befejezni szinte lehetetlenség. A dolgozat célkitűzései azért általánosabbak, mert több konkrét kérdés, cél csak a kutatás közben fogalmazódott meg, így ezeket a megfelelő részeknél ismertetem.

4 ALKALMAZOTT ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1 Átlátszó céltárgy

Céltárgyként ömlesztett kvarcotⁱ használtam. Ennek oka legfőképpen az UV-ben átlátszó dielektrikumok általában magas árával magyarázható, melyek között ez a legolcsóbb, legkönnyebben hozzáférhető anyag - ezek miatt az optikai rendszerekben az ömlesztett kvarcot alkalmazzák leggyakrabban. Az ömlesztett kvarc - amellett hogy széles tartományban átlátszó, így a viszonylag nagy teljesítményű lézernyalábok sem károsítják - termálisan stabil, olvadáspontja magas, hőtágulási tényezője viszonylag alacsony. Manapság a számítógép processzorok, memóriák gyártásában használt leképezőrendszerek alapanyaga, köszönhetően a jó UV transzmissziójának, de készítenek belőle a telekommunikációban használatos optikai szálakat is. Magas olvadáspontja és alacsony hőtágulása miatt pedig fémek olvasztásánál, a nehéziparban is készítenek belőle bizonyos alkatrészeket (olvasztótégelyek, tartályok, hengerek anyaga lehet). Kémiaileg stabil szerkezetű, ellenáll a maró anyagoknak: a hidrogénfluoridon kívül más nem lép vele reakcióba. Természetesen számunkra a mikrooptikai, mikrofluidikai felhasználási lehetőségei a legérdekesebbek.

Az általam is leggyakrabban használt, a Heraeus gyár által előállított Suprasil II-es Grade A típusú kvarc transzmissziós görbáját mutatja a 30. ábra. A grafikon adataiból kiszámítható, hogy a kísérleteimben alkalmazott 1 mm vastag kvarclap abszorpciós vesztesége 1 %-nál kisebb.



30. ábra Suprasil II-es Grade A típusú ömlesztett kvarc transzmissziós görbéje [174]

A numerikus számításaimhoz használt anyagi paramétereket az 1. táblázat foglalja össze. Sajnos a kvarc forráshőjének értéke nem fellelhető. A hőmérsékletfüggő fajhő és hővezetési együttható értékét a jelzett forrásban lévő pontokra legjobban illeszkedő függvénnyel határoztam meg az ismert tartományon (az olvadáspont alatt). Az illeszkedés jóságát jellemző paraméter (determinációs együttható) a fajhő esetében $R^2=0,99993$ volt, míg a hővezetési tényezőnél $R^2=0,9643$ volt.

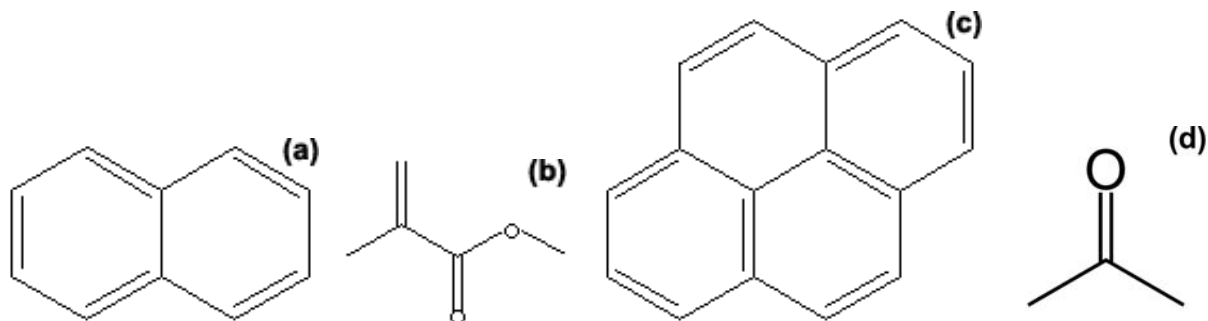
ⁱ Az angol nyelvű szakirodalomban szereplő „fused silica” kifejezést a legtöbb helyen „ömlesztett kvarc”-ként fordítják magyarra, így általában én is ezt használom. Azonban dolgozatom további részében a jelző nélkül álló „kvarc” kifejezés (mely valójában a kristályos SiO₂-ot jelöli) is az ömlesztett kvarcot jelenti, mely egyszerűbbé és gördülékenyebbé teszi a leírásokat pl. szóösszetételek esetén (kvarclap – ömlesztett kvarcból készült lap, stb.). Ez nem okoz pontatlanságot, mert munkám során kizárólag az anyag amorf változatát használtam, ezért értekezésemben a kvarc minden esetben egyértelműen az ömlesztett kvarcot jelöli.

Mennyiség [mértékegység]	Érték
Olvadáspont [°C]	1665 [175]
Olvadáshő [J/kg]	188280 [175]
Forráspont [°C]	2230 [176]
Forráshő [J/kg]	-
Sűrűség [kg/m ³]	2200 [175]
Fajhő $c(T)$ [J/kg°C]	$1927,74315-1220,87808/(1+0,0041638*T^{0,76847})$, ha $T<1665$ °C 1464,4, ha $T>1665$ °C [175]
Hővezetési tényező $\kappa(T)$ [J/m°Cs]	$1,8792-0,46092*0,9957^T$, ha $T<1665$ °C 1,87885, ha $T>1665$ °C [177]

1. táblázat Ömlesztett kvarc releváns anyagi paraméterei

4.2 Abszorbens folyadékok

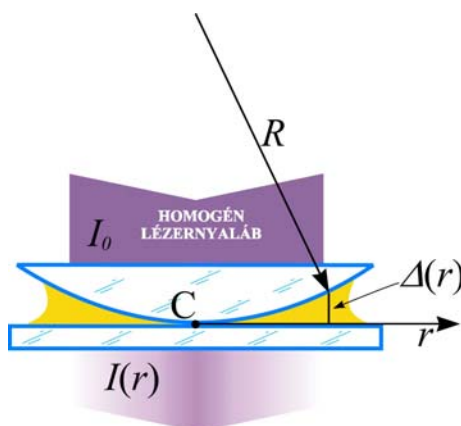
A maratási kísérleteim többségében abszorbens folyadékként naftalin/metil-metakrilát oldatot használtam 0,85 és 1,71 mol/dm³-es koncentrációban, melyet rajtam kívül más kutató nem használt a LIBWE eljárásban abszorbensként. Az oldat alkalmazása mellett szólt, hogy az egészségre nem veszélyes, és hogy a korábbi tapasztalatok szerint viszonylag nagy az abszorpciója az UV tartományban. Az említett oldaton túl egyes vizsgálataim során a külföldi kutatásokban jól bevált pirén/aceton oldatot is alkalmaztam 0,4 mol/dm³-es koncentrációban. Az oldatok alkotó molekulák szerkezete a 31. ábrán látható: a naftalin 2, a pirén 4 benzolgyűrűt tartalmaz.



31. ábra Fényelnyelő oldatok molekulái: (a) naftalin: $C_{10}H_8$; (b) metil-metakrilát: $C_5H_8O_2$; (c) pirén: $C_{16}H_{10}$; (d) aceton: C_3H_6O

A kvarcmegmunkálási kísérleteim elvégzése előtt is valószínűsíthető volt, hogy az oldat magas abszorpciójának kulcsszerepe lehet a folyamatban. Ezért a folyékony abszorbensek fényelnyelési együtthatóinak pontos értékét saját méréssel határoztam meg. Természetesen először a legkézenfekvőbb eszközzel, egy spektrofotométerrel próbálkoztam. A rendelkezésre álló legvékonyabb, 100 μ m-es küvetta is túl vastagnak bizonyult ahhoz, hogy az oldatok abszorpciós tényezőit pontosan megmérhessem vele, mert ilyen vastagságú oldaton nem jut keresztül akkora intenzitás, hogy azt a zajtól elkülönülten, megbízhatóan detektálni lehessen – ami az oldatok nagy abszorpciós tényezőire utal. Ezért a Dr. Bor Zsolt és Dr. Csete Mária által a tanszékünkön kifejlesztett eljárást használtam a fényelnyelési tényezők meghatározására [184, T1, T3]. A mérési elrendezés lényege a 32. ábrán látható: egy, a mérőhulláhhosszon átlátszó síkpárhuzamos lemezre rácseppentjük a mérendő folyadékot, majd

ráhelyezünk egy szintén átlátszó, ismert görbületi sugarú síkdomború lencsét. Az így keletkezett plán-konkáv mikroküvetát homogén fénynyalábbal világítjuk ki.



32. ábra Plánkonkáv mikroküvetta

Ekkor megmutatható, hogy az áteresztett intenzitás keresztmetszete ($I(r)$) Gauss-profilú lesz, aminek félértékszélességéből az abszorpciós tényező (α) a következő módon kapható meg:

$$\alpha = \frac{2R}{(FWHM)^2} 4 \ln 2, \quad (1)$$

ahol R a lencse görbületi sugara, $FWHM$ pedig az áteresztett Gauss intenzitásprofilú nyaláb félértékszélessége. Az összefüggés levezetése a szerzők hivatkozott cikkében megtalálható, itt csak annyit említek meg, hogy a számolás során éltek azzal a közelítéssel, hogy ha R jóval nagyobb, mint az áteresztett folt átmérője, akkor a „C” érintkezési pont közelében a gömbfelület parabolával közelíthető. A plán-konkáv mikroküvetta után a megfelelően elhelyezett speciális CCD kamera (beam profiler) segítségével egy kalibráció után megkaptam az áteresztett intenzitásprofil, melyre Gauss-függvényt illesztettem. Ennek félértékszélességét az (1) összefüggésbe behelyettesítve az oldat abszorpciós tényezője meghatározható volt. A legtöbb kísérletben használt oldatok ArF és KrF lézer hullámhosszán mért abszorpciós tényezőit a 2. táblázat tartalmazza [T1, T3].

Oldat	$\alpha_{248\text{nm}}$ [1/cm]	$\alpha_{193\text{nm}}$ [1/cm]
naftalin/metil-metakrilát $c=0,85 \text{ mol/dm}^3$	2830	52200
naftalin/metil-metakrilát $c=1,71 \text{ mol/dm}^3$	3380	
pirén/aceton $c=0,40 \text{ mol/dm}^3$	2100	

2. táblázat A kvarc megmunkálásához használt oldatok abszorpciós tényezői

Az eredményekből látható, hogy az ArF lézer hullámhosszán mért abszorpciós tényező értéke több mint egy nagyságrenddel nagyobb a KrF lézer hullámhosszán kapott értéknél (ennek jelentőségét a későbbiekben részletezem).

Modellszámításaim során szükségem volt az oldatok hőtani paramétereire is, melyek sajnos nem fellelhetők, ezért ezeket az oldószer adataival közelítettem. Ennek megfelelően a metil-metakrilát és az aceton releváns adatait a 3. és a 4. táblázat tartalmazza. Az ömlesztett

kvarcnál használt módszerhez hasonlóan itt is illesztéssel határoztam meg a hőmérsékletfüggő paraméterek értéket.

Mennyiség [mértékegység]	Érték
Forráspont [°C]	100,5 [177]
Forráshő [J/kg]	360000 [178]
Sűrűség [kg/m ³]	944 [177]
Fajhő $c(T)$ [J/kg°C]	6,83*T+1979,7345, ha $-47,4\text{ °C} < T < 77\text{ °C}$ [179] 2505,6445, ha $77\text{ °C} < T < 100,5\text{ °C}$ [179] 1160,25, ha $T > 100,5\text{ °C}$ [180]
Hővezetési tényező $\kappa(T)$ [J/m°Cs]	$0,11826 + 0,05085 \cdot e^{-T/38,89509}$ [181]

3. táblázat Metil-metakrilát releváns anyagi paraméterei

mennyiség [mértékegység]	érték
Forráspont [°C]	56,05
Forráshő [J/kg]	501033,06
Sűrűség [kg/m ³]	789,9
Fajhő $c(T)$ [J/kg°C]	0,564*T+2160,49, ha $T < 56,05\text{ °C}$ 3719,80462-2529,72795*0,99863 ^T , ha $T > 56,05\text{ °C}$
Hővezetési tényező $\kappa(T)$ [J/m°Cs]	-0,00032*T+0,169, ha $T < 56,05\text{ °C}$ 0,000104*T+0,00786, ha $56,05\text{ °C} < T < 326,85\text{ °C}$ 0,0427, ha $T > 326,85\text{ °C}$

4. táblázat Aceton releváns anyagi paraméterei [177]

4.3 Megmunkáló lézerek, vizsgálati módszerek

Munkám során első ízben használtam ArF excimer lézert ($\lambda=193\text{ nm}$; $\tau_{FWHM}=30\text{ ns}$) ömlesztett kvarc lézeres hátoldali folyadékos maratásához. Korábban más csoportok ennél nagyobb hullámhosszú excimer lézereket használtak (KrF, XeCl) LIBWE kísérleteikben, de ezeknél hatékonyabb anyageltávolítást feltételeztem az ArF esetében, köszönhetően annak, hogy ebben a tartományban alacsonyabb hullámhosszon általában nagyobb az anyagok fényelnyelése, ami feltételezhetően nagyobb anyageltávolítási hatásfokot eredményez. Emellett végeztem kísérleteket KrF lézerral is ($\lambda=248\text{ nm}$; $\tau_{FWHM}=30\text{ ns}$); valamint Nd:YAG lézer negyedik felharmonikusával ($\lambda=266\text{ nm}$; $\tau_{FWHM}=8\text{ ns}$) készítettem szubmikrométeres rácsokat ömlesztett kvarc felszínébe.

A megmunkált felület morfológiájának vizsgálatára atomi erő mikroszkópot (AFM) használtam (típusa: Topometrix 2000 és PSIA XE-100), míg a mart gödör mélységét profilométerrel mértem (típusa: DEKTAK8). Tanulmányoztam az anyageltávolítás kísérőjelenségeit gyorsfényképező rendszerrel is. A mart felszín anyagösszetételét röntgen-fotoelektron spektroszkópiával vizsgáltam (eszköz típusa: KRATOS XSAM 800), míg az optikai tulajdonságait spektroszkópiai ellipszométerrel mértem meg (típusa: Woollam M2000F).

5 EREDMÉNYEK

Az eredmények leírása során a kutatás logikai menetének sorrendjében, közel időrendben ismertetem eredményimet, részkövetkeztetéseimet, valamint a közben felmerülő kérdéseket, problémákat úgy, hogy a kutatás menete végigkövethető legyen. Így sokkal jobban érthető, hogy miért éppen az bemutatott vizsgálatokat végeztem el. Ez az elv azonban azt is eredményezi, hogy az alapfolyamatról alkotott legfontosabb következtetések, eredmények letisztult formában csak az alapkutatási eredmények végén kerültek leírásra.

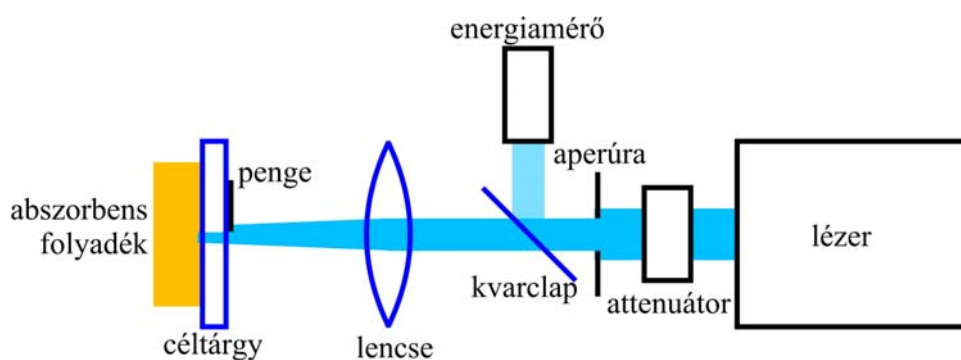
5.1 Maratás - alapjelenség

Egy anyageltávolítási módszer vizsgálatának legkézenfekvőbb és szükségszerűen az első lépése a megmunkált felület tanulmányozása. Az irodalom alapján viszonylag sima felületet vártam, aminek vizsgálatára a rendelkezésre álló műszerek közül az atomi erő mikroszkóp (AFM) a legalkalmasabb, hiszen azon túl, hogy nagy nagyítású képet alkot a mart felületről, a rögzített képből a felület minden pontjának pontos mélységi adatát is tartalmazza, melynek segítségével a felület irodalomban is szokásos érdességi paraméterei megkaphatók, valamint a mart – érintetlen felület határán pedig a gödör mélysége pontosan mérhető.

Ezekhez a vizsgálatokhoz első lépésként létre kellett hozni a megmunkált felületet. Természetesen nem az irodalomban olvasható kísérleteket szerettem volna reprodukálni, hanem a hatékonyabb anyageltávolítás reményében kipróbáltam az ArF excimer lézert, melyet addig ilyen vizsgálatokban nem használtak (és máig alkalmaznak a litográfias eljárásokban a legfejlettebb számítástechnikai eszközök gyártásánál); de végeztem kísérleteket KrF excimer lézerrel is. Nem csak a lézeren, hanem a fényelnyelő folyadékon is változtattam a korábbi tanulmányokhoz képest, hiszen az eddig ilyen elrendezésben nem alkalmazott naftalin/metil-metakrilát oldatot használtam.

5.1.1 Kísérleti elrendezés

A kísérleti elrendezés vázlatát látható a 33. ábrán. Egy dielektrikum attenuátorral szabályozott energiájú nyaláb leghomogénebb részét egy kör alakú, ≈ 10 mm átmérőjű apertúrával választottam ki.



33. ábra A kvarclap megmunkálásához használt kísérleti elrendezés

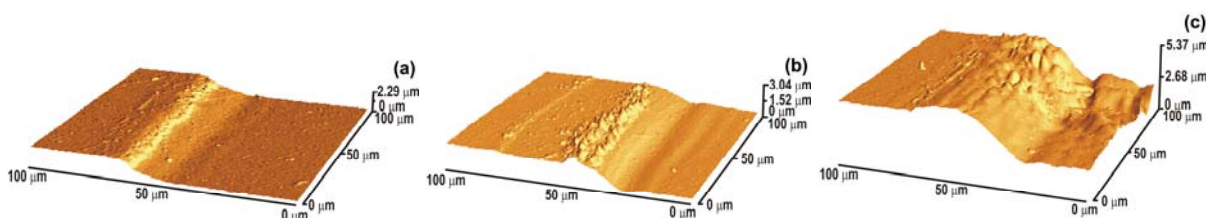
A fényút elején egy kvarclappal történő kicsatolással a referencia energiamérőbe jutott a nyaláb 10 %-a, így egy kalibráció után a maratást létrehozó impulzussorozat energiájának átlaga kiszámítható volt. Az excimer lézer fókuszátlan nyalábjának energiasűrűsége nem volt elegendő a megmunkáláshoz, ezért a nyalábot kvarc lencsével szűkítettem le a kívánt energiasűrűséget (max. $1,8 \text{ J/cm}^2$) biztosító 2-4 mm átmérőjűre (a lencse fókusz távolsága 8 cm volt, míg a lencse-céltárgy távolság ennél kisebb). A lézerfolt felét a kvarclap elülső

oldalához szorosan rögzített acél pengével kitakartam, hogy a mart lyuk mélysége később pontosan mérhető legyen a kialakuló éles határ mentén.

A céltárgyként alkalmazott ömlesztett kvarc felszínét ArF lézer esetén 200 és 1000 mJ/cm^2 közötti energiasűrűségű impulzusokkal, míg KrF esetén 300 és 1800 mJ/cm^2 közötti energiasűrűségű impulzusokkal munkáltam meg. Az ennél nagyobb energiasűrűségeken a kvarclap megreped, eltörik, durván roncsolódik. ArF lézer használata esetén az oldat 0,85 mol/dm^3 koncentrációjú naftalin/metil-metakrilát oldat volt, míg a 248 nm-es esetben emellett használtam a telített, 1,71 mol/dm^3 töménységűt, és a 0,4 mol/dm^3 -es pirén/aceton oldatot is.

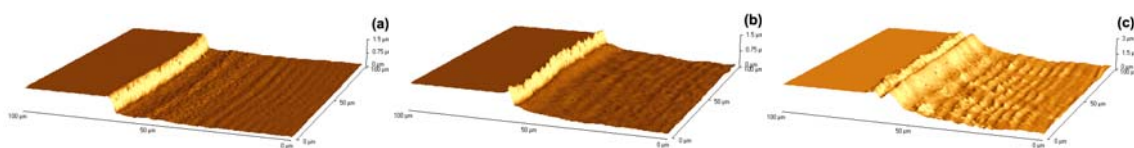
5.1.2 Megfigyelések, első mérések

Mind a mart felszín morfológiáját, mind pedig a maratási sebességet (a mart gödör mélységét) atomi erő mikroszkóppal (AFM) tanulmányoztam, kontakt módban használva az eszközt. A kísérletek során figyelembe kellett venni az AFM felületre merőleges z irányú mérési korlátait: biztonságosan csak néhány μm magas lépcsőt tudott leszkennelni a berendezés, ezért ennél kisebb mélységű gödröket kellett létrehozni. A mart felület határáról készített képeken azonban a mélységi adatokon túl más, a folyamat szempontjából jelentős „képződmény” is megfigyelhető volt (34. ábra).



34. ábra Az ArF lézerrel mart felületek határáról készített AFM-es képek (oldat: naftalin/metil-metakrilát, $c = 0,85 \text{ mol/dm}^3$) (a) $F=210 \text{ mJ/cm}^2$, 400 impulzus; (b) $F=450 \text{ mJ/cm}^2$, 100 impulzus; (c) $F=860 \text{ mJ/cm}^2$, 50 impulzus

A megmunkált felszín peremén, nagy energiasűrűségnél (34.c. ábra) az eredeti felszínnél magasabb anyaghalom, „domb” jött létre (melynek magassága a legnagyobb energiasűrűségű esetben kb. 500 nm), ami a küszöbhez közeli, alacsony energiasűrűségnél nem figyelhető meg. Közvetlenül a vizsgálat előtt a besugárzott kvarcalapot acetonnal alaposan, több lépésben, ultrahangos mosóban megtisztítottam, tehát az anyaghalom nem lehetett valamilyen lerakódás, külső szennyezés. A képek alapján a legvalószínűbb, hogy az anyaghalomokat megolvadt, majd visszafagyott kvarc alkotja. Az AFM-es képek tehát bizonyítják azt, hogy nagy energiasűrűségű nyalábbal történő megmunkálás során az ömlesztett kvarc felmelegszik, meglágyul és megolvad, ami azt jelenti, hogy hőtani folyamatok mindenképpen fontos szerepet játszanak az anyagletárolásban. Ez az ArF lézeres besugárzás során tapasztalt jelenség nem ennyire látványosan, de a megfigyelhető KrF lézeres besugárzás esetén is, melyet a 35. ábra bizonyít. A különbség okai a későbbiekben bemutatott, továbbfejlesztett modellszámítás eredményei alapján magyarázhatók.

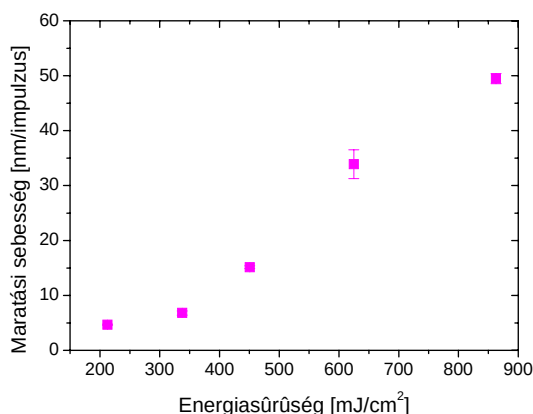


35. ábra Az KrF lézerrel mart felületek határáról készített AFM-es képek (oldat: naftalin/metil-metakrilát, $c = 0,85 \text{ mol/dm}^3$) (a) $F=482 \text{ mJ/cm}^2$, 200 impulzus; (b) $F=630 \text{ mJ/cm}^2$, 100 impulzus; (c) $F=912 \text{ mJ/cm}^2$, 100 impulzus

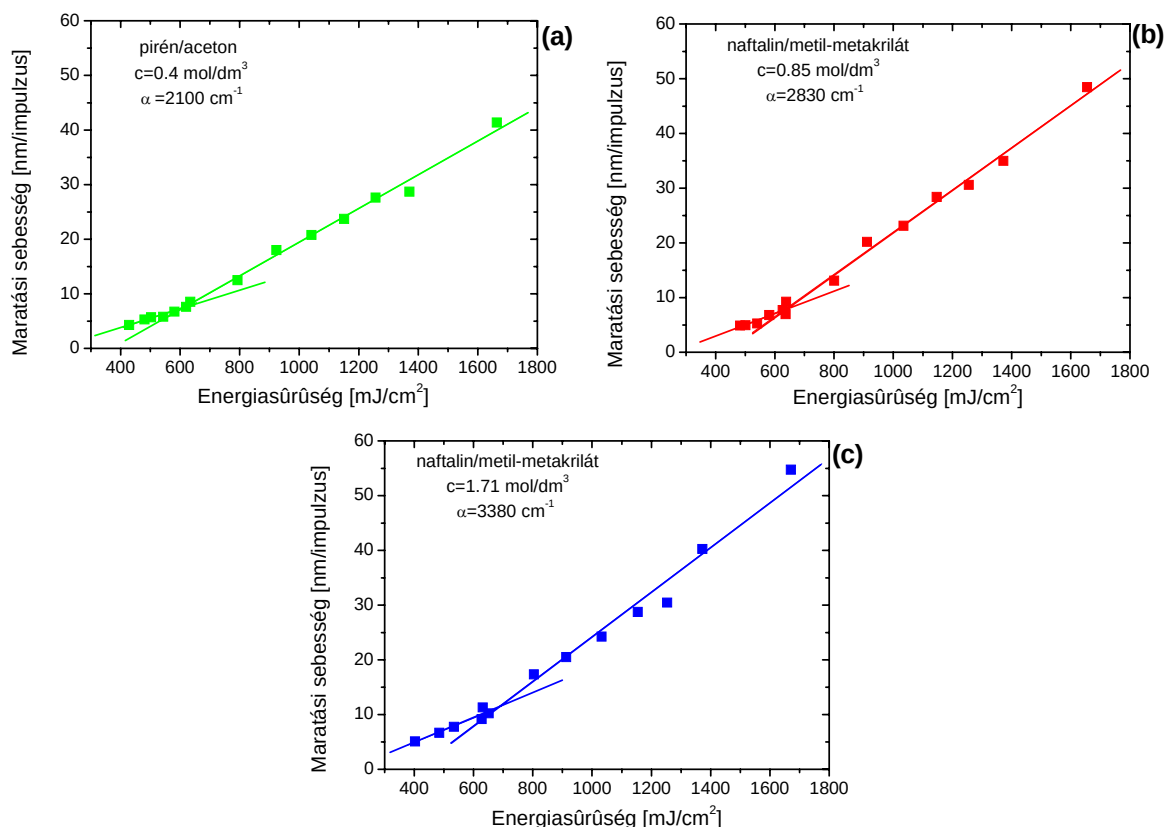
Ezen a képsorozaton is jól látszik, hogy nagyobb energiasűrűségek esetén ugyan kisebb méretű, de szintén jól megfigyelhető kidudorodás látszik a határvonal mentén, míg a legalacsonyabb, küszöböt csak kicsivel meghaladó energiasűrűségű megmunkáló lézerimpulzusok esetén nincs ilyen olvadt-visszafagyott anyaghalom. A 35. ábrán megfigyelhető továbbá, hogy a szorosan a kvarclap elülső oldalához helyezett penge elhajlási képe belemaródott a céltárgyba.

5.1.3 A maratási sebesség energiasűrűség-függése

Az alapjelenség megértése szempontjából az előbbi kvalitatív megfigyelés mindenképpen fontos, azonban egy konkrét struktúra megtervezéséhez elengedhetetlen annak ismerete is, hogy egy adott energiasűrűségű impulzus milyen mély gödröt képes létrehozni, azaz pontosan tudjuk, hogy adott energiasűrűségű impulzusból hány darabbal érhető el a kívánt mélység. Ehhez az alapkísérletek során különböző energiasűrűségű impulzusokkal készített gödrök mélységét kell megmérni, amiből az impulzusszámmal való osztás után a maratási sebesség (az egy lézerimpulzussal eltávolított rétegvastagság) kiszámítható volt. A méréssorozat eredménye azonban újabb kérdéseket vet fel. A tudományos előzmények fejezetben írtam arról, hogy a témában dolgozó kutatók az energiasűrűség-maratási sebesség grafikont két eltérő meredekségű egyenessel illesztették. Hasonló viselkedést tapasztaltam az irodalomban közltekől eltérő lézer (36. ábra) és oldatok használata esetén is (37. ábra) [T1, T3].



36. ábra Maratási sebesség az energiasűrűség függvényében;
lézer: ArF; oldat: naftalin/metil-metakrilát, $c=0,85 \text{ mol/dm}^3$



37. ábra Maratási sebességek az energiasűrűség függvényében;
 lézer: KrF; oldat: grafikonokon feltüntetve

A küszöbenergiasűrűségek, valamint a töréspontokban (két illesztett egyenes metszéspontjában) mért energiasűrűségek és hozzá tartozó maratási sebességek értékeit az 5. táblázatban foglaltam össze.

Lézer	Oldat	c [mol/dm ³]	Küszöbenergia- sűrűség [mJ/cm ²]	Energiasűrűség a töréspontban [mJ/cm ²]	Maratási sebesség a töréspontban [nm/impulzus]
ArF	naftalin/metil-metakrilát	0,85	210	340	7,0
KrF	pirén/acetone	0,40	430	610	7,5
KrF	naftalin/metil-metakrilát	0,85	460	630	8,0
KrF	naftalin/metil-metakrilát	1,71	400	690	11,5

5. táblázat Küszöbenergiasűrűségek és töréspontok

Az eddig ismertetett vizsgálatok nem adnak választ arra, hogy vajon mi lehet a töréspont megjelenésének oka. A témában dolgozó kutatók is csak annyit állítanak, hogy más a maratási mechanizmus az alacsonyabb és a magasabb energiasűrűség tartományban, de a pontos okokat ők sem ismerik [73, 104, 132-134]. Ez a kérdés a kutatás ezen pontján számomra is nyitva maradt, de később, további vizsgálatok és a modellezés során választ kaptam rá.

A 0,85 mol/dm³-es koncentrációjú naftalin/metil-metakrilát oldat használatával kapott energiasűrűség-maratási sebesség grafikonok összehasonlításával (36., 37.b. ábra) látható,

hogy ArF és KrF lézer alkalmazása esetén a grafikonok jellege hasonló. Mind a küszöb-, mind a töréspontokhoz tartozó energiasűrűségek, mind pedig az adott energiasűrűséggel elérhető maratási sebesség kb. fele akkora ArF lézer alkalmazása esetén, mint a 248 nm-es KrF lézer használatakor (ugyanazon abszorbens - naftalin/metil-metakrilát, $c=0,85 \text{ mol/dm}^3$ - alkalmazásával). Ennek oka abban keresendő, hogy a kisebb hullámhosszú ArF lézer fényére az oldat abszorpció tényezője nagyobb, mint a KrF lézer esetében (lásd 2. táblázat), azaz a fény behatolási mélysége (ArF lézer esetén: $0,2 \mu\text{m}$; KrF lézerre: $3,5 \mu\text{m}$) ArF esetében kisebb, vagyis a lézer energiája kisebb rétegvastagságú térrészben koncentrálódik, nagyobb hőmérsékletnövekedést okozva ott, ami pedig hatékonyabb anyageltávolítást eredményez (emiat a küszöbenergiasűrűség kisebb lesz, a maratási sebesség pedig nagyobb).

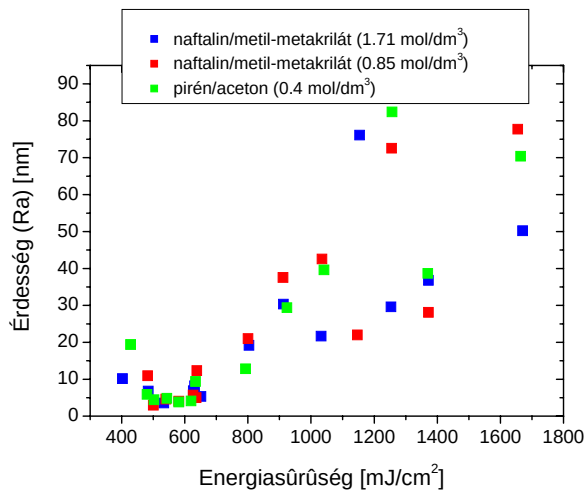
Hasonló következtetéseket lehet levonni a KrF lézerrel, különböző abszorbensek használatával készített gödrök alapján is, bár ott a különbségek nem annyira szignifikánsak (37.a-c. ábra). Adott energiasűrűségnél a maratási sebesség a nagyobb abszorpció tényezőjű oldat használatakor nagyobb, azonban a küszöbökre már nem ilyen egyértelmű a tendencia: ha a két naftalin/metil-metakrilát oldattal kapott eredményeket hasonlítjuk össze, akkor valóban a kisebb fényelnyelésű oldat esetén nagyobb a küszöb, de a KrF lézer fényét legkevésbé abszorbeáló pirén/aceton oldat küszöbe alacsonyabb, mint a nagyobb abszorpció tényezővel rendelkező naftalin/metil-metakrilát $0,85 \text{ mol/dm}^3$ -es oldaté. Az okok valószínűleg az oldatot alkotó molekulák eltérő szerkezetében, és az oldatok eltérő hőtani tulajdonságaiban keresendők.

5.1.4 A megmunkált felület érdessége

A gyakorlati felhasználás szempontjából a mart struktúra mélységének pontos tervezése mellett a megmunkált felület minősége is rendkívül fontos. Ezért meghatároztam a mart gödör közepéről készült AFM-es képekből a Ra érdességi paramétert. Vizsgálataimban a legelterjedtebb és legegyszerűbb Ra érdességi paramétert használtam, melynek definíciója a következő: a kép átlagmagasságától való eltérések átlaga. Matematikai alakja: [185]:

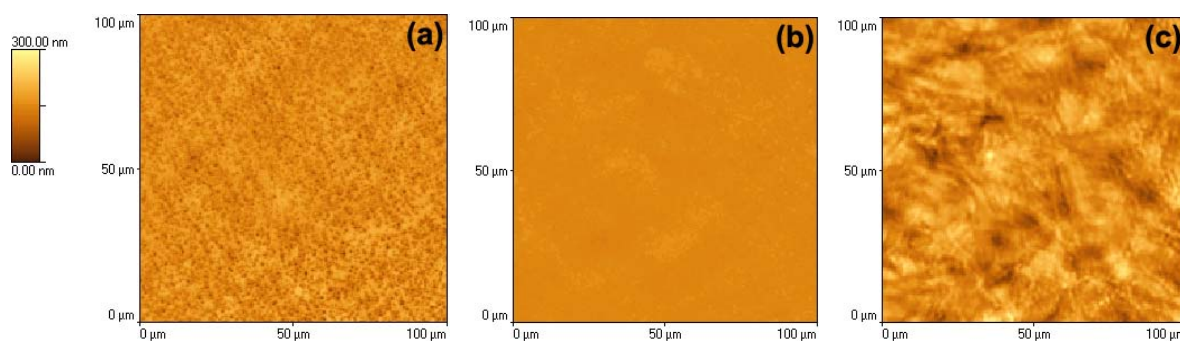
$$Ra = \frac{1}{MN} \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^N |z(x_k, y_l)|. \quad (2)$$

A k és l a sor és oszlopindexek, melyek 1 és M valamint N között változnak, z pedig az adott koordinátájú pontban (x_k, y_l) mérhető magasság az átlagmagassághoz képest. A KrF lézeres maratás esetén az energiasűrűség függvényében ábrázoltam az Ra értékét (38. ábra).



38. ábra Ra érdességi paraméter az energiasűrűség függvényében; lézer: KrF

Magasabb ($>1 \text{ J/cm}^2$) energiasűrűségek esetén a pontok szórása meglehetősen nagy, aminek az lehet az oka, hogy egy nagyon egyenetlen felszín esetén az AFM által letapogatott $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2$ -es felületű területedaraboknak jelentősen eltérő érdessége lehet. De nem ez a tartomány fontos számunkra, hanem a jó minőséget, azaz kis érdességet biztosító kb. 490 és 620 mJ/cm^2 közötti energiasűrűségtartomány. Ebben a tartományban az Ra érdességi paraméter $3\text{--}4 \text{ nm}$ (összehasonlításképpen az eredeti, érintetlen ömlesztett kvarc felszínének érdessége $\approx 0,5 \text{ nm}$). Ennek a jó minőséget biztosító energiasűrűségtartománynak a felső határa egybeesik az energiasűrűség-maratási sebesség grafikon töréspontjával. Természetesen a minőség számszerű jellemzésén túl az AFM-es képek kvalitatív elemzése is fontos lehet. A 39. ábrán látható képeket különböző energiasűrűségű KrF lézernyalábbal mart foltról készítettem (abszorbens: naftalin/metil-metakrilát $c=0,85 \text{ mol/dm}^3$) három, tipikus energiasűrűség esetén: (a) küszöb fölött közvetlenül; (b) a már említett jó minőségű $490\text{--}600 \text{ mJ/cm}^2$ -es tartományban; (c) magas energiasűrűségű, érdes tartományban. A könnyebb összehasonlíthatóság kedvéért a képek színárnyalatok z skálája azonos magasságtartományt mutat.



39. ábra Megmunkált felszín morfológiája; lézer: KrF; oldat: naftalin/metil-metakrilát $c=0,85 \text{ mol/dm}^3$; (a) $F=482 \text{ mJ/cm}^2$, 200 impulzus; (b) $F=500 \text{ mJ/cm}^2$, 100 impulzus; (c) $F=912 \text{ mJ/cm}^2$, 100 impulzus

A képeken jól megfigyelhető a grafikonon is jól elkülönülő, alapvetően háromféle felszín. Kicsivel a küszöb feletti energiasűrűséggel készített gödör felszínén (vagy a nagyobb energiasűrűségű foltok széleinél, ahol a lokális energiasűrűség a nyaláb inhomogenitása miatt kisebb, mint középen, de éppen meghaladja a küszöböt) apró, mikrométer méretű kráterekeket figyelhetünk meg, melyek okára, eredetére a vizsgálatoknak ebben a fázisában nem találtam magyarázatot, de a később ismertetett eredményeim magyarázzák ezek jelenlétét.

5.1.5 Alapkísérletek tapasztalatainak összegzése

A megmunkálási alapkísérletek elvégzése és a hozzá kapcsolódó mérések kiértékelése után a legfontosabb eredményeim a következők voltak:

1. A LIBWE technikával történő anyageltávolítási folyamatban nagy szerepet játszik a céltárgy lágyulása, olvadása, esetleg forrása, azaz a termális folyamatoknak fontosak a az anyageltávolítási mechanizmusban (34, 35. ábra) [T1].
2. Az egy impulzussal eltávolítható rétegvastagság függ az megmunkálást végző lézer hullámhosszától, az oldattól, valamint a lézer energiasűrűségétől. Az alkalmazott anyagok és kísérleti körülmények esetén az ömlesztett kvarc maratási sebessége 4 és 55 nm/impulzus között volt. Adott oldat és lézer esetén az energiasűrűség-maratási sebesség grafikon két eltérő meredekségű egyenessel illeszthető: egy kisebb iránytangensű szakasz az alacsonyabb, míg egy nagyobb meredekségű a magasabb

energiasűrűségtartományra jellemző (a töréspont a maratási küszöb 1,3-1,7-szeresénél található) [T1, T3].

3. Van egy energiasűrűség tartomány, amely a vizsgált esetben 490 és 620 mJ/cm² között található (ami a küszöbenergiasűrűség 1,1 és 1,5 szerese közé esik), ahol a megmunkált felszín minősége a legjobb, azaz az érdességi paraméter értéke itt éri el a minimális 3-4 nm-es értéket. Ennek a tartománynak az alkalmazások szempontjából kiemelt jelentősége van. Ebben a minőség szempontjából optimális energiasűrűségtartományban egy lézerimpulzus 4-10 nm vastag réteget távolít el az ömlesztett kvarc céltárgyból, ami nagyon finom mélységi feloldást - és a nem túl meredek energiasűrűség-maratási sebesség grafikon miatt könnyű tervezhetőséget - tesz lehetővé úgy, hogy közben a felület érdessége minimális.

Az előzőekben ismertetett vizsgálatok számos kérdést is felvetettek, melyekre további kísérletek és számítások elvégzése adhatnak választ. Például az energiasűrűség-maratási sebesség grafikon két egyenessel való illeszthetőségének oka nem tisztázott. Azt sem értettem, hogy vajon miért lesz tele kis kráterekkel a megmunkált felszín közvetlenül a megmunkálási küszöb fölött megvalósított maratás esetén. Az AFM-es képeken látott olvadás nyomai egy hőtani folyamatokon alapuló modell felállítását sugallták, amivel a magas hőmérséklet létrejöttét számítással is igazolni lehetne.

5.2 Számítások, kísérőjelenségek vizsgálata

5.2.1 Hőmérsékletszámítás

Az előző fejezetben bemutatott alapkísérletek alapján számos kérdés merült fel, melyek közül a folyamat modellezése látszott legkönnyebben megoldhatónak, és ettől vártam a legnagyobb előrelépést a LIBWE magyarázatához. Az addigi tapasztalatok alapján a megmunkálás során végbemenő folyamatok a következők: a lézerimpulzus elnyelődik a folyadék vékony rétegében, majd pedig a felforrósított oldat hődiffúzióval felmelegíti a céltárgyat, ami ennek hatására meglágyul, megolvad, (vagy akár még fel is forr) és bekövetkezik az anyageltávolítás. Ezt a feltételezést az olvadást jelző anyaghalmozatokon kívül nem támasztja alá más független eredmény vagy számítás, ezért volt fontos hogy számolással is igazoljam a halmazállapotváltozást. (Az eljárás japán felfedezői egy nagyon egyszerű számítással megpróbálták megbecsülni a folyadék abszorbens hőmérsékletét, de e számítások inkább csak nagyságrendi becslésre alkalmasak [68].)

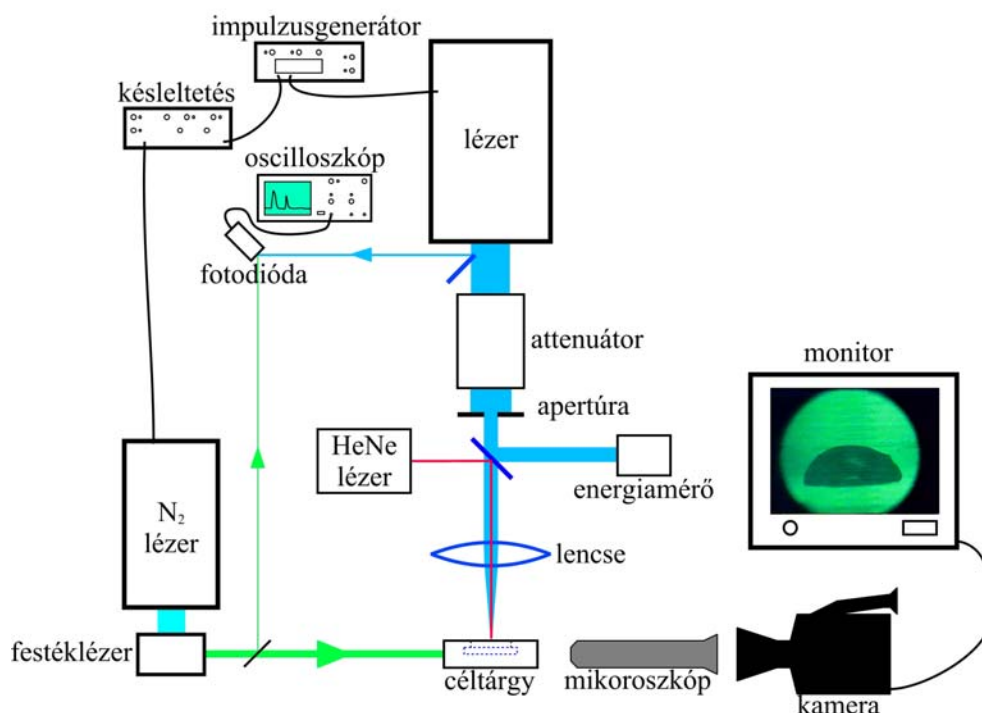
A kvarcban kialakuló hőmérsékletet az egydimenziós hővezetési egyenlet numerikus, véges differenciák módszerével történő megoldásával kaptam meg. A számítás alapjául A. K. Jain és munkatársai által publikált modell [186] szolgált, természetesen a LIBWE folyamatnak megfelelő peremfeltételek, anyagparaméterek és sajátosságok figyelembe vételével. A számítás részleteinek a későbbiekben egy külön fejezetet szentelek, ahol a most vázlatosan leírt első számítás továbbfejlesztett változatán keresztül a modell összes részletét ismertetem. Így most csak a megértéséhez szükséges legfontosabb információkat közlöm. A teret a határfelülettel párhuzamos, 2,5 nm vastag síkokra osztottam, mely lapok között a hődiffúzió teremtett kapcsolatot. Az időfelbontást 0,1 ps-osra választottam. A Gauss függvényvel közelített impulzust a folyadék abszorbeálja, aminek következtében a lézerenergia hővé alakult, majd hődiffúzióval szétterjed, melegítve ezzel természetesen a céltárgy felszínét is. Az első maratási kísérleteimet a 193 nm-es ArF lézerrel végeztem, ezért az első hőmérsékletszámítás is az erre a hullámhosszra vonatkozó abszorpciós tényezővel készült (méréseim szerint a naftalin/metil-metakrilát abszorpciós tényezője 193 nm-en 52200 1/cm volt), míg a releváns anyagparamétereket a 1. és 3. táblázat tartalmazza.

Az első eredmények szerint az ömlesztett kvarc 335 mJ/cm^2 energiasűrűség esetén kezd megolvadni, a felszín forrása pedig 455 mJ/cm^2 -nél kezdődik. Ezeket az értékeket összehasonlítva a kísérletileg kapott küszöbenergiasűrűséggel (210 mJ/cm^2), akkor látható, hogy a számított forrási küszöb több mint kétszer magasabb ennél, valamint az olvadási küszöb is jelentősen magasabb a kísérletileg meghatározott maratási küszöbnél. Vagyis ha a számítás eredményét elfogadjuk, akkor ahhoz, hogy az olvadt, de még fel nem forrt ömlesztett kvarc réteg eltávozzon a céltárgy felszínéről, az eddig vizsgáltakon kívül más hatás vagy jelenség figyelembe vétele is szükséges.

5.2.2 Gyorsfényképezés

A hőmérsékletszámítás eredményeiben megfogalmazott kérdések miatt figyelmem a maratást kísérő jelenségek megfigyelésére és vizsgálatára irányult: már szabad szemmel is látható volt, hogy a megmunkálás közben apró buborékok keletkeznek a besugárzott térfogatban (és indulnak felfelé a folyadékban), valamint csattanások hallhatók a lézerimpulzusokkal egy időben. A buborékok jelenléte nem meglepő, hiszen a lézer energiája a folyadék vékony rétegében nyelődik el és alakul nagyrészt hővé, ami hirtelen felmelegíti a folyadékot, aminek következtében az felforr, és vélhetően ez a gőz alkotja a felszálló buborékokat. A hirtelen hőmérsékletemelkedés miatt a besugárzott térfogatban feltehetően nagy nyomás alakul ki, ami mechanikai hatása révén akár képes lehet eltávolítani az olvadt céltárgyat. Ezt a valószínűleg helytálló feltételezést szerettem volna kísérlettel igazolni, azaz megfigyelni a buborékképződést, valamint kiszámítani azt, hogy vajon mekkora és hogyan változik a bennük lévő nyomás.

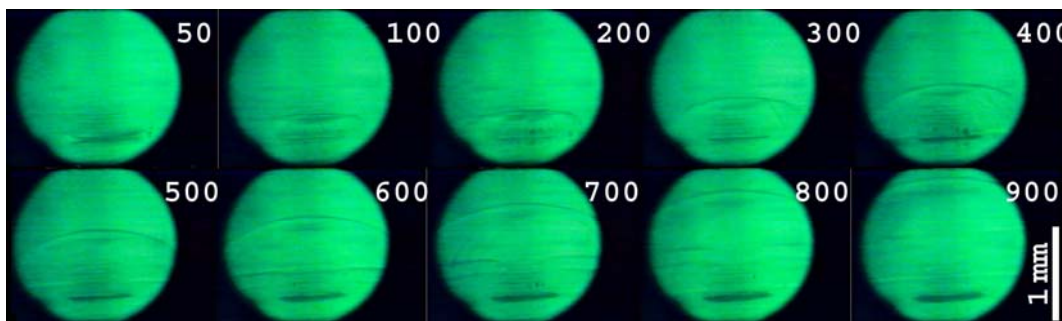
Ehhez építettem egy gyorsfényképező rendszert, melynek vázlata a 41. ábrán látható [T2]. A korábban megmunkálásra használt ArF excimer lézert tartalmazó kísérleti elrendezést kiegészítettem egy adott, jól definiált időpontban rövid fényfelvillanás kibocsátására képes fényforrással, valamint a képek rögzítésére alkalmas nagyító-kamera rendszerrel. Az extrém gyors vakuként használt fényforrás egy nitrogénlézerrrel ($\lambda=337,1 \text{ nm}$, $\tau_{FWHM}=1 \text{ ns}$) gerjesztett, 453 nm -en működő, Coumarin 153 festéklézer volt, közel 1 ns -os impulzusidővel. A lézerek az indító triggerjelet egy impulzusgenerátorból kapták, melynek a N_2 lézerhez vezető ágába egy elektronikus késleltető berendezést iktattam, mellyel biztosítható volt, hogy a nitrogénlézer – és ezen keresztül a megvilágító fényforrásként használt festéklézer – a megmunkáló ArF lézerhez képest meghatározott időpillanatban világítsa meg a besugárzott térfogatot. A megmunkáló és a megvilágító impulzus közötti késleltetés - melynek pontos értékét egy gyors fotodiódával összekapcsolt nagy időfelbontású oszcilloszkóp segítségével mértem - folytonosan változtatható volt 0 ns és néhány $100 \mu\text{s}$ között. A festéklézer fényét a megmunkált kvarclappal közel párhozamosan ejtettem be. Az általa megvilágított jelenségről készült képet egy mikroszkóppal felnagyítottam, majd egy analóg videokamerával rögzítettem. A rendszerbe épített HeNe lézert a mikroszkóp élesre állításához, ill. a megmunkálandó terület megfelelő pozicionálásához használtam.



41. ábra Gyorsfényképező rendszer vázlata

A képek rögzítésére szolgáló analóg kamera másodpercenként 25 képkocka készítésére volt képes, míg a lézerrendszer ismétlési frekvenciája közel 1 Hz volt, tehát kb. 25 képkockánként egy kockán volt látható a rögzített kép, a többi üres volt. A szalagot kockánként léptetve a megfelelő képet digitalizáltam, majd a távolságskala hitelesítése után a képeken méréseket végeztem.

Az 1 μs -nál kisebb késleltetéseknél megfigyeltem a lézersugárzás következtében kialakuló félgömb alakú hanghullám síkvetületét, ami a hullámfrontban lévő nyomásváltozás miatt keletkezett törésmutató változás következtében vált láthatóvá. A méréseim szerint a hanghullám egyenletes (természetesen az energiasűrűségtől független), 1290 m/s-os sebességgel távolodik a besugárzott felülettől (42. ábra). A sebesség meghatározásánál a hullámfrontnak a besugárzás helyétől mért részének távolságát ábrázoltam az idő (késleltetés) függvényében, majd ebből egyenes illesztésével kaptam az oldatbeli hangsebességet.

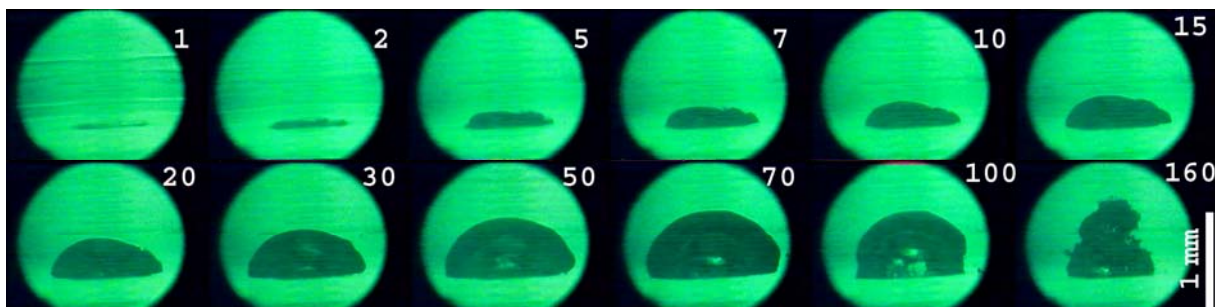


42. ábra A különböző pillanatokban lefényképezett hanghullám; abszorbens: naftalin/metilmetakrilát, $c=0,85 \text{ mol/dm}^3$; lézer: ArF; Energiasűrűség: 620 mJ/cm^2 ; késleltetés ns-ban a képek jobb felső sarkában van feltüntetve

A képek alapján számított hangsebesség a folyadékoknál „szokásos” tartományban volt: a leggyakrabban előforduló folyadékokban a hangsebesség szobahőmérsékleten 1000-1500 m/s között van (pl. vízben 1497 m/s, etil alkoholban 1144 m/s).

Természetesen egy adott energiasűrűséghez tartozó képsorozat nem ugyanannak a hanghullámnak a képét mutatja (hiszen egy impulzussal keltett hatás csak egy adott késleltetésnél fényképezhető le), de a kísérlet reprodukálhatósága miatt ez semmilyen észlelhető hibát nem vitt a mérésekbe (három azonos feltételekkel készült kép esetén nem volt mérhető különbség a képeken rögzített hullám/buborék méretében). A céltárgy felszínéről ugyan az energiasűrűségtől függően 5-50 nm vastag réteg eltávozott impulzusonként, de ez a képen látott lökéshullám ill. buborékok mm-es méretéhez képest elhanyagolható volt.

Valójában a 42. ábrán látható képek a LIBWE-vel történő anyageltávolítás szempontjából nem a hanghullám láthatósága miatt fontosak, hiszen valószínűleg nem az okozza a folyadék-kvarc határfelületen valószínűsíthető nagy nyomást, hanem a kb. 300 ns-tól kezdve megfigyelhető buborék, amely a besugárzott kb. 0,7 mm átmérőjű foltnak megfelelő területből emelkedik ki.



43. ábra Buborék növekedéséről készített képek; abszorbens: naftalin/metil-metakrilát, $c=0,85 \text{ mol/dm}^3$; lézer: ArF; Energiasűrűség: 230 mJ/cm^2 ; késleltetés μs -ban a képek jobb felső sarkában van feltüntetve

A 43. ábrán bemutatott képek szerint a buborék mérete kb. 50-70 μs -ig növekszik, majd elkezd összeesni (az ilyen buborékokkal foglalkozó elméletek és kísérleti tapasztalatok alapján megállapítható, hogy összeeséskor a buborék helyére betóduló folyadék szintén megüti a felszínt [187], de ekkorra már a hőmérsékletszámításaim szerint a céltárgy kihűl. A buborék megsemmisülésekor keletkező ütés nem lágyult állapotban találja a kvarcfelszínt, ezért anyageltávolítás néhány 100 μs -al a megmunkáló impulzus után feltehetően már nem megy végbe. Azt feltételeztem tehát, hogy az anyageltávolításhoz szükséges nagy nyomás a hirtelen felforró buborék belsejében keletkezik. Ennek megfelelően a célom az volt, hogy kiszámítsam ezt a nyomást a buborék látható geometriai méreteiből és a folyadék anyagának paramétereiből. Az ilyen buborékok leírására a Gimlore-modellt használják [188], mellyel az alábbi összefüggésből lehet a buborék belsejében a folyamat elején, a növekedő fázisban uralkodó nyomást (p) kiszámítani:

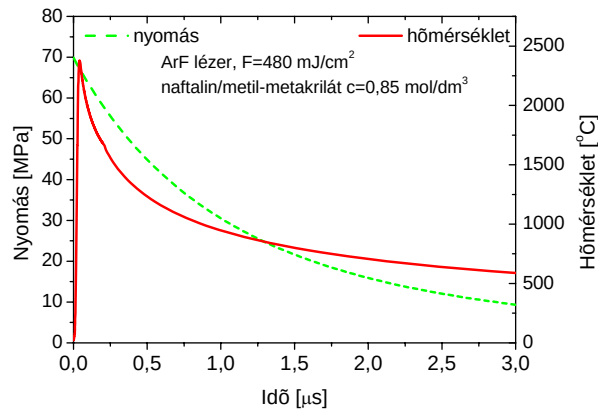
$$p\left(R, \frac{dR}{dt}\right) = \left(p_{stat} + \frac{2\sigma}{R_n}\right) \left(\frac{R_n}{R}\right)^{3\kappa} - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu}{R} \frac{dR}{dt}, \quad (3)$$

ahol p_{stat} a külső, környezeti légnyomás ($p_{stat}=10^5 \text{ Pa}$), σ az oldat felületi feszültsége ($\sigma=0,028 \text{ N/m}$ [182]), μ a dinamikus viszkozitása ($\mu=0,000632 \text{ Pa s}$ [183]), κ a fajhőviszonya ($\kappa=4/3$), valamint R_n az egyensúlyi buboréksugarat jelöli (ami jó közelítéssel a maximális buboréksugárral egyezik meg). A buborékok méretét megmérve, a görbületi sugár egyszerű

geometriai megfontolások alapján a különböző késleltetési időkre kiszámítható volt. A nyomás meghatározásához szükség volt a sugár időbeli változásának deriváltjára is, amit ha egyszerű differenciahányadosként számítunk a szomszédos időpillanatokhoz tartozó sugár értékeiből, akkor a mérés hibájával terhelt, nem monoton sebesség-idő grafikont kaptam. A sugár változásának sebessége azonban nyilvánvalóan monoton függvény szerint változik a folyamat elején, ezért a differenciahányados nem monoton voltát úgy küszöböltem ki, hogy illesztettem az $R(t)$ grafikon pontjaira egy függvényt (ami jelen esetben a $R(t) = a - bc^t$ függvény), majd ennek deriváltjával számítottam ki a dR/dt -t ($dR/dt = bc^t \ln c$). Ezeket visszaírva a (3) egyenletbe, az a , b és c illesztési paraméterek segítségével a buborék nyomásának időfüggése a következő egyenletből megkapható volt:

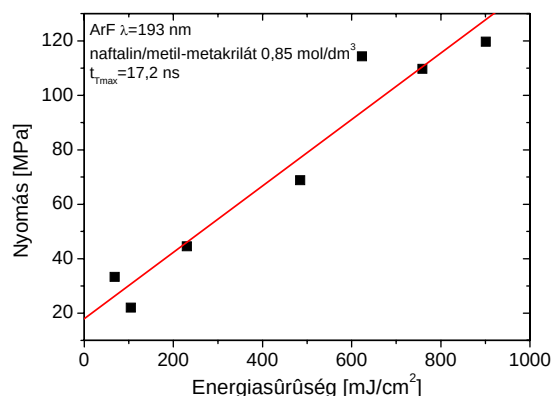
$$p(t) = \left(p_{stat} + \frac{2\sigma}{a} \right) \left(\frac{a}{a - bc^t} \right)^{3\kappa} - \frac{2\sigma}{a - bc^t} + \frac{4\mu}{a - bc^t} bc^t \ln c. \quad (4)$$

A 44. ábrán látható grafikonon egyszerre ábrázoltam a buborék belsejében fellépő nyomást (ami megegyezik a kvarc-abszorbens határfelületen mérhető nyomással) és az ömlesztett kvarc céltárgy folyadékkal érintkező felülete hőmérsékletének számítással kapott időbeli változását.



44. ábra A buboréknyomás és a felszíni hőmérséklet időfejlődése

Az előzőekben vázlatosan bemutatott hőmérsékletszámítás alapján azt kaptam, hogy az ömlesztett kvarc felszíni hőmérséklete a lézerimpulzus csúcsától számított 17,2 ns-nál éri el maximumát (azaz ekkor a legképlékenyebb, leglágyabb a felszíne), tehát célszerű a jobb összehasonlíthatóság kedvéért a különböző energiasűrűségek esetén kapott időfüggő buboréknyomást erre a pillanatra kiszámítani. Az így kapott energiasűrűség-nyomás grafikon látható a 45. ábrán, melyről megállapítható, hogy a kapott nyomásértékek az energiasűrűségtől függően 20 és 120 MPa közöttinek adódtak.



45. ábra Nyomás energiasűrűségfüggése (a nyomás arra az időpillanatra lett kiszámítva, amelyikben a kvarcfelszín hőmérséklete maximális)

A maximális hőmérsékletű kvarcfelszínhez tartozó időpillanatban a buborék nyomását meghatároztam 248 nm-es KrF lézer használata esetén is. Ezekben a kísérletekben csak egyféle, 460 mJ/cm²-es energiasűrűségű impulzusokat alkalmaztam. A folyadék abszorbensek és a hozzájuk tartozó nyomásértékek a következők voltak: pirén/aceton, $c=0,4$ mol/dm³ – 48 MPa; naftalin/metil-metakrilát $c=0,85$ mol/dm³ – 75 MPa; naftalin/metil-metakrilát $c=1,71$ mol/dm³ – 54 MPa (a számításához szükséges további paraméterek: aceton felületi feszültsége: $\sigma=0,02346$ N/m [177]), dinamikus viszkozitása $\mu=0,000306$ Pa·s [177]), fajhőviszonya $\kappa=4/3$).

A LIBWE eljárás során a folyadékban kialakuló nyomást a japán kutatócsoport is tanulmányozta [90]. Ők a határfelület közelében a lézerimpulzus hatására fellépő nyomást közvetlenül mérték. A mérőfejjel csak 100 μ m-re tudták megközelíteni a határfelületet, de kísérleteikben a távolság függvényében mért nyomásértékek extrapolációjával a kvarclap felületén kialakuló maximális nyomás 65 MPa-nak adódott. Ugyan a kísérleti körülményeik az oldat és az energiasűrűség tekintetében eltértek (lézer: KrF, energiasűrűség: 1 J/cm², abszorbens: tiszta toluol) az általam alkalmazottól, de a saját közvetett méréssel meghatározott nyomásértékek a japánok által közvetlenül mértektől csak kevésbé térnek el.

Sajnos azt, hogy a kb. 50 MPa-os, hirtelen kialakuló majd megszűnő nagy nyomás (egyfajta ütés) vajon milyen változást képes okozni a számítások szerint meglágyult, megolvad kvarc felszínén, nem sikerült közvetlenül mérni. Próbálkoztam ekkora nyomást statikus terheléssel előállítani egy 600 °C-ra melegített kemencében, de nem történt számottevő változás a henger alakú „acéltüske” által megnyomott felületen. Valószínűleg a kemence 600 °C-os maximális hőmérséklete kevés ahhoz, hogy az ömlesztett kvarc számottevően meglágyuljon. Speciális, magas hőmérsékletű kemencében, valamint magas olvadáspontú anyagból készített „tűskével” statikus méréseket lehetne végezni a kvarc olvadáspontjának közelében, de még a speciális anyagok miatt igen költségesen megvalósított kísérlet esetén sem lehetne a buborékhoz hasonló időskálán végbenő hirtelen nyomásváltozást reprodukálni. Tehát a közvetett nyomásmérés után csak annyit állíthatok, hogy anyageltávolítás esetén a buborék belsejében kialakuló igen nagy, 40-120 MPa-os nyomás hirtelen alakul ki és üti meg a meglágyult, megolvadt ömlesztett kvarc felszínét, aminek következtében onnan valószínűleg anyagot préselhet ki, kialakítva ezzel az AFM-es képeken megfigyelhető anyaghalmozásokat. Az is látszik a mérésekből, hogy a nyomás értéke a megmunkálási folyamat kezdetén maximális, pontosan akkor, amikor a céltárgy hőmérséklete a legnagyobb, azaz a nagy nyomás és a magas hőmérséklet egyszerre van jelen, ami növelheti a kvarclapra gyakorolt hatásukat.

5.3 A mart felszín analízise

5.3.1 Motiváció

Az előző részben ismertetett kísérleti eredményeket, valamint az első hőmérsékletszámítás és a kísérőjelenségek gyorsfényképezése alapján a következő modell körvonalazódik a LIBWE leírására: a lézerimpulzus a folyadék egy vékony rétegében elnyelődik, azt felforrósítja, majd az ömlesztett kvarc céltárgy felszíne hődiffúzióval felmelegszik, meglágyul és megolvad. A folyadék hirtelen felmelegedése miatt fellépő nagy nyomású gőzbuborék pedig „kipréseli” a meglágyult kvarcot annak abszorbenssel érintkező felszíni rétegéből. Ez a modell azonban számos kérdésre nem ad választ, hiszen például sem a két egyenessel illeszthető energiasűrűség-maratási sebesség grafikon nem magyarázza, sem az érdekesség energiasűrűségfüggését. De sajnos nem ezek a legnagyobb hiányosságai az elméletnek. Ugyanis a biztató eredményt nyújtó hőmérsékletszámítás a vizsgálatim kezdetén ArF lézerrel megvalósított maratásra vonatkozott, azaz ebben az esetben viszonylag nagy volt a folyadék abszorpciós tényezője a 193 nm-es lézerhullámhosszra vonatkoztatva ($0,85 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú naftalin/metil-metakrilát, oldatra $\alpha_{193}=52200 \text{ l/cm}$). Két évvel később, amikor a megmunkálási alapkísérleteket elvégeztem a 248 nm-es hullámhosszú KrF lézert használva, a fent leírt hőmérsékletszámítást erre az esetre is lefutattam. Ez utóbbi 248 nm-es eset abban különbözött a korábbi 193 nm-estől, hogy az alkalmazott oldat abszorpciós tényezője több, mint egy nagyságrenddel kisebb az 193 nm-en mért értéknél ($\alpha_{248}=2830 \text{ l/cm}$). Ez azt eredményezte, hogy az első modellem eredményei alapján a felszín megolvasztásához szükséges energiasűrűség számított értéke $3,8 \text{ J/cm}^2$, míg a forrási küszöb $5,1 \text{ J/cm}^2$ -nek adódott, melyek kísérletileg meghatározott 460 mJ/cm^2 -es maratási küszöbtől nagyságrendi eltérést mutatnak. Ez azt jelenti, hogy a számítás alapjául szolgáló modell kiegészítésre szorul: lennie kell valami másnak is (folyamat, jelenség), amit a számításaimban nem vettem figyelembe, de a maratás szempontjából meghatározó szerepe van.

5.3.2 Megfigyelések

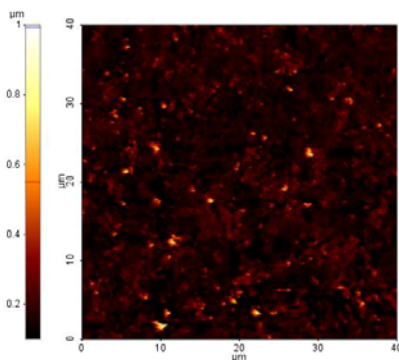
A vizsgálódásaim irányát egy, a minta tisztítása előtt a mart felületen és környékén megfigyelhető felületi változás határozta meg: a megmunkált felület környékén bizonyos esetekben barnás-feketés színű, könnyen eltávolítható grafit-szerű réteg volt megfigyelhető. Eleinte nem tulajdonítottam ennek jelentőséget, hiszen a megmunkált felületen nem jelentkezett, csak a közvetlen környezetben. A jelenség részletesebb vizsgálatára részben egy kétoldalú együttműködés keretében, Lipcsében került sor. A kísérletekben KrF lézer homogenizált nyalábját képeztem le az ömlesztett kvarc hátsó oldalára (alkalmazott oldat: naftalin/metil-metakrilát, $c=1,71 \text{ mol/dm}^3$). A különböző energiasűrűségeknél készített 2,5 mm élhosszúságú, négyzet alakú megmunkált felületekről készített fotók láthatók a 46. ábrán.

F
[mJ/cm²] 350 390 480 580 710



46. ábra A küszöb alatti energiasűrűségek esetén megfigyelhető a lerakódott, könnyen eltávolítható barnás réteg – küszöb fölött nem figyelhető meg lerakódás; lézer: KrF; oldat : naftalin/metil-metakrilát, $c=1,71 \text{ mol/dm}^3$; küszöbenergiasűrűség: 400 mJ/cm^2

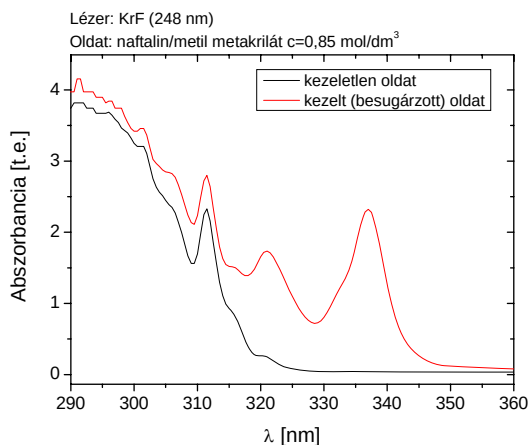
Megfigyelhető, hogy csak a 400 mJ/cm^2 -es küszöb alatt egy szűk energiasűrűségtartományban látható a barnás réteg (330 mJ/cm^2 -nél és alatta már nem volt észrevehető semmilyen változás a besugárzott kvarc felszínén). Raman mérésekkel a japán, a német és svájci csoport is kimutatta, hogy a megfigyelt réteg szemcsés részecskéit amorf szén alkotja [77, 78, 107, 133]. Az idézett szerzők munkáiban használt lézer és az elnyelő folyadékként alkalmazott szerves oldat nem pontosan egyezett meg a kísérleteimben alkalmazottal, de a használt szerves anyagok és lézer hasonlósága miatt feltételezhető, hogy az általam megfigyelt réteg megegyezett az irodalomban leírttal. Ezt támasztja alá az is, hogy az idézett cikkekben különböző anyagok használatával kaptak nagyon hasonló spektrumokat és jutottak ugyanolyan következtetésekre. A közölt eredményekből nem derül ki, hogy milyen ennek az amorf szénrétegnek a felületi eloszlása (optikai mikroszkóppal megfigyelve látszik, hogy a szén szigeteken, szemcséket alkotva, nem egyenletesen fedi a kvarclapot). Az amorf szénrétegről készítettem atomi erő mikroszkópos képet, melyet kicsit módosítottam úgy, hogy a kép legmélyebb 10 %-ához ugyanazt a sötét színskódot rendeltem, amivel jobban láthatóvá váltak a kb $0,2\text{-}1 \text{ }\mu\text{m}$ átmérőjű szemcsék (47. ábra).



47. ábra A lerakódott szénréteg AFM-es képe
lézer: KrF; $F=390 \text{ mJ/cm}^2$; oldat : naftalin/metil-metakrilát, $c=1,71 \text{ mol/dm}^3$

Ezt a képet összevetve a 39.a. ábrán közölt, a küszöbnél éppen nagyobb energiasűrűségű nyalábbal megmunkált felszínen látható kráterek képével, valószínűsíthető, hogy a két mintázat összefügg: vélhetően a nagyobb szemcsék helyén keletkezik kráter. A kísérletek alapján az oldatból a lézerimpulzus hatására kiváló amorf szén szemcsék (melyek a szerves oldat kötéseinek fotokémiai, ill. fototermális bontása következtében keletkeznek) a maratási küszöbnél kisebb energiasűrűségű besugárzás esetén figyelhetők meg (46. ábra). Az amorf szén abszorpciós együtthatója az sp^3 - sp^2 kötések arányától függ; tipikus értéke az ArF lézer 193 nm -es hullámhosszán $3 \cdot 10^5$ és $5 \cdot 10^5 \text{ 1/cm}$ között van [189], míg a KrF hullámhosszán ennél valamivel kisebb, $1,8 \cdot 10^5$ és $4 \cdot 10^5 \text{ 1/cm}$ közötti [189, 190]. Ezek alapján a szemcsék fényelnyelő-centrumokként viselkednek, hiszen az abszorpciós együtthatójuk hullámhossztól függően egy, ill. akár két nagyságrenddel is nagyobb, mint az oldaté (2. táblázat). A szénszemcsékben kialakuló, az abszorbensnél magasabb lokális hőmérséklet segítheti a krátterszerű képződmények kialakulását. A megmunkálási küszöbenergiasűrűség fölött a részecskékből álló réteg nem figyelhető meg a mart felületen, ami azt jelzi, hogy egyrészt az eltávolított ömlesztett kvarc magával ragadja ezeket a szemcséket, másrészt a céltárgy vékony rétegének távozása után már nem képződik újra a szénréteg. A kezelt területen megfigyelt szénréteg acetonos törölkendővel, vagy ultrahangos mosóban könnyedén eltávolítható. A réteg további, új eredményeket szolgáltatató karakterizálása (ezen elsősorban az optikai tulajdonságainak meghatározását értem) a fényszóródás miatt nehézkes. A szénréteg kialakulási dinamikájának felderítése is nehéz a jelenleg elérhető kísérleti eszközökkel.

Az abszorbens folyadék a megmunkálás során sötétebbé válik a benne lebegő részecskék hatására. Az oldat látható és UV spektrumát egy Shimadzu típusú spektrofotométerrel rögzítve, csak a 310-340 nm-es tartományban találtam számottevő, detektálható különbséget (48. ábra). A spektrum 300 nm alatti része az oldat nagy fényelnyelése miatt nem volt kiértékelhető. Az abszorbens folyadék spektrumában a lézeres besugárzás hatására megfigyelhető változás az oldat molekulái szerkezetének megváltozására utal.



48. ábra Az abszorbens oldat spektrumának változása a lézeres besugárzás hatására

A pirén/aceton oldat esetén ezt a különbséget nem lehetett mérni, mert ennek az oldatnak az abszorpciója már kb. 350 nm-es hullámhossztól lefelé drasztikusan megnő, így az áteresztett fény mennyisége a 310 és 340 nm közötti, változásokat tartalmazó tartományban a detektálási határ alá csökken.

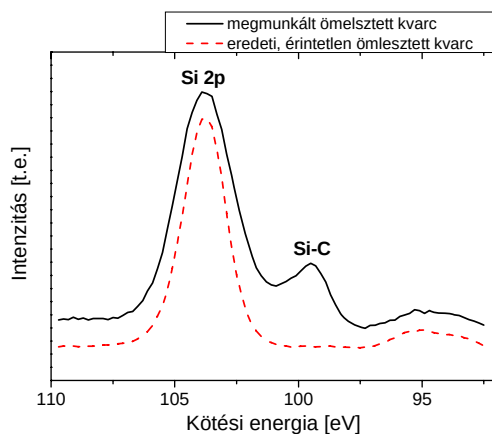
5.3.3 Röntgen-fotoelektron spektroszkópia

Az előző pontban leírt amorf szénréteg létezése felveti azt a kérdést is, hogy vajon az oldatból kiváló szén csak a kvarc felszínén rakódik le, vagy esetleg beépül a céltárgyba és reakcióba lép a kvarccal.

Ennek eldöntésére a megmunkált felületet alapos tisztítás után (lézer: KrF, energiasűrűség 465 mJ/cm^2 , 1000 impulzus, foltméret $16,8 \text{ mm}^2$; oldatok: pirén/aceton $0,4 \text{ mol/dm}^3$; naftalin/metil-metakrilát $0,85$ és $1,71 \text{ mol/dm}^3$) röntgen-fotoelektron spektroszkópiával tanulmányoztam Dr. Schay Zolán segítségével az MTA Izotópkutató Intézetben [T8].

A röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy, régebbi elnevezése ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) lényege, hogy a mintát közel monokromatikus röntgensugárzással (tipikusan Al $K\alpha$ vagy Mg $K\alpha$ sugárzással) gerjesztik. A kilépő fotoelektronok kinetikus energiáját $0,1 \text{ eV}$ pontossággal mérik, és ebből számítják ki a kötési energiáját. A kötési energia függ a kibocsátó atom rendszámától valamint a kémiai állapottól. Az elektronok energiájának és intenzitásának mérésével a mintában előforduló elemeket és azok kémiai állapotait azonosíthatjuk, valamint következtethetünk az elemek koncentrációjára. A röntgenfotonok a minta néhány μm mély rétegébe hatolhatnak be, míg a fotoelektronok veszteség nélkül csak a felső néhány atomi rétegből tudnak távozni. Ez azt jelenti, hogy a módszer tipikusan a minta felületi réteg összetételének vizsgálatára alkalmas. A méréseket általában ultranagy vákuumban végzik ($\sim 10^{-10} \text{ mbar}$), egyrészt azért, hogy megakadályozzák a röntgenfotonok szóródását a gázközeg részecskéin, másrészt elkerüljék a minta felületének szennyeződését.

A mérések elvégzésére egy KRATOS XSAM 800 típusú berendezést használtunk Mg anóddal (teljesítmény: 120W) FAT módban (Fixed Analyser Transmission), 40 eV áteresztett energiával. Az alaposan megtisztított megmunkált kvarclapokat kétoldalas speciális ragasztószalaggal rögzítettük a berendezés mintatartójára. A minta elektrosztatikusan töltődött, ami a spektrum kb. 2 eV-tal való eltolódását eredményezte, melyet a 285 eV-nál lévő C 1s vonal referenciaként való használatával korrigáltunk. Mind az érintetlen, mind a megmunkált kvarc spektrumában az O 1s, C 1s, és a Si 2p főbb csúcsok voltak megfigyelhetők. Az érintetlen ömlesztett kvarc XPS spektrumát ugyanazon kvarclapon a megmunkált felület melletti felszín vizsgálatával kaptuk. Az érintetlen és a megmunkált mintából felvett O 1s és C 1s csúcsok között nem volt számottevő különbség, így azokat nem ábrázoltam (a széncsúcs pontos kiértékelését az ún. véletlenszerűen (levegőből, vákuumrendszerből) a mintára került szén [191] („adventitious carbon”) jelenléte nehezítette). A kezelt folt spektruma egyetlen ponton tér el a kezeletlen referenciától: a Si 2p csúcs mellett a megmunkált kvarc esetében egy másodlagos, a Si-C kötéshez tartozó csúcs jelent meg (49. ábra).



49. ábra Az eredeti és megmunkált felület XPS spektrumának lényeges (különbséget tartalmazó) része; lézer: KrF; $F=465 \text{ mJ/cm}^2$; 1000 impulzus; oldat: naftalin/metil-metakrilát, $c=1,71 \text{ mol/dm}^3$

Mindhárom oldat használata esetén megfigyelhető volt a mellékcsúcs, köztük az egyetlen különbség a Si 2p-hez viszonyított méretük volt. A számszerű összehasonlításhoz a Si 2p és a Si-C csúcsra is illesztettünk 50-50%-os arányban kevert Gauss-Lorentz függvényt, és az illesztett függvények integráljából meghatároztuk a Si-C csúcs méretét a Si-hoz képest, azaz a Si-C/ Σ Si arányt. Ez a szennyezéssel arányos szám a legalacsonyabb a pirén/aceton oldat esetében (6,75%), ezt követte a 0,85 mol/dm³ koncentrációjú naftalin/metil-metakrilát oldat (7,7 %), és a legnagyobb csúcsot a tömény naftalin/metil-metakrilát oldat alkalmazása esetén mértünk (14,4 %). A Si-C kötések száma korrelál az oldatok abszorpciós tényezőjével (lásd 2. táblázat): ez azt jelenti, hogy nagyobb fényelnyelésű oldat esetén a megmunkált kvarcfelület jobban szennyeződik szénrel.

Furcsa módon ezt a jelenséget a japán csoport nem tapasztalta, annak ellenére, hogy ők is vizsgálták XPS-el a megmunkált ömlesztett kvarc felszínét [67, 68]. A svájci csoport XPS vizsgálataiban oxigénhiány miatt fellépő Si 2p csúcs eltolódást mértek [140], míg a német csoport az itt leírtakhoz hasonló eredményt kapott [107, 131].

Az XPS méréseim bizonyítják, hogy az oldatból kiváló szén nemcsak a céltárgy felszínére rakódik le (megfelelő energiasűrűség esetén), hanem a maratás során behatol a

megmunkált ömlesztett kvarcba, és az SiO_2 szerkezetekben az oxigén helyére beépülve kötésbe lép a szilícium atomokkal.

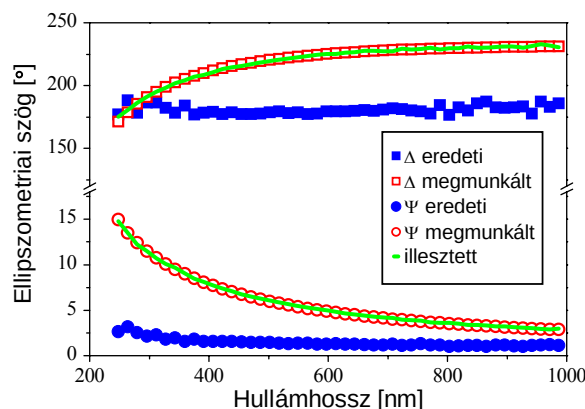
5.3.4 Ellipszometria

A röntgen-fotoelektron spektroszkópia eredményeit látva, rögtön adódtak a következő kérdések: ha a megmunkált kvarc felszíne módosul, szennyeződik, akkor vajon milyen hatással lehet ez az optikai tulajdonságaira? Hogyan változik törésmutatója, abszorpciós tényezője? Egyáltalán milyen vastag a módosult réteg? Lehet-e definiálni a szennyezett réteg vastagságát, vagy folytonos az átmenet a szennyezett és a tiszta ömlesztett kvarc között? A kérdésekre a spektroszkópai ellipszometria segítségével kaptam választ.

A méréseket Dr. Budai Judittal a tanszékünkön található Woollam M2000F forgó kompenzátoros spektroszkópai ellipszométerrel végeztük [T8]. A mérőberendezés segítségével a mintáról a különböző beesési szögek esetén reflektált fény polarizációs állapotában bekövetkező változást detektáltuk, melyet a Ψ és Δ ellipszometriai szögekkel jellemezhetünk. A Ψ szög az s és p polarizációs állapotok reflexiós során bekövetkező relatív amplitúdó változását jellemzi, a Δ szög a két komponens relatív fázisváltozását adja meg. A hullámhossz függvényében a mérésekkel meghatározott Ψ és Δ szögekből nem közvetlenül kaphatjuk meg a keresett optikai paramétereket, hanem egy illesztési folyamat eredményeként. Ennek első lépése volt, hogy egy optikai modellt alkotunk a minta szerkezetéről, majd pedig ennek a paramétereit úgy hangoltuk, hogy a modellből számított Ψ és Δ szögek a lehető legjobban megközelítsék a méréssel meghatározott értékeket. Az illesztés jószágát az átlagos négyzetes eltérés (MSE – Mean Squared Error) értékével jellemezhetjük [192]. Minél kisebb ez az érték, annál jobb az illesztés: a tapasztalatok alapján a kb. 10 alatti MSE értékkel rendelkező illesztések már jónak mondhatók.

Az ömlesztett kvarc Brewster szögének környékén (ami hullámhossztól függően $55,4^\circ$ - $56,5^\circ$) négy különböző beesési szögnél (50° , 55° , 60° , 65°) és 245-1000 nm-es hullámhossztartományban (477 különböző hullámhosszon) mértünk. Az alaposan megtisztított minta hátsó oldalát előzőleg csiszolással érdesítettem, hogy a kvarclap hátsó oldaláról visszaverődő mérőfény zavaró hatását minimálisra csökkentsem. A mérés során kivilágított terület kb. 1 mm^2 -es volt (mérete függ a beesési szögtől), ami jóval kisebb, mint a megmunkált, kb. 15 mm^2 területű folt. Az eredeti és a megmunkált felszín esetében mért Ψ és Δ szögek lényegesen különböztek egymástól (50. ábra), ami a két felszín különböző optikai tulajdonságaira utal.

Az eredeti, érintetlen ömlesztett kvarc optikai tulajdonságait a Sellmeier-féle diszperziós relációval írtuk le. A megmunkált folton különböző beesési szögeknél mért Ψ és Δ spektrumokat különböző modellek alapján illesztettük: először a felszín érdességét tételeztük fel a változás okaként, majd egy vékony, az ömlesztett kvarctól eltérő fényelnyelésű és törésmutatójú réteg jelenlétét vizsgáltuk, és végül az eredményeinket ellenőriztük egy folytonos átmenetű szennyezett rétegre való illesztéssel. Az első, a tömbanyag hatásán túl csak felszíni érdességet feltételező modellel [193] kapott illesztés nagy hibát mutatott ($\text{MSE} > 100$), nem írta le jól a kísérlettel meghatározott Ψ és Δ értékeket. Ez azt jelenti, hogy pusztán a minta érdessége nem okozhatja a megmunkált és a megmunkálatlan minta közötti eltérést, tehát ezt a modellt elvetettük. Másodjára egy olyan modellt használtunk, melyben a tömbkvarcon egy eltérő törésmutatójú és elnyelésű vékony réteg van (azaz a módosult, szénnel szennyezett kvarcréteg). A módosult vékonyréteg törésmutató diszperzióját a Cauchy-féle diszperziós relációval, ill. az extinkciós együtttható hullámhosszfüggését az Urbach-féle nyúlvánnyal írtuk le. Ekkor az illesztés hibáját jellemző MSE érték átlagosan az igen jónak mondható 5,8 volt (az 50. ábrán látható esetben $\text{MSE} = 3,028$), ami már egyértelműen a modell helyességét, a jó illeszkedést bizonyítja.



50. ábra A Ψ és Δ szögek (négyzet és kör szimbólummal jelölve) a hullámhossz függvényében 55° -os beesési szög esetén a megmunkált (üres szimbólumok) és az eredeti (teli szimbólumok) esetén. A jobb láthatóság érdekében csak minden 10. pontot ábrázoltam. A zöld vonal pedig a Cauchy-féle diszperziós relációval illesztett görbét mutatja.

lézer: KrF; $F=500 \text{ mJ/cm}^2$; 1000 impulzus; oldat: naftalin/metil-metakrilát, $c=1,71 \text{ mol/dm}^3$

Következő modellünket azért alkottuk, hogy megválaszoljuk azt a kérdést, hogy vajon folytonos-e a szennyezett és a tömbanyag határa, vagy éles átmenet van a két réteg között. Az előző modellben éles határt feltételeztünk, és az ott tapasztalt jó illesztések már sejtetni engedték, hogy éles átmenetet fogunk találni. A folytonos átmenet modellezéshez az átmeneti réteget további alrétegekre osztottuk, melyek törésmutatója kismértékben eltért, és folytonosan változott egy hatványfüggvény szerint. Az illesztéseket mindig folytonos átmenetet feltételezve indítottuk, de azok előzetes várakozásainknak megfelelően éles határvonalat jeleztek, az MSE értékek jelentősen már nem csökkentek, és az illesztések lényegében visszaadták az előző modell eredményeit. Vagyis megállapítható, hogy a mart gödör felszínén a LIBWE eljárás hatására kialakul egy vékony, valószínűleg homogén módosult réteg, melynek fényelnyelése lényegesen nagyobb az ömlesztett kvarcénál, valamint a törésmutatója is növekedett a tömbanyaghoz képest. E változás oka az előző pontban bemutatott, XPS-sel detektált szén szennyezés lehet.

A példaként bemutatott 50. ábra egy 500 mJ/cm^2 energiasűrűségű 1000 db KrF lézerimpulzussal megmunkált folt mérési eredményeit mutatja (abszorbensként telített naftalin/metil-metakrilát oldatot használtam). A módosult réteg ebben az esetben 24 nm vastag, törésmutatója 1,85, míg az abszorpciós tényezője (248 nm-en) jelentősen nagyobb az oldaténál, $1,58 \cdot 10^5 \text{ l/cm}$.

Méréseink során mind az ArF, mind a KrF lézerrel történő besugárzással készült mart felszínt tanulmányoztuk; a megmunkáláshoz 100, 200 valamint 1000 impulzust használtam. Az abszorbensként használt oldatok a kétféle koncentrációjú ($0,85$ és $1,71 \text{ mol/dm}^3$) naftalin/metil-metakrilát, valamint a $0,4 \text{ mol/dm}^3$ -es pirén/aceton voltak. A mérések elvégzése és a legjobb illesztések megkeresése után megállapítottuk, hogy a módosult réteg vastagsága 20 és 30 nm között volt ($25,7 \pm 4,2 \text{ nm}$) a KrF lézeres besugárzás esetén, míg 10 és 20 nm közöttinek adódott ($16,1 \pm 3,8 \text{ nm}$) az ArF lézer használatakor. A konkrét értékek különböztek (a részletes adatokat a 6. táblázat tartalmazza), de sem az energiasűrűségtől, sem az oldattól (abszorpciós tényezőtől), sem pedig a lézerimpulzusok számától való egyértelmű függést nem sikerült kimutatni. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a tendenciák megállapításához kevés a vizsgált kb. 20 db különböző paraméterrel (lézer, oldat, energiasűrűség, impulzusszám) mart gödör. Az illesztés paramétereiből a törésmutató és abszorpciós tényező értéke közvetlenül meghatározható volt a KrF lézer 248 nm-es hullámhosszára (nyilván ennek a KrF lézerrel

készült foltok esetében van jelentősége): amely $1,86 \pm 0,07$ volt (az érintetlen ömlesztett kvarc abszorpciója elhanyagolható ezen a hullámhosszon, míg törésmutatója 1,51). Az ArF lézerrel készített folt esetében célszerű a lézer 193 nm-es hullámhosszán meghatározni a módosult réteg abszorpciós tényezőjét (gondolva arra, hogy a következő fejezetben a továbbfejlesztett hőmérsékletszámításban szükség lesz rá). Ezt az adatot az ellipszométer szoftvere már nem számította ki (hiszen ilyen hullámhosszon nem történt mérés), így közvetett módon kellett meghatározni: egy érzékeny energiamérő és a lézer egy megfelelő méretű nyalábjának segítségével. Megmértem a megmunkált terület transzmissziójának csökkenését az eredeti kvarchoz képest, majd ezt és az ellipszométerrel meghatározott rétegvastagságot behelyettesítettem a Beer-Lambert törvénybe, kiszámítottam a keresett abszorpciós tényezőt. E mérés után az ArF lézerrel megmunkált területen lévő, $16,1 \pm 3,8$ nm vastagságú módosult kvarchréteg abszorpciós tényezője 193 nm-en $(2,91 \pm 0,92) \cdot 10^5$ 1/cm-nek adódott. A fentebb ismertetett közvetett abszorpciómérési eljárást ellenőrizendő a KrF lézer 248 nm-es hullámhosszán is elvégeztem a mérést és a számításokat (a megfelelő mart foltokon), és az ezzel kapott eredményeket összehasonlítottam a közvetlenül az ellipszometriával kapott értékekkel. Méréseim szerint a két módszerrel 248 nm-en kapott abszorpciós tényező átlagosan kb. 20 %-os eltérést mutatott egymáshoz képest, ami a közvetett mérés helyességét támasztja alá.

Megmunkáló hullámhossz [nm]	Oldat	Koncentráció [mol/dm ³]	Rétegvastagság [nm]	$\alpha_{\text{megmunkáló hullámhosszon}} [\cdot 10^5 \text{ 1/cm}]$
193	naftalin/metil-metakrilát	0,85	$16,1 \pm 3,8$	$2,91 \pm 0,92$
248	pirén/acetón	0,40	$24,3 \pm 6,5$	$1,39 \pm 0,39$
248	naftalin/metil-metakrilát	0,85	$27,8 \pm 5,4$	$1,05 \pm 0,14$
248	naftalin/metil-metakrilát	1,71	$25,0 \pm 1,8$	$1,58 \pm 0,20$

6. táblázat A módosult, szénnel szennyezett réteg legfontosabb paraméterei

A méréseimmel meghatározott viszonylag nagy abszorpciós tényező azonban a LIBWE eljárással készült optikai elemek felhasználhatóságával kapcsolatban felvet egy fontos gyakorlati kérdést: ha ez a réteg ilyen nagy abszorpciós tényezővel rendelkezik, akkor vajon mekkora veszteséggel képes az ilyen eljárással készített optikai elem továbbítani a lézerek fényét. Ha a KrF lézerrel megmunkált ömlesztett kvarcot szintén KrF lézer nyalábjának útjába helyezzük, akkor a veszteség 29 ± 7 %, míg ha az ArF lézerrel készített optikai elemet a megmunkáló lézer fényének továbbítására alkalmazzuk, a veszteség már nagyobb, 35 ± 7 % (legrosszabb, ha a 248 nm-es lézerrel készült elemet 193 nm-en használjuk, mert ekkor már csak kb. a lézerintenzitás fele jut át a LIBWE-vel megmunkált optikán). Azonban a helyzet látható fényre ennél lényegesen jobb (bár nem láthatóan használható optikák készítése a cél), hiszen pl. a nátrium dublett 589,3 nm-es központi hullámhosszára számított veszteségek már 1 % alatt vannak. Ha lézeres hátoldali folyadékos maratással megmunkált elemeket az eredeti célnak megfelelően nagy intenzitású UV lézerek optikájaként szeretnénk használni, a módosított szénnel szennyezett réteget el kell távolítani. Ez történhet a félvezetőiparban is alkalmazott oxigén-plazma maratással, vagy esetleg utólagos újbóli lézeres besugárzással, ablációval. Az első módszer valószínűleg működőképes, míg a másodikat kísérletileg ellenőrizni és optimalizálni kellene.

Az ellipszometriai méréseim eredményiből megállapítottam, hogy a röntgen-fotoelektron spektroszkópiával kimutatott, a megmunkálás hatására létrejövő szénnel szennyezett felszíni réteg vastagsága 10-30 nm, 248 nm-re vonatkoztatott törésmutatója 1,86, az abszorpciós tényezője pedig a KrF és ArF lézerek hullámhosszán jelentős, $1,8 \cdot 10^5$ 1/cm

közötti. A tömbanyag és a módosult réteg érintkezésénél található átmenet a mérések szerint nem folytonos, hanem éles átmenet figyelhető meg a keresztmetszetük mentén. A módosult réteg kialakulási folyamatát nem vizsgáltam (sem XPS-sel, sem ellipszometriával), minden esetben a kialakuló réteget egy állandósult, impulzusról impulzusra reprodukálható rétegnek feltételeztem (e feltételezés helyességére utalt, hogy a rétegvastagságok függetlenek az alkalmazott lézerimpulzusok számától a vizsgált tartományban).

Ezek az eredmények fontos adatokkal szolgálnak egy továbbfejlesztett hőmérsékletszámításhoz, amely már figyelembe veszi a módosult, erősen elnyelő réteget is.

5.4 Hőmérsékletszámítás

5.4.1 Továbbfejlesztett modell

A korábban vázlatosan bemutatott modell sajnos csak az ArF lézerrel történő besugárzás esetén (oldat: naftalin/metil-metakrilát $c=0,85 \text{ mol/dm}^3$) adott többé-kevésbé jó eredményt (a mért 210 mJ/cm^2 -es maratási küszöbvel szemben a felszín olvadását 335 mJ/cm^2 -től, forrását 455 mJ/cm^2 -től jósolja), míg KrF lézeres besugárzás és ugyanazon oldat esetén a kísérlettel kapott 460 mJ/cm^2 -es maratási küszöbtől mind a számolással kapott olvadási mind pedig a forrási küszöb is egy nagyságrenddel eltér (olvadás: $3,8 \text{ J/cm}^2$ -től, forrás $5,1 \text{ J/cm}^2$ -től). Ez azt jelentette, hogy az első modellben nem volt minden fontos jelenség figyelembe véve. Az előző fejezetben ismertetett felszín-analitikai vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a megmunkált felület felső, nagyon vékony rétege módosul, szénnel szennyeződik, aminek következtében az abszorpciós tényezője jelentősen, a törésmutatója kevésbé számottevően növekszik. Ezen eredményeket felhasználtam a számolás alapjául szolgáló modell továbbfejlesztésénél: figyelembe vettem a módosult réteg jelentős fényelnyelését, valamint az eltérő törésmutató miatti reflexióváltozást. A számítások során a réteg szempontjából állandósult állapotot vettem alapul, azaz a réteg már kialakult (ez valószínűleg néhány lézerimpulzus hatására megtörténik) és impulzusról impulzusra újraképződik (nem utalt semmilyen kísérleti eredmény ettől eltérő mechanizmusra). Az első, korábban leírt modellel szemben ebben a továbbfejlesztett verzióban feltételeztem azt, hogy ha az ömlesztett kvarc céltárgy felforr, akkor az eltávozik a felszínről (azaz sem a további fényelnyelésben sem a hő továbbításában nem vesz részt), és helyére az oldat folyik.

A hőmérsékletszámítás során A. K. Jain és munkatársai által részletesen leírt hőmérsékletszámítási modellt vettem alapul [186]. Az általános hővezetés egyenletet numerikusan, a véges differenciák módszerével oldottam meg. Ehhez a releváns térfogatot és időtartamot elemi egységekre kell bontani, majd a véges, elegendően kicsi időintervallumok végén ki kell számítani minden pontban a kialakuló hőmérsékletet az alapfolyamatok alapján, majd az idő léptetésével újra és újra meg kell ezt ismételni a vizsgálni kívánt időtartam végéig. A legfontosabb alapfolyamatok a fényelnyelés és a hődiffúzió: energiaforrásként a lézerfény szolgál, melynek energiája teljes mértékben hővé alakul és melegíti a besugárzott térfogatot, majd pedig az energia hődiffúzióval terjed tovább. A hősugárzásból eredő veszteség legalább 3 nagyságrenddel kisebb a lézerteljesítménynél ezért a megoldás során a hősugárzás elhanyagolható [194]. A modellben szereplő anyagok fázisátalakulásait szintén figyelembe vettem a számítások során. A hővezetési egyenletet egydimenziós közelítéssel oldottam meg, hiszen a terjedési irányra merőleges síkban a homogénnek feltételezett lézervolt esetén csak annak széleinél lép fel a határfelülettel párhuzamosan hődiffúzió, ami a folt közepén lévő, viszonylag kis mélységet érintő hőmérsékletváltozást elhanyagolható mértékben befolyásolja. Azaz a lézervolt néhány mm-es átmérője jóval nagyobb, mint a hődiffúziós hossz. Ez utóbbi megfelel annak a felületre merőleges távolságnak, amelynél a hőmérséklet a maximális érték $1/e$ -ad részére csökken a lézerimpulzus időtartama alatt [195]. A hődiffúziós hossz (L) kiszámítható az alábbi összefüggésből:

$$L = 2\sqrt{D\tau} = 2\sqrt{\frac{\kappa}{\rho c}}\tau, \quad (5)$$

ahol a D -vel a hődiffúziós együtthatót ($D=\kappa/(\rho c)$), κ -val a hővezetési tényezőt, ρ -val a sűrűséget, c -vel a fajhőt, τ -val pedig a lézerimpulzus hosszát jelölöm. Az általam alkalmazott anyagok és lézerek esetén L legnagyobb értéke 323 nm, ami jóval kisebb, mint a néhány mm-es foltátmérő. Egydimenziós közelítésnél tehát a teret leíró három koordináta helyett elegendő a mélységet (határfelületre merőleges irányt) leíró egyetlen koordinátát használni, hiszen a felület mentén a hődiffúzió elhanyagolható.

Ennek megfelelően a megoldandó egydimenziós hővezetési egyenlet a következő alakú:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{\kappa}{\rho c} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] + \left(\frac{\alpha}{\rho c} \right) I(z, t), \quad (6)$$

ahol T a hőmérsékletet, t az időt, α az abszorpciós tényezőt, z a felületre merőleges koordinátát, $I(z, t)$ pedig a lézerintenzitást jelöli z mélységben, t időpillanatban (a többi jelölést (5)-tel jelölt definíciónál ismertettem). Ezt az egyenletet numerikusan oldottam meg, mert az anyagparaméterek hőmérsékletfüggését ($c(T); \kappa(T)$) és a fázisátalakulásokat (olvadás/fagyás, forrás/lecsapódás) is figyelembe vettem, és ilyen feltételek mellett az egyenlet nem oldható meg analitikusan, csak numerikusan, a véges differenciák módszerével. A lézerintenzitás mélységi eloszlását az

$$I(z, t) = I_0(t)(1 - R)e^{-\alpha z} \quad (7)$$

összefüggésből kaptam, ahol R a felület reflexióját jelöli. A lézer időbeli $I_0(t)$ intenzitás-eloszlását Gauss-függvénnyel közelítettem:

$$I_0(t) = I_{\max} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2}, \quad (8)$$

ahol $I_{\max}$ a maximális intenzitást, τ pedig azt az időt jelöli, ami alatt az intenzitás a maximális érték e-ad részére csökken ($\tau_{FWHM} = 2\tau\sqrt{\ln 2}$, ahol τ_{FWHM} a lézerimpulzus hosszának félértékszélessége - az impulzus a Gauss-profil maximumánál 2τ idővel korábban kezdődött, és összesen - az egyszerűbb számítások kedvéért - 100 ns hosszúságig számítottam ki az intenzitását). A lézer F -el jelölt energiasűrűségét (mely egy mért bemenő paramétere a modellnek) a teljesítménysűrűség idő szerinti integrálja adja, amely ebben az esetben az $F = I_{\max} \tau \sqrt{\pi}$ eredményre vezet, mellyel a modellben használt $I_{\max}$, $I_0(t)$ és $I(z, t)$ megkapható a (7) és (8) összefüggésekből.

A folyadék-ömlesztett kvarc határfelületre merőleges z koordináta mentén a teret mind a céltárgy mind az abszorbens irányában Δz vastagságú, egyenlő szeletekre bontottam. A rétegeket sorszámoztam, indexelésükre i futóindexet használtam. A rétegek számát néhány próbafuttatást követően úgy választottam meg, hogy a felosztott tartomány két szélén lévő réteg hőmérsékletemelkedése elhanyagolható legyen a teljes vizsgált időtartam alatt. A számomra érdekes jelenségeket tartalmazó időtartamot kis Δt lépésekre osztottam, és minden időlépést követően kiszámítottam az egyes rétegek hőmérsékletét ($T_i(t)$ -t) az alapfolyamatok alapján. A lézerfény abszorpciója során az i -edik rétegben egységnyi felületen elnyelődött hőmennyiséget (ΔQ_i^{abs}) a következő összefüggéssel számítottam:

$$\Delta Q_i^{abs} = (I_i - I_{i+1})\Delta t, \quad (9)$$

ahol $I_{i+1} = I_i e^{-\alpha \Delta z}$, ha $i \geq i_0$, míg az első elnyelő rétegben (i_0) lévő intenzitást az $I_{i_0} = I_0(t)(1 - R)$ összefüggésből kaptam. Az i -edik rétegbe hődiffúzióval be, ill. abból kiáramló egységnyi felületre vonatkoztatott hőmennyiséget a

$$\Delta Q_i^{diff} = [\kappa_i^-(T_{i-1}(t) - T_i(t)) - \kappa_i^+(T_{i+1}(t) - T_i(t))]\frac{\Delta t}{\Delta z} \quad (10)$$

összefüggéssel számítottam ki, ahol az i -edik réteg alatti és feletti eltérő hővezetési tényezőjű rétegek közötti effektív hővezetési tényezőt jelöli κ_i^- és κ_i^+ , melyeket a $\kappa_i^\pm = \frac{2\kappa_i\kappa_{i\pm 1}}{\kappa_i + \kappa_{i\pm 1}}$ formulával számítottam ki (amennyiben a szomszédos rétegek hővezetési tényezője azonos, akkor $\kappa_i^- = \kappa_i^+ = \kappa_i$). Az i -edik réteg hőmérséklete a $t + \Delta t$ időpontban (9) és (10) egyenletekben szereplő mennyiségek kiszámítása után a következőképpen határozható meg, ha nincs fázisátalakulás (azaz ha egyrészt a réteg a t időpillanatban egyféle fázisban található, másrészt pedig a következő $t + \Delta t$ időpontban nem éri el vagy lépi át meg valamely fázisátalakulási hőmérsékletet):

$$T_i(t + \Delta t) = T_i(t) + (\Delta Q_i^{abs} + \Delta Q_i^{diff}) \frac{1}{c_i \rho_i \Delta z_i}. \quad (11)$$

Amennyiben fázisátalakulás is történik, a réteg hőmérséklete nem változhat addig, míg a teljes réteg át nem alakult, azaz amíg kétféle halmazállapotú anyag alkotja. Addig míg a rétegben kétféle halmazállapotú anyag található, a rétegbe áramló hő a halmazállapot-változás energiaigényét fedezi, vagy a kiáramló hő a fázisátalakulás miatt szabadul fel. Ahhoz, hogy a halmazállapotváltozások megfelelően modellezhetőek legyenek, azaz a vegyes halmazállapotú réteget pontosan leírjam, be kellett vezetni egy úgynevezett olvadási (f_i^m) és egy forrási hányadot (f_i^v), amely $0 < f_i^{m,v} < 1$, ha a réteg kétféle halmazállapotban van, $f_i^{m,v} \geq 1$, ha a réteg teljesen megolvadt/felforrt, és $f_i^{m,v} \leq 0$, ha a réteg teljesen megfagyott/lecsapódott:

$$f_i^{m,v}(t + \Delta t) = f_i^{m,v} + \frac{\Delta Q_i^*}{L_i^{m,v} \rho_i \Delta z}, \quad (12)$$

ahol $L_i^{m,v}$ az olvadás ill. fagyáshő jelent, ΔQ_i^* pedig azt a hőmennyiséget, amely a fázisátalakulási hőmérséklet elérése után a fázisátalakulás energiaigényét fedezi: $\Delta Q_i^* = \Delta Q_i^{abs} + \Delta Q_i^{diff} - (T_i^{m,v} - T_i(t))c_i \rho_i \Delta z$, ahol $T_i^{m,v}$ az olvadáspontot/forráspontot jelenti. $\Delta Q_i^* > 0$ ha olvadás/forrás történik, míg fagyás/lecsapódás esetén $\Delta Q_i^* < 0$. Tehát fázisátalakulás esetén a hőmérsékletet a következőképpen számítottam ki:

- részleges fázisátalakulás esetén $0 \leq f_i^{m,v} \leq 1$:

$$T_i(t + \Delta t) = T_i^{m,v}, \quad (13)$$

- teljes olvadás/forrás esetén: $f_i^{m,v} > 1$:

$$T_i(t + \Delta t) = T_i^{m,v} + (f_i^{m,v} - 1) \frac{L_i^{m,v}}{c}, \quad (14)$$

- teljes fagyás/lecsapódás esetén: $f_i^{m,v} < 0$:

$$T_i(t + \Delta t) = T^{m,v} + f_i^{m,v} \frac{L^{m,v}}{c}. \quad (15)$$

A hőmérséklet kiszámítása után teljes olvadás/forrás esetén $f_i^{m,v}$ -t 1-re, míg teljes fagyás/lecsapódás esetén 0-ra kell állítani.

Az ömlesztett kvarc forrását a folyékony abszorberétől eltérő módon modelleztem: ha a céltárgy (a módosult réteg vagy az alatta lévő kvarclap) hőmérséklete eléri a forráspontját, akkor az, és a felette lévő rétegek eltávoznak a szilárd tömbanyag felszínről, és nem vesznek részt sem a fényelnyelésben, sem a hődiffúzióban. Helyükre pedig a fényelnyelő oldat folyik. Ez vélhetően sokkal jobban közelíti a valóságot, mint egy ott maradó, néhány 1000 °C-ra hevült réteg, ami intenzíven abszorbeál (ha a szennyezett rétegről van szó) és melegíti a szomszédos rétegeket.

A számítás során az elemi rétegvastagságot (Δz) 2,5 nm-re választottam, ami megszabta a minimális időlépés nagyságát (Δt) is, amely ebben az esetben 0,1 ps volt. Ennek háttérében az áll, hogy két réteg közötti adott hőmérsékletkülönbség esetén az egy lépésköznek megfelelő idő alatt hődiffúzióval átáramlott hő arányos az időlépés hosszával ((10) egyenlet). Ezért ha adott Δz esetén túl nagyra választjuk az időlépést (vagy adott időlépés esetén túl kicsire az elemi rétegvastagságot), akkor a számolt átáramló hő akkora lesz, hogy a korábban melegebb réteg kisebb hőmérsékletűvé válik mint az, amelyik a hőt tőle felvette, ez pedig nyilvánvalóan lehetetlen, és ellentmond a termodinamika II. főtételenek. E főtétele által meghatározott feltételt felírva, majd kifejtve, a megoldás stabilitása érdekében az idő- és távolságosztásnak a következő feltételt kell teljesítenie [194]:

$$\Delta t \leq \frac{c\rho}{2\kappa} (\Delta z)^2, \quad (16)$$

ahová természetesen a számításban előforduló legkisebb $c\rho/\kappa$ értéket kell behelyettesíteni.

A megoldás során a 1., 3. és 4. táblázatokban szereplő anyagparamétereket használtam. Az adatbázisokban csak a tiszta oldószerek hőtani adatait lehet megtalálni az oldatokét nem, ezért az oldatok paramétereit az oldószerek adataival helyettesítettem. Hasonlóan jártam el a módosított ömlesztett kvarc réteg esetén is: kizárólag az abszorpciós tényezőjére és törésmutatójára használtam az előző fejezetben meghatározott értékeket, a többi paraméterét az ömlesztett kvarccal helyettesítettem.

A program egy adatfájlba menti a rétegek hőmérsékletét 0,1 ns-onként, valamint közvetlenül tárolja a megolvadt és felforrat réteg vastagságát is. Az anyagparaméterek mellett bemenő paraméter a lézer energiasűrűsége is.

A számolást megvalósító programot Pascal nyelven írtam meg, majd Free Pascal-lal történő fordítás után Linux környezetben, egy kb. 2 GHz-es órajelű, négymagos 32 bites Intel alapú PC-n futattam. A futásidőről elmondható, hogy 10 ns-nak megfelelő időtartam kb. 1 óra alatt futott le, ha processzormagonként 1 számolást indítottam.

Az eddigi leírásban szerepel, hogy a modellben milyen jelenségeket, folyamatokat, és hogyan veszek figyelembe. Azonban egy számításnál a korlátokat is meg kell említeni: ez a hőmérsékletszámítási modell nem vette figyelembe a magas nyomású buborék mechanikai hatását, a hőtágulásból eredő feszültségeket, valamint a maratási küszöb közelében megfigyelt amorf szénréteget sem. A mechanikai effektusok nehezen illeszthetők egy ilyen modellbe, hiszen nincs számszerű kísérleti eredmény a hatásairól. A könnyen eltávolítható, maratási

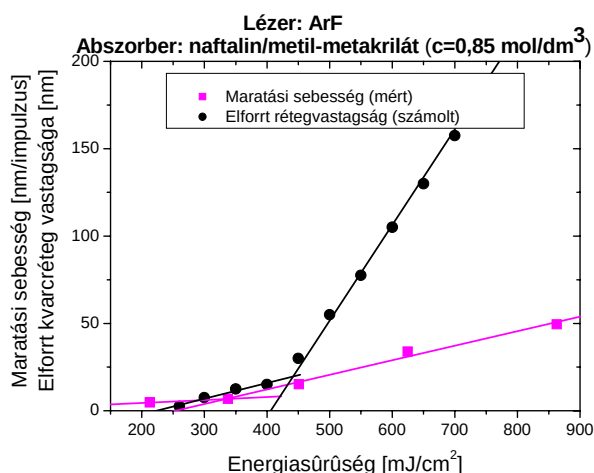
küszöbenergiasűrűség közelében megfigyelt amorf szénrétegnek pedig az optikai tulajdonságait nehéz meghatározni, a szénszemcsék nagy fényszórásának köszönhetően (próbálkoztunk ellipszométerrel megmérni az amorf szénréteg tulajdonságait, de nem jártunk sikerrel), így korrekt módon azt sem lehet figyelembe venni. Spekulatív, mérések nélküli közelítésekkel pedig nem szertettem volna a modellt meggyengíteni. Szintén nem állt rendelkezésre információ arról, hogy a lézere energiájának mekkora része fordítódik az oldat kötéseinek megváltoztatására (a szénszemcsék létrehozására), és mekkora része alakul hőenergiává. Feltehetően ez utóbbi folyamat a domináns, ezért azzal a közelítéssel éltem, hogy a lézerfotonok energiája teljes egészében hőenergiává alakul.

A modellben használt anyagok hőtani paramétereit sajnos nem állnak rendelkezésre a teljes előforduló hőmérséklettartományban – általában a magasabb hőmérsékleteken hiányosak az adatsorok. Ilyenkor az utolsó, még rendelkezésre álló értéket használtam a magasabb hőmérsékletek esetén is (lásd 1., 3., 4. táblázatok). Az ömlesztett kvarc forráshője nem fellelhető, így azzal nem számoltam. Az anyagok optikai tulajdonságainak hőmérsékletfüggése sem ismert, ezért a szobahőmérsékleten mért értékeket használtam.

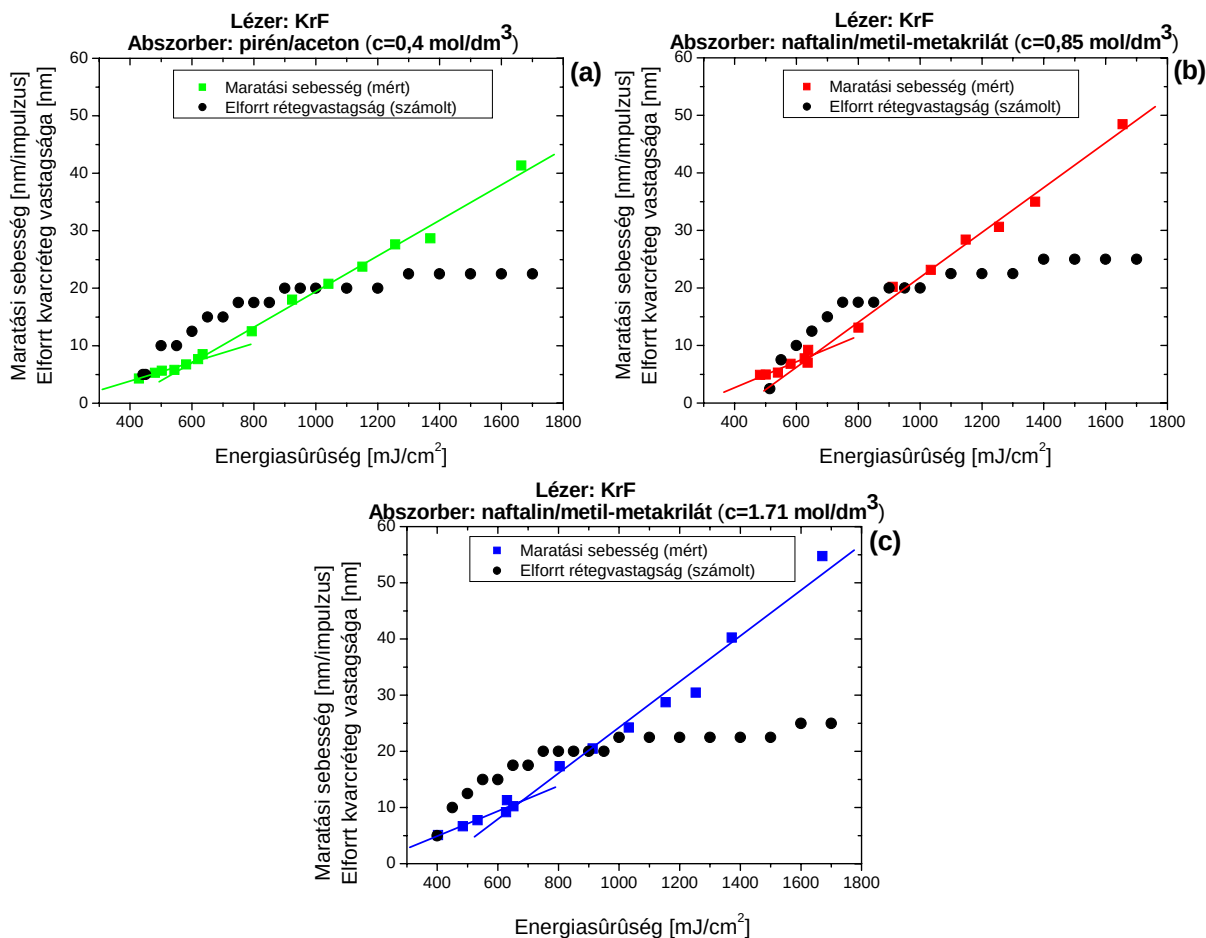
5.4.2 Eredmények, diszkusszió

Természetesen mindenki, aki egy folyamat modellezését tűzi ki céljául azt szeretné, hogy a számítási eredményei teljes egyezést mutassanak a kísérletekkel. Az imént felsorolt okok miatt azonban valószínűsíthető, hogy ezt a célt az általam alkotott modell nem tudja maradéktalanul teljesíteni. Ideális esetben a számítással a 36-37. ábrákon bemutatott energiasűrűség - maratási sebesség grafikon teljes mértékben reprodukálható lenne. A modellben a maratási sebességnek (egy lézerimpulzus által eltávolított rétegvastagságnak) az elforrat réteg vastagságát feleltethetjük meg, hiszen a felforrat réteg az, ami biztosan elhagyja a felszínt.

A négyféle esetben (36-37. ábra, 6. táblázat), különböző energiasűrűségek esetén lefuttatott számítások után az 1-4. táblázatokban található anyagparaméterek és a 6. táblázatban közölt, ellipszométerrel mért módosult réteg tulajdonságainak figyelembe vételével (a módosult réteg vastagságát 2,5-nm egész számú többszörösére kerekítettem), az 51-52. ábrákon látható eredményeket kaptam (a mért pontok színesek, a számoltak feketék). A grafikonok alapján a legszembevetőbb, hogy abban az energiasűrűségtartományban, ahol a kísérleteim alapján az ömlesztett kvarc céltárgy megmunkálható, a számítás is anyageltávolítást jelez.



51. ábra Mért és számolt maratási sebesség az energiasűrűség függvényében; lézer: ArF; oldat: naftalin/metil-metakrilát, $c=0,85 \text{ mol/dm}^3$



52. ábra Mért és számolt maratási sebességek az energiasűrűség függvényében; lézer: KrF; oldat: grafikonokon feltüntetve

Azonban ennél több is állítható: összevetve a mért és a számított küszöbenergiasűrűségeket, kiváló egyezést találunk (a relatív eltérések átlaga 10% alatt van, de a legnagyobb eltérés is csupán 25% körüli), szemben az első modell nagyságrendi eltéréseivel KrF lézeres besugárzás esetén. A mért és a számított küszöbenergiasűrűségek pontos értékei a 7. táblázatban láthatók.

Lézer	Oldat	Koncentráció [mol/dm ³]	Küszöbenergiasűrűség (mért) [mJ/cm ²]	Forrási küszöb-energiasűrűség (számolt) [mJ/cm ²]
ArF	naftalin/metil-metakrilát	0,85	210	260
KrF	pirén/aceton	0,40	430	441
KrF	naftalin/metil-metakrilát	0,85	460	513
KrF	naftalin/metil-metakrilát	1,71	400	395

7. táblázat Mért és számolt küszöbenergiasűrűségek

A grafikonokat áttekintve az is általánosan elmondható, hogy alacsony energiasűrűség esetén (ArF-nál $260 \text{ mJ/cm}^2 < F < 440 \text{ mJ/cm}^2$; KrF-nál $400 \text{ mJ/cm}^2 < F < 700 \text{ mJ/cm}^2$) a kísérletileg meghatározott maratási sebesség viszonylag jól egyezik az elforrt rétegvastagsággal.

Az ArF lézeres hátoldali folyadékos maratás esetén a számítás reprodukálja kísérlettel meghatározott két egyenessel illeszthető energiasűrűség – maratási sebesség grafikont. Az elmentett adatfájlból a töréspont értelmezése egyértelművé válik: a grafikon meredeksége attól az energiasűrűség értéktől kezdve változik meg, amellyel rendelkező lézerimpulzus éppen képes teljes mértékben eltávolítani a módosult réteget. Ennél nagyobb lézerenergia esetén az impulzus első része eltávolítja a módosult réteget (melynek sokkal nagyobb az abszorpciós tényezője, mint az oldatnak), az ezután beérkező energia elnyelésért és a további anyageltávolításért már az oldat fényelnyelése felelős. Az impulzus beérkezésekor, amikor még a módosult réteg nem forrt el, a lézer energiájának 20-40 %-a a módosult rétegben, míg a maradék 60-80 %-a az abszorbensben nyelődik el. Ahogy fogy a módosult réteg a lézerimpulzus időtartama alatt, úgy növekszik az oldatban elnyelt energiahányad. A szennyezett réteg teljes elpárolgásakor már az összes maradék lézerenergia az abszorbensben nyelődik el. Az oldat hővezetési tényezője azonban kb. 1 nagyságrenddel kisebb az ömlesztett kvarcnál, ami miatt az elnyelt energia sokkal lassabban tud hődiffúzió útján a folyadék felé távozni, így az amúgy is forráspont közelében lévő ömlesztett kvarcot sokkal hatékonyabban melegíti. Ez magyarázza azt, hogy a szennyezett réteg elforrása után miért növekszik a grafikon meredeksége. Pusztán abból, hogy a folyadéknak kisebb az abszorpciós tényezője (52200 1/cm) a módosult rétegénél (291000 1/cm), a töréspont után kisebb meredekségű egyenest várnánk, az előbb leírtak miatt azonban ennél sokkal fontosabb az, hogy az oldat hővezetési tényezője több mint egy nagyságrenddel kisebb a céltárgyénál.

A tapasztalatok alapján a 36-37. grafikonok töréspontjai egybeesnek azzal az energiasűrűséggel, ahonnan kezdve az érdességi paraméter számottevő növekedésnek indul (38. ábra), rontva ezzel a megmunkált felület minőségét. Vagyis ha legfeljebb a módosult réteget párologtatja el egy lézerimpulzus, akkor a megmunkált felület minősége jó marad (kivéve, ha az energiasűrűség a küszöböt alig haladja meg, mert akkor a krátterszerű képződmények szintén az ideálisnál nagyobb érdességet okoznak).

A modell segítségével tehát választ kaptam arra, hogy mi lehet az oka a grafikon két egyenessel való illeszthetőségének. Sajnos ezt az eredményt csak az ArF lézerrel történő megmunkálás esetén kaptam, és a KrF lézer használata esetén elvégzett számítások (52. ábra) eredményei nem illeszthetők két eltérő meredekségű egyenessel. Ez utóbbi 248 nm-es esetben az oldatok 2100-3400 1/cm-es abszorpciós tényezője kevés ahhoz, hogy az oldat-kvarc határfelületének közvetlen közelében nyelődjön el a lézerfény, azaz a nagy behatolási mélység miatt nem alakul ki elegendően nagy hőmérséklet az oldatban ahhoz, hogy felforralja az ömlesztett kvarcot azután, hogy a szennyezett réteget eltávolított a felületről. A kísérlet és a számolás közötti eltérés valószínűleg a megfigyelt, gyengén kötött amorf szénréteg figyelembe vételével csökkenthető lenne: az amorf szén abszorpciós tényezője a módosított rétegével azonos nagyságrendbe esik (pontos értéket csak mérésel lehetne meghatározni, hiszen az erősen függ a szén kötési állapotaitól, ami nem ismert). Sajnos azonban sem a szénréteg pontos optikai és hőtani tulajdonságairól, sem pedig a keletkezési folyamatáról nem tudunk ebben a pillanatban semmi biztosat. Az amorf szénréteg a maratási küszöbenergiasűrűség közelében figyelhető meg, de természetesen ez nem azt jelenti, hogy magasabb energiasűrűségnél ne keletkezne; valószínűleg az elforró kvarc magával ragadja, így nem marad a megmunkált felszínen, de az impulzus alatt lehet szerepe a hatékony energiaeelnyelésben és becsatolásban.

Az eddigiek tehát az jelentik, hogy az energiasűrűség - maratási sebesség grafikonok töréspontban mért maratási sebesség meg kell hogy egyezzen az ellipszométerrel mért módosult réteg vastagságával. Sajnos az 5. és a 6. táblázat összevetéséből látszik, hogy az ellipszométerrel mért rétegvastagság kb. kétszerese a grafikon töréspontjából kaphatónak (a különbség szerencsére nem nagyságrendekben mérhető, de jelentős, nem elhanyagolható), melynek oka jelenleg sajnos nem ismert.

Van azonban még egy kérdés, amire részben a számítások eredményének elemzésével választ kaphatok. Nevezetesen az, hogy vajon hogyan képes a módosult réteg impulzusról impulzusra reprodukálódni. A hőmérsékletszámítás alapján megállapítottam, hogy a megmunkált kvarc felszínén ArF lézer használata esetén kb. 60-80 nm vastag, míg KrF lézer esetén 45-60 nm vastag olvadt réteg alakul ki. Ebbe a folyadék-céltárgy határfelület közelében lévő, forráspont közeli hőmérsékletű olvadt, lágy rétegbe az oldatból a lézerfotonok hatására kiváló szén valószínűleg képes bediffundálni, és ott kötéseket kialakítani, létrehozva a módosított, szénrel szennyezett felszíni réteget. Néhány 100 ns-mal a besugárzás után ez az olvadt réteg kihűl, visszafagy.

Az előzők szerint a töréspontban mért maratási sebességnek, az ellipszométerrel meghatározott módosult rétegvastagságnak és a felszínen maradó megolvadt, majd visszafagyott réteg vastagságának közelítőleg azonosnak kellene lenni, azonban a mérések és számítások szerint ezek eltérőek, melynek oka nem ismert. Valószínűleg a modell pontatlanságaira vezethetők vissza: pontos hőmérsékletfüggő anyagparaméterek használatával a modell és a kísérlet különbségei csökkenhetnek, vagy megszűnhetnek.

A mart terület határáról készített AFM-es képeken (34-35. ábrák) megfigyelhető, hogy az ArF lézer használata esetén kialakuló anyaghalom (megolvadt majd visszafagyott kvarc) nagyobbak a KrF lézer esetén tapasztaltnál, amely valószínűleg az előző bekezdésben ismertetett, számítással kapott, ArF lézer esetén nagyobb megolvadt rétegvastagsággal magyarázható.

A hőmérsékletszámítás eredményeit áttekintve megállapítható, hogy a modell jól visszaadja a kísérletileg mért küszöbenergiasűrűségeket és az alacsony energiasűrűség-tartományban mérhető maratási sebességeket. A két egyenessel illeszthető energiasűrűség - maratási sebesség grafikon jellegét is követi a számítás eredménye, ha a megmunkáló lézer ArF excimer (a töréspont után a modell túlbecsüli a maratási sebességet), míg KrF lézer esetén sajnos ez a jelleg nem kapható vissza a szimulációval. A kísérlet és a számítások eredményeinek eltérése valószínűleg visszavezethető a következőkre: 1. folyamatban szereplő anyagok hőtani és optikai paraméterei nem ismertek pontosan a releváns hőmérséklettartományban; 2. az amorf szénréteg hatásait nem vettem figyelembe, mert nem állt rendelkezésre elegendő információ róla; 3. az amorf szénréteg és a módosult, szénrel szennyezett kvarcréteg kialakulásának időbeli folyamata nem ismert; 4. a szénréteg létrehozásához szükséges energiát nem vettem figyelembe; 5. a modell nem számol a mechanikai effektusokkal (magas nyomású buborék hatása, hőtágulás, és az ennek következtében kialakuló feszültségek)

5.5 Alapkutatási eredmények összefoglalása

A lézeres hátoldali folyadékos maratás tanulmányozását a megmunkálási folyamat eredményeként létrejövő mart gödrök vizsgálatával kezdtem. A megmunkált-eredeti felszín határának atomi erő mikroszkópos vizsgálata során megfigyeltem, hogy az érintetlen területre megfelelően nagy lézer-energiasűrűség alkalmazása esetén egy anyaghalom rakódott le (amit valószínűleg olvadt majd visszafagyott ömlesztett kvarc alkothat), ami a folyamatban kulcsszerepet játszó hőtani folyamatokra (lágyulásra, olvadásra, esetleg forrásra) utal. Az energiasűrűség függvényében ábrázoltam az egy lézerimpulzussal eltávolított rétegvastagságot (különböző készítési paraméterek esetén), a pontokra két eltérő meredekségű egyenes volt illeszthető. A megmunkált felszín érdességét vizsgálva megállapítottam, hogy van egy energiasűrűségtartomány (küszöbenergiasűrűség kb. 1,1 és 1,5-szerese között), amelyen belül a felület érdessége minimális ($R_a \approx 3-4$ nm). Ez a tartomány a jó minőségű felületet igénylő alkalmazások szempontjából kiemelkedően fontos. Ebben a tartományban a struktúra mélységét akár 5-10 nm pontosan lehet szabályozni. A kísérletek során

megfigyeltem, hogy a megmunkált felület körül, a küszöb alatti energiasűrűségű nyalábbal besugárzott helyen valószínűleg az oldatból kiváló, fekete, szénszerű, szemcsékből álló, könnyen eltávolítható, a szakirodalom szerint amorf szénből álló réteg alakult ki.

Az anyageltávolításban fontos mechanizmusok megértéséhez tanulmányoztam a mart felszín anyagösszetételét, majd pedig az optikai tulajdonságait. Az előbbi röntgen-fotoelektron spektroszkópiával végeztem, melynek eredményeként megállapítottam, hogy a megmunkált, ömlesztett kvarc felületi rétege szénrel szennyeződik – mely az oldat molekuláiból válik ki a lézer hatására. A szénrel szennyezett réteg vastagságát és optikai tulajdonságait spektroszkópiai ellipszométerrel határoztam meg: a módosult réteg vastagsága 10-30 nm, abszorpciós tényezője $1,05-2,91 \cdot 10^5$ 1/cm volt az alkalmazott lézertől és folyadék abszorberektől függően. Megállapítottam, hogy ez a besugárzó UV lézer fotonjait erősen elnyelő réteg fontos szerepet játszik az anyageltávolításban.

Készítettem egy numerikus modellt a céltárgy hőmérsékletének meghatározására. A számítás alapjául szolgáló modellben (melyben az egy dimenziós hővezetési egyenletet oldottam meg numerikusan a véges differenciák módszerével) figyelembe vettem a módosult réteg fényelnyelését, a folyamatban szereplő anyagok fázisátalakulását és bizonyos hőtani paramétereinek hőmérsékletfüggését is. A kiszámított felforrt réteg vastagságát az egy impulzussal eltávolított rétegvastagságnak megfelelően, a modell átlagosan 10% pontosan megjósolja a maratási küszöbenergiasűrűséget; jól becsüli a maratási sebességet az alacsony energiasűrűségű tartományban, valamint jól visszaadja ArF lézer alkalmazása esetén az energiasűrűség-maratási sebesség két eltérő meredekségű egyenessel való illeszthetőségét. Vagyis a módosult réteg figyelembe vétele, és a forrás folyamatának jobb közelítése már jól működő, a legtöbb kísérleti tapasztalatot jól leíró, mindkét lézer esetén viszonylag jó eredményt szolgáltató modellt eredményezett. Sajnos e modellnek vannak hiányosságai is (a használt anyagok hőtani és optikai tulajdonságainak hőmérsékletfüggése nem, vagy nem a teljes tartományon áll rendelkezésre; nem számol a megfigyelt amorf szénréteggel; valamint nem veszi figyelembe a folyamat során fellépő mechanikai hatásokat, így a nagy nyomású buborék „ütését” sem), és feltehetően e hiányosságok miatt becsüli túl ill. alul a modell magas energiasűrűség tartományban a maratási sebességet ArF ill. KrF lézer alkalmazása esetén, és ezért nem adja vissza a két egyenessel való illeszthetőséget KrF lézer esetén. A számítás alapján megállapítható, hogy az energiasűrűség-maratási sebesség grafikon töréspontja megfelel a módosult réteg teljes eltávolításának, a folyamat során megolvadt réteg pedig valószínűleg a módosult réteg újraképződésében játszik szerepet. Az AFM-es képeken a mart terület határánál megfigyelt olvadt majd visszafagyott anyaghalom (34-35. ábrák) valószínűleg a magas nyomású buborék, vagy az elforró kvarc távozása közben esetlegesen fellépő visszahatás következményeként jön létre.

Az eredményeim összesítése és rendszerezése után megállapítható, hogy a lézeres hátoldali folyadékos maratással történő anyageltávolításban az abszorbens folyadék fényelnyelése és az energia hődiffúzióval való szétterjedése mellett kulcsszerepe van az oldatból kiváló amorf szén fényelnyelésének (ezekre vonatkozó feltételezéseket, kísérleti eredményeket a szakirodalomban korábban publikálták) és szennyező hatásának, a módosult réteg nagyon erős abszorpciójának és az ömlesztett kvarc céltárgy forrásának is (melyeket először én publikáltam).

Azonban a folyamatot illetően még mindig számos kérdés megválaszolatlan. A szén oldatból való kiválásának, lerakódásának és a felületbe való behatolásának időbeli folyamata nem ismert, ezért azt részletesen meg kellene vizsgálni. Az sem világos, hogy ezek a folyamatok hogyan mennek végbe (vajon ugyanúgy játszódnak-e le) impulzusról impulzusra. A kérdésekre jól megtervezett kísérletek eredményei után lehetne válaszolni. A vizsgálatok egy részét „ex situ” el lehetne végezni az elkészült mintán (szennyezett kvarcréteg impulzusról impulzusra történő változásának megfigyelése, tulajdonságainak mérése

ellipszométerrel), de a szén kiválását és magát a szennyezés időbeli folyamatát csak bonyolult, időfelbontásos spektroszkópiával, vagy jól megtervezett pumpa-próba mérésekkel lehetne megfigyelni. Természetesen az időfelbontásos vizsgálatok eredményeivel a megalkotott modell is tovább tökéletesíthető lenne, amely remélhetőleg tovább csökkentené a kísérlet és a számítások eredményeinek különbségeit.

5.6 Rácskészítés

5.6.1 Bevezetés

Egy új, az UV-ben átlátszó anyagok megmunkálására kifejlesztett eljárás esetében természetesen az anyageltávolítási mechanizmus vizsgálata mellett nagyon fontos kideríteni, hogy vajon mekkora a módszerrel létrehozható struktúrák legkisebb és legnagyobb mérete. Az alapkísérletek során megmutattam, hogy a kialakított mintázat mélysége 5-10 nm pontossággal beállítható, hiszen a legjobb esetben ekkora az egy lézerimpulzussal eltávolított réteg minimális vastagsága. A kísérleteimben a minőség szempontjából optimális maratási sebesség a küszöbenergiásűrűség 1,3-1,7-szeresénél volt (38. ábra), vagyis az ennek megfelelő, kb. 10 nm/impluzusos maratási sebesség esetén legkisebb a megmunkált felület érdessége. Azonban ez a laterális feloldásról nem ad információt, hiszen azt egyrészt az optikai rendszer által meghatározott felbontás és a megmunkálási technika sajátosságai is korlátozzák.

A laterális felbontás tesztelésére legalkalmasabb és legkönnyebben előállítható struktúra a rács. Amint azt a tudományos előzmények fejezetben bemutattam, mind a japán, mind pedig a német csoport készített rácsot leképezéssel ömlesztett kvarc felszínébe. A japán kutatók egy krómrács 8-szoros kicsinyítésével 750 nm-es periódusú rácsot készítettek [85], míg a német csoport egy 22 μm periódusú, reaktív ion maratással készített fázisrács Schwarzschild objektívvel történő 15-szörös kicsinyítéssel állított elő 787 nm-es periódusú rácsot ömlesztett kvarcba [105]. Egyik rácsperiódus sem közelíti meg az általuk használt KrF lézerrel elérhető, hullámhossznál kisebb feloldási határt. Mindét módszer közös hátránya, hogy drága, körülményes módon kell a leképezendő maszkot előállítani, valamint az, hogy a leképező optikai rendszer numerikus apertúrája határozza meg az elérhető felbontást (nagy numerikus apertúrájú, UV-ben átlátszó lencséből készített optikák szintén drágák). Vagyis az általuk alkalmazott rendszerekkel a LIBWE technikával elvileg elérhető felbontás csak aránytalanul nagy anyagi ráfordításokkal tesztelhető, ráadásul az előállított rácsperiódus sem változtatható rugalmasan.

Könnyebben változatható a mintán kialakuló periódus, ha a mintázatot nem egy maszk leképezésével, hanem két nyaláb interferenciájaként hozzuk létre. Ha két azonos hullámhosszú (λ - itt a közegbeli hullámhosszat jelöli), koherens nyaláb esik be azonos beesési szöggel (θ), egy felület adott pontjára úgy, hogy a beesési síkjaik egybeessenek, akkor a besugárzott felületen interferencia csíkrendszert hoznak létre, melynek periódusa (p) a következőképpen számítható ki (egyszerű elemi megfontolások alapján):

$$p = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}. \quad (17)$$

Az UV excimer lézerek esetén a legnehezebben teljesíthető kritérium a koherencia: egy átlagos excimer lézer koherenciahossza jóval kisebb 1 mm-nél, ami alapesetben nagyon megnehezíti az interferencia megvalósítását. A probléma megoldásaként Dr. Bor Zsolt és Dr. Szabó Gábor professzorok az osztott visszacsatolású festéklézerek gerjesztéséhez hasonló módon, egy mesterrácson diffraktált nyaláb ± 1 rendjét egy kvarctömb segítségével egyesítették a mintán, és így hoztak létre az eredeti rácsállandó felével rendelkező rácsot poliimid felszínébe [196]. Az így előállított struktúra periódusa 167 nm volt, ami a készítés idején (1991) világrekordnak számított. Az általuk használt elrendezés legfontosabb előnye az volt, hogy viszonylag könnyen beállítható módon, egy jó minőségű, megfelelő geometriájú kvarctömb belső felületén történő teljes visszaverődés biztosította azt, hogy a találkozásig a két nyaláb pontosan ugyanakkora optikai úthosszakat járjon be, így az ötletes elrendezésnek

köszönhetően a lézer rövid koherenciahossza miatti beállítási nehézségek megoldódtak. Ugyan ez az elrendezés már nélkülözi a drága, nagy numerikus apertúrájú leképezőrendszert, és a mesterrácssal szemben is kevesebb követelményt támaszt, de még mindig nem állítható elő tetszőleges periódus a mintán, hiszen azt a mesterrács rácsállandója határozza meg. A másik nehézség, ami korlátozza ennek az elrendezésnek a LIBWE-vel való használatát, hogy a mesterrácsnak nagyon magas roncsolási küszöbvel kell rendelkeznie. (Ha a nyaláb energiája teljes egészében a $\pm$ első rendben halad tovább, akkor is ki kell bírnia a mesterrácsnak a LIBWE közbenergiásűrűségét, ami egy átlagos rácsra általában nem teljesül.) Ugyan megfelelően elhelyezett hengerlencsével a mesterrácsot ért energiasűrűség csökkenthető, ekkor viszont az elkészített rács területe jelentősen csökken.

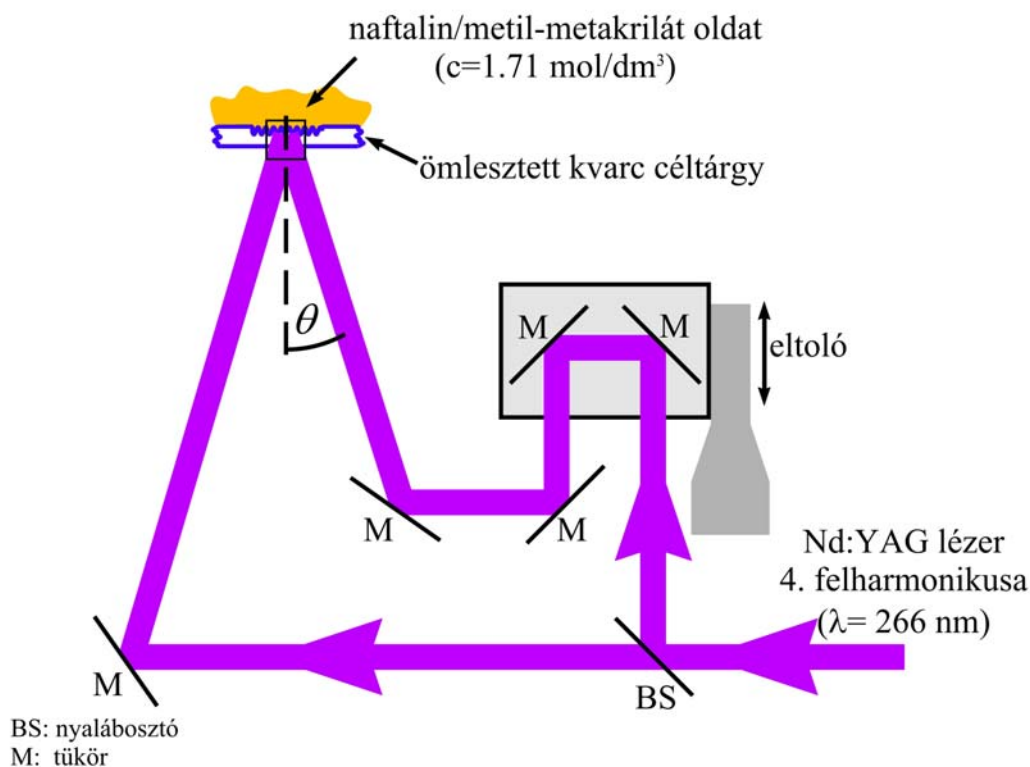
Egy másik lehetőség, ha keresünk egy nagyobb koherenciahosszal rendelkező lézert, amivel a beállítás könnyebbé válik, és így tetszőleges beesési szög megvalósítható. A céljaimnak tökéletesen megfelelt a Nd:YAG lézer negyedik felharmonikusa: ennek 266 nm-es hullámhossza csak kevésé tér el az általam korábban alkalmazott KrF lézer 248 nm-es hullámhosszától (így az LIBWE eljárás valószínűleg ugyanúgy működik ezen a hullámhosszon is), és a kb. 1 cm-es koherenciahossza már lehetővé teszi a két különböző úton terelt nyaláb interferenciájának beállítását a céltárgy-abszorbens határfelületen. Ilyen, úgynevezett két-nyaláb interferenciás elrendezésnek az az előnye is megvan, hogy nincs szükség speciális, általában drága eljárással készített maszkra és nagy roncsolási küszöbvel rendelkező mesterrácsra sem. Tehát a fejlettebb országokbeli laborokhoz képest korlátozott anyagi forrásaink, és a lézer viszonylag nagy koherenciahossza által az elrendezés megépítésében biztosított nagy rugalmasság miatt kézenfekvő volt, hogy a hátoldali folyadékos maratás laterális feloldásának teszteléséhez a Nd:YAG negyedik felharmonikusával megvalósított két-nyaláb interferenciát kell alkalmazni (az elrendezést a two-beam interferometric LIBWE-ből származó TWIN-LIBWE mozaikszóval neveztem el).

5.6.2 *Kísérleti elrendezés*

Egy 10 Hz-es ismétlési frekvencián működő, 8 ns impulzushosszú Q-kapcsolt Nd:YAG lézert használtam az elrendezés fényforrásaként. A lézer 1064 nm-es hullámhosszú alapharmonikusának frekvenciája a lézeren belül egy nemlineáris kristály segítségével megkettőzésre került. Az 532 nm-es hullámhosszúságú polarizált első felharmonikus intenzitását egy számítógéppel vezérelt forgatható $\lambda/2$ -es lemezből és egy polarizációs kockából álló rendszerrel állítottam be. A nyaláb jobb térbeli homogenitása érdekében 2 db térszűrőt alkalmaztam a fényútban: az első („zöld”) térszűrő egy 1532 mm-es fókusz távolságú első lencséből, egy 400 μm átmérőjű túlyukból és egy 700 mm-es fókuszú második lencséből állt, míg a CLBO frekvenciakétszerező nemlineáris kristály után elhelyezett második („UV”) térszűrő első lencséje 700 mm-es, a második 300 mm-es fókusz távolságú, a kettő közös fókuszpontjában pedig egy 150 μm átmérőjű túlyuk volt. A mintán mérhető maximális lézerenergiát a térszűrő túlyukain a kitakart nagy intenzitású mellékmaximumok keltette plazma korlátozta (főleg a zöldben lévő 400 μm -es lyuk esetén): az intenzitás növelésével a túlyuk által kitakart mellékmaximumokban mérhető energiasűrűség meghaladta a túlyuk anyagának megmunkálási küszöbét, amiből ennek következtében plazmafelhő vált ki, ami árnyékolta a nyaláb többi részét. Ez a gyakorlatban azt jelentette, hogy ha az UV nyaláb átmérőjét legalább 1 mm átmérőjűre választottam, akkor a maximálisan a mintán elérhető energiasűrűség nem haladta meg a 700 mJ/cm^2 -t. Ez a korlátozó tényező hosszabb térszűrők építésével csökkenthető lett volna, hiszen akkor hosszabb fókusz távolságú lencse által a fókuszban előállított elhajlási kép magasabb rendű maximumainak átmérője is nagyobb lett volna, ami azt jelenti, hogy a túlyukat ért nyalábrészek energiasűrűsége a roncsolási küszöb alatt maradhat. Sajnos a labor adottságai miatt nem volt lehetőségem a jelenlegi 2,2+1 m-es

térszűrőknél hosszabbat építeni. Az alapkísérletek tapasztalatai alapján az így elérhető maximális energiasűrűség elegendő a céltárgy megmunkálásához.

Az UV térszűrő után a kb. 1 mm átmérőjű nyaláb polarizációs síkját egy alkalmasan elhelyezett tükörpárral állítottam be úgy, hogy a mintára beeső nyaláb s polarizációjú legyen (ami azt jelenti, hogy a rácsvonalak párhozamosak a nyaláb polarizációs síkjával). Az 1 mm átmérőjű, szupergaussos intenzitáseloszlású, viszonylag homogén UV nyaláb esett be az 53. ábrán látható 50-50 %-os nyalábosztóra. Az erről visszavert nyaláb útjába egy mikrométercsavarral mozgatható tükörpárt helyeztem, mellyel az interferenciához szükséges egyenlő karhossz beállítható volt. Az eltolót 0,25-0,5 mm pontossággal állítottam be (ez a pontosság a 10 mm-es koherencahossz miatt elegendő volt)



53. ábra Két-nyaláb interferenciát megvalósító elrendezés

Problémát okozhatott volna az, hogyha a két karban eltérő a reflexiók száma, így az eltérő eredő reflexiók veszteségek miatt különböző lett volna a két karból származó nyaláb intenzitása, valamint az is, hogy a minta előtti két utolsó tükörről nem az ideális 45°-os szögben esik be a nyaláb. Méréseim szerint azonban a céltárgyon a nyaláberősség eltérése 5%-nál kisebb volt, így az előző tényezők nem befolyásolták jelentősen a vonalrendszer láthatóságát.

Az interferenciával létrehozott csíkrendszer láthatóságát (melynek definíciója: $(I_{max}-I_{min})/(I_{max}+I_{min})$) nem ellenőriztem, mert viszonylag sok nehézséget kellett volna leküzdeni a méréshez, ami időigényes lett volna, és a rendelkezésre álló limitált lézeridő és az eszközök hiánya ezt nem tette lehetővé. Szubmikrométeres periódusú csíkrendszert láthatóvá tevő, nagy numerikus apertúrájú, UV-ben átlátszó objektív és az ehhez tartozó UV detektálására alkalmas CCD kamera nem állt rendelkezésre, ezért közvetett módon, fluoreszcenciát kiváltva lehetett volna a látható hullámhossztartományban megmérni a csíkrendszer intenzitáseloszlását. Ehhez szintén egy nagy numerikus apertúrával rendelkező mikroszkóp kellett volna, azonban még így is csak a nagyobb (közel mikrométeres) periódusú csíkrendszer esetén lett volna kivitelezhető a mérés az optikai mikroszkóp feloldási korlátai miatt. Tehát a csíkrendszer láthatóságát az egyenlő karhosszak beállításával maximalizáltam -

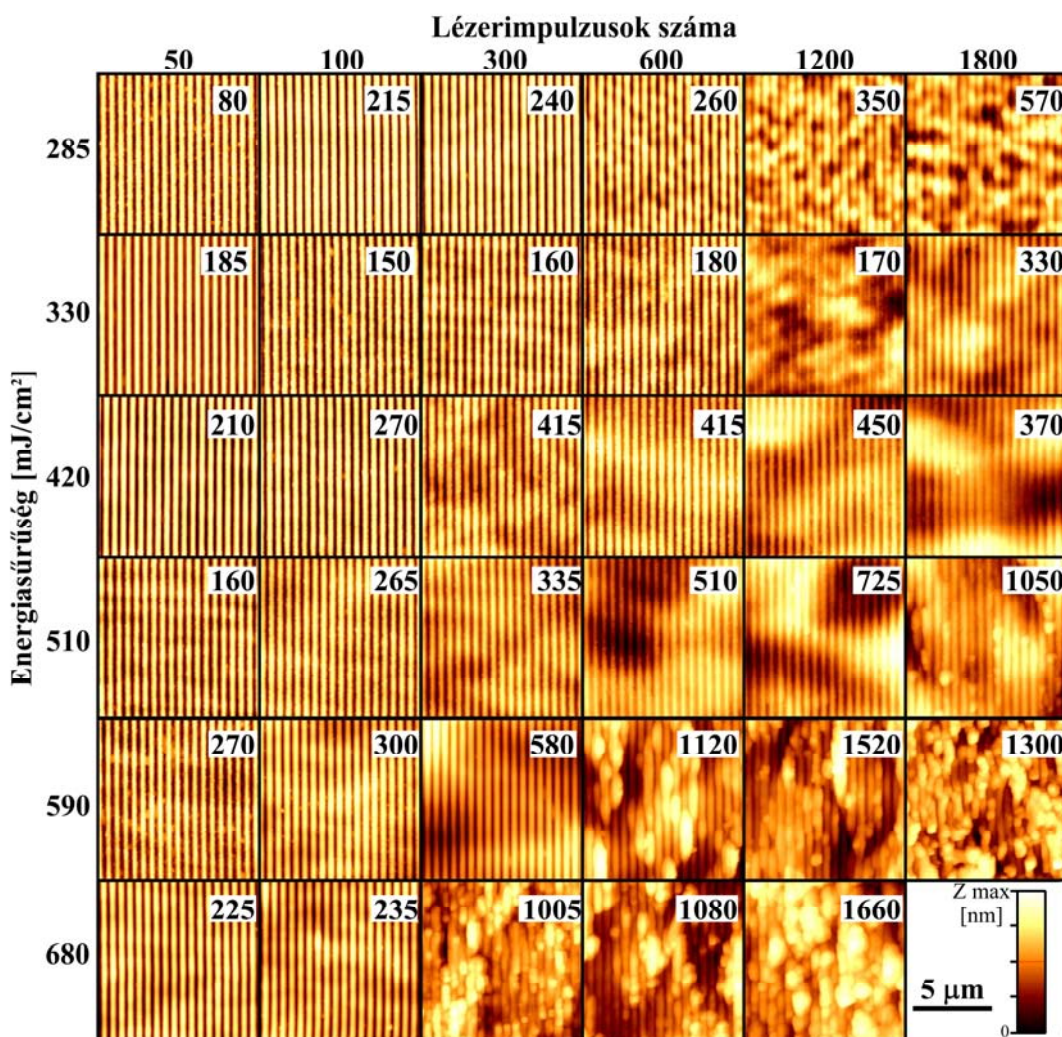
vizsgáltam, hogy milyen mikrométercsavar-állás esetén maximális a modulációs mélység, ha minden egyéb megmunkálási paraméter azonos.

Energiasűrűség alatt a továbbiakban a mintát ért átlagos energiasűrűséget értem (az előbb leírt mérési nehézségek miatt nem tudtam pontosan meghatározni, hogy mekkora a lokális energiasűrűség a minimum- és maximumhelyeken), és legjobb kontrasztot feltételezve a minimumhelyeken nulla, míg a maximumhelyeken az energiasűrűség kétszeresét feltételeztem.

Minden két-nyaláb interferenciás kísérletben telített naftalin/metil-metakrilát oldatot ($c=1,71 \text{ mol/dm}^3$) használtam abszorbens folyadékként.

5.6.3 Eredmények - alapkísérletek

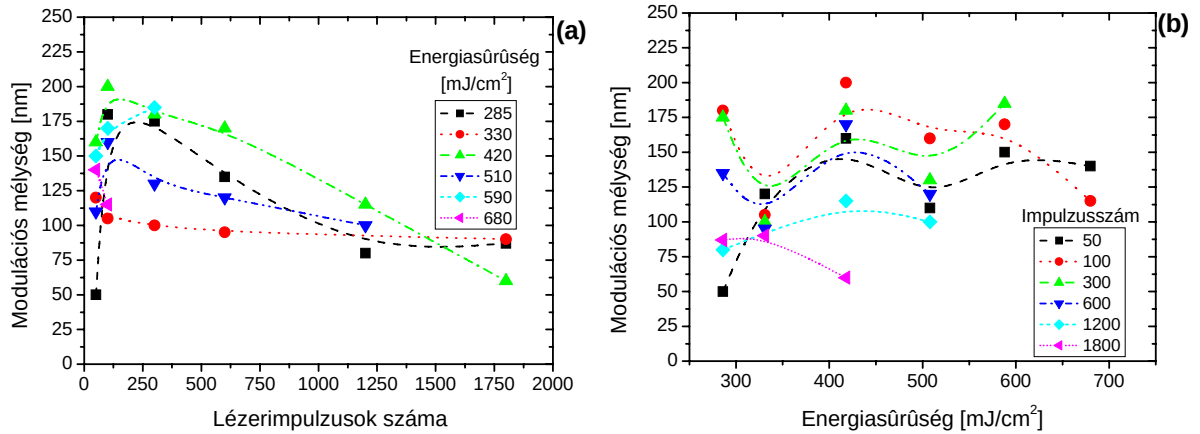
Első kísérleteimben 14° -os beesési szög beállításával 550 nm-es periódusú kvarcraácsokat készítettem 285 és 680 mJ/cm^2 közötti energiasűrűségű impulzusokkal, melyek számát 50 és 1800 között változtattam [T4]. Az elkészített rácsok közepéről atomi erő mikroszkópos képeket készítettem, a megmunkált foltok mélységét pedig profilométerrel mértem. A rácsok AFM-es képeit a könnyebb összehasonlíthatóság kedvéért az 54. ábrán foglaltam össze, melyen feltüntettem a pontos készítési paramétereket is. A képek magassági skálája nem azonos tartományt fog át, ezért a z skála maximumát a képek jobb felső sarkába írtam.



54. ábra Az 550 nm-es periódusú rácsokról készült AFM-es képek; a képek mérete $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$; a „z” skála maximuma a képek jobb felső sarkában jelölve

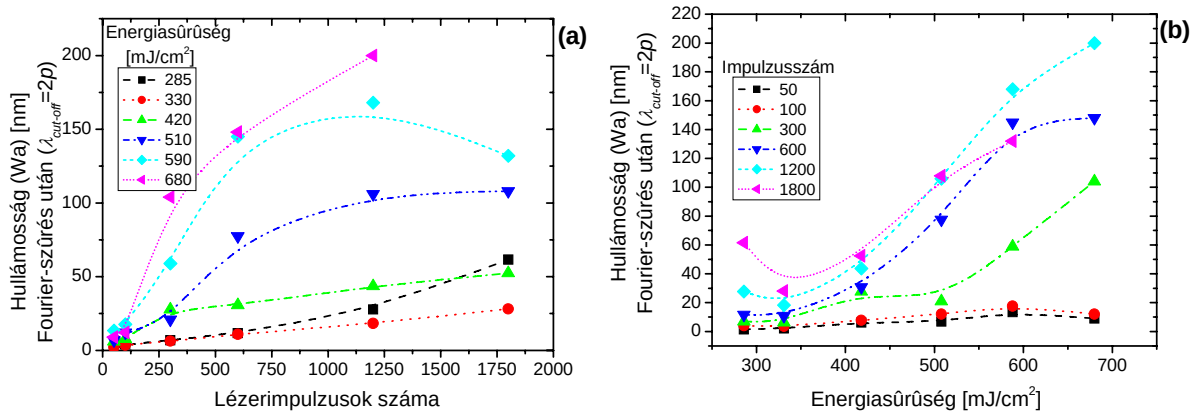
Az 54. ábráról megállapítható, hogy a bal felső sarok közelében lévő (kis energiasűrűséggel és kevés impulzussal készült) rácsok viszonylag jó minőségűek. A jobb felső sarkot a bal alsóval összekötő átló mentén elhelyezkedő rácsok meglehetősen hullámosak, míg a jobb alsó sarokban (azaz nagy energiasűrűség és impulzusszám esetén) rossz minőségű, olvadásra utaló morfológiával rendelkező rácsok láthatók.

Ezeknek a kvalitatív tapasztalatoknak az eredményei természetesen számszerűsíthetők, azaz grafikonon is ábrázolható a legfontosabb rácsparaméterek energiasűrűségtől és az impulzusszámtól való függése. Az egyik legfontosabb paraméter, a modulációs mélység, ami a rács maximumának és minimumának megfelelő szint közötti magasságkülönbséget jelenti. Amint az AFM-es képeken látható, a bal felső saroktól távolodva (növekvő energiasűrűség és impulzusszám esetén) a rács ugyan látszik, de hullámos felületen található. A hullámosság definíciója megegyezik az érdesség (2) egyenletben közölt definíciójával [185], de míg az érdesség alatt inkább a magas térfrekvenciájú egyenetlenségeket értjük, addig a hullámosság (waviness – jele: Wa) általában a kis térfrekvenciájú egyenetlenségek jellemzésére használatos. Esetükben az AFM-es képek Wa paraméterének közvetlen kiszámítása tartalmazná a rács szabályos struktúrája miatti eltéréseket is, ami nem jellemezné jól a rács hordozó felületének megfigyelhető hullámosságát. Ezért a kiértékelésnél „zavaró” rácsot az AFM-es kép Fourier-szűrésével távolítottam el: a kétszeres rácsperiódusnak megfelelő frekvenciánál nagyobb frekvenciákat eltávolítottam a képről, majd egy kiértékelő szoftver (SPIP™ 4.5.3) segítségével meghatároztam a megmaradt rács nélküli felület hullámosságát. A vizsgált második paraméter tehát a rács alapfelületének hullámossága volt. Azonban a rács minőségét nem lehet önmagában sem a modulációs mélységgel, sem pedig a hullámossággal jellemezni (hiszen egy kis hullámosságú, ugyanakkor kis modulációs mélységű rács nem egyértelműen jobb minőségű, mint egy nagyobb hullámosságú, nagyobb modulációs mélységgel rendelkező rács). Inkább az a fontos, hogy a modulációs mélység mekkora a hullámossághoz képest (minél nagyobb, annál jobb). Ezért bevezettem a modulációs mélység és a hullámosság hányadosával definiált minőségre jellemző tényezőt, mint harmadik rácsparamétert. E három jellemző mennyiséget ábrázoltam az energiasűrűség és a lézerimpulzusok számának függvényében (55-57. ábrák). Ezeken, és az ebben a fejezetben található összes grafikonon a mérési pontokat csak a könnyebb vizuális követhetőség miatt kötöttem össze görbékkel, azok nem hordoznak fizikai tartalmat. Az 55.a ábrán jól látszik, hogy a modulációs mélység maximális értéke kb. 200 nm, mely 50-300 impulzussal állítható elő. Ha túl sok impulzussal sugároztam be a felszínt, a modulációs mélység a maximumhoz képest lecsökkent. Az energiasűrűségtől való függésből sajnos már ennyire egyértelmű következtetés nem vonható le (55.b).



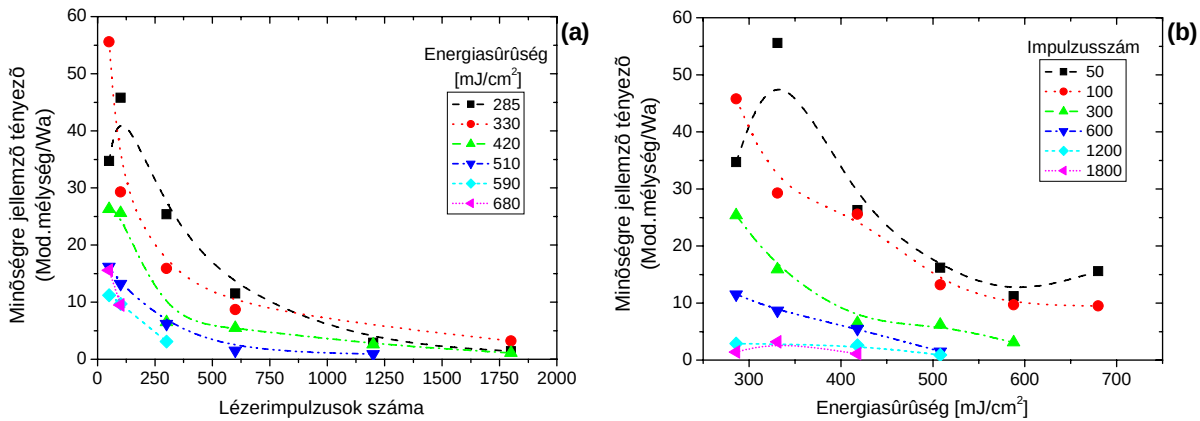
55. ábra Az 550 nm-es periódusú rácsok modulációs mélységének függése a lézerimpulzusok számától és a lézer energiasűrűségétől

A rács hullámosságára kapott eredmények megfeleltek az AFM-es képek vizuális megfigyelésének alapján tapasztaltaknak (56. ábra): alacsony impulzusszám és energiasűrűség esetén a hullámosság kicsi, de bármelyik készítési paramétert (impulzusok száma vagy energiasűrűség) növelve, a hullámosság is növekszik. Érdekes, hogy nem a legkisebb energiasűrűség esetén minimális a hullámosság, hanem a küszöbtől kicsit távolabb (hasonlít az energiasűrűség-érdesség grafikonra, bár az okok valószínűleg különbözőek).



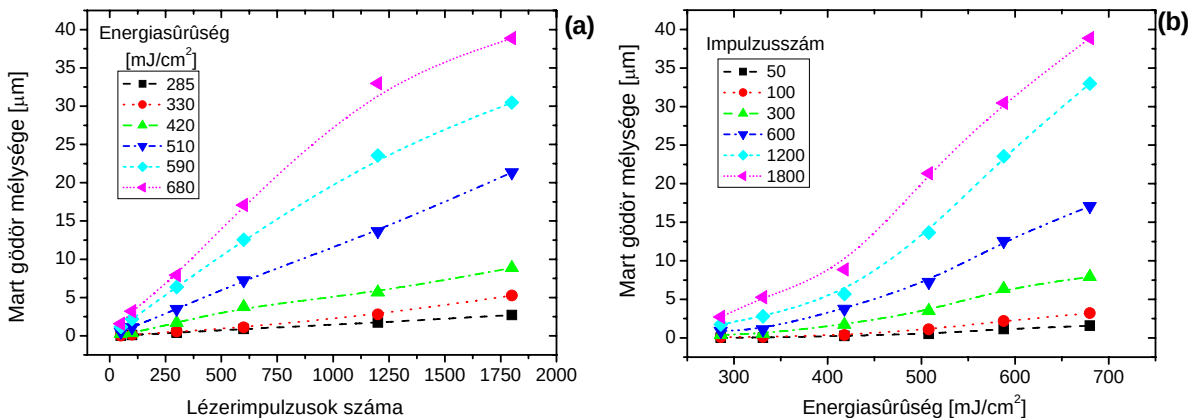
56. ábra Az 550 nm-es periódusú rácsok hullámosságának függése a lézerimpulzusok számától és a lézer energiasűrűségétől

Az előző két paraméter hányadosaként származtatott, minőségre jellemző tényező szintén az atomi erő mikroszkópos képeken látottakat támasztja alá: a legszebb rácsok alacsony energiasűrűségű nyalábbal és viszonylag kevés (50-100 db) impulzussal készíthetők (57. ábra).



57. ábra Az 550 nm-es periódusú rácsok minőségre jellemző tényezőjének függése a lézerimpulzusok számától és a lézer energiasűrűségétől

Az atomi erő mikroszkóp által szolgáltatott képek azonban nem adtak teljes körű információt a rácsokról: nem derül ki róluk, hogy a rács legmagasabb pontjai vajon egybeesnek-e az eredeti felszínnel, vagy mélyebben fekszenek. Ezért a profilométerrel végrehajtott mérés után a két változó megmunkálási paraméter függvényében ábrázoltam a gödörmélységet (58. ábra). A profilométer tűjének görbületi sugara $2,5 \mu\text{m}$, ami a rácsperiódusnál jóval nagyobb, emiatt a tű csak a rácsvonalak maximumait tapogatja le, azaz a mért gödörmélységek a rácsvonalak maximumainak megmunkálatlan felszínéhez viszonyított mélységét jelentik.



58. ábra Az 550 nm-es periódusú rácsok esetén a mart gödör mélységének függése a lézerimpulzusok számától és a lézer energiasűrűségétől

Megállapítható, hogy a legkisebb energiasűrűségű nyalábbal és a legkevesebb impulzussal lehet olyan rácsot létrehozni, melyek maximumai közelítőleg egybeesnek az eredeti kvarcfelszín síkjával (az itt mért mélységek 20-40 nm körüliek), azaz ezekben az esetekben csak az interferenciamintázat maximumaiban történik anyageltávolítás. A nagyobb impulzusszámnál és energiasűrűségnél megfigyelhető, akár $40 \mu\text{m}$ mély mart gödrök azt is mutatják, hogy nem csak a $\sin^2 x$ -es intenzitáseloszlású interferenciamintázat maximumhelyeiben megy végbe anyageltávolítás, hanem a minimumaiban is. Ez azt jelenti, hogy vagy az csíkrendszer láthatósága nem volt optimális, vagy a maximumhelyeken elforró réteg magával ragadja a minimumhelyeken lévő felforrósított kvarcot is, vagy az intenzitásminimumok helyén is felforr az ömlesztett kvarc a laterálisan is terjedő hőnek köszönhetően.

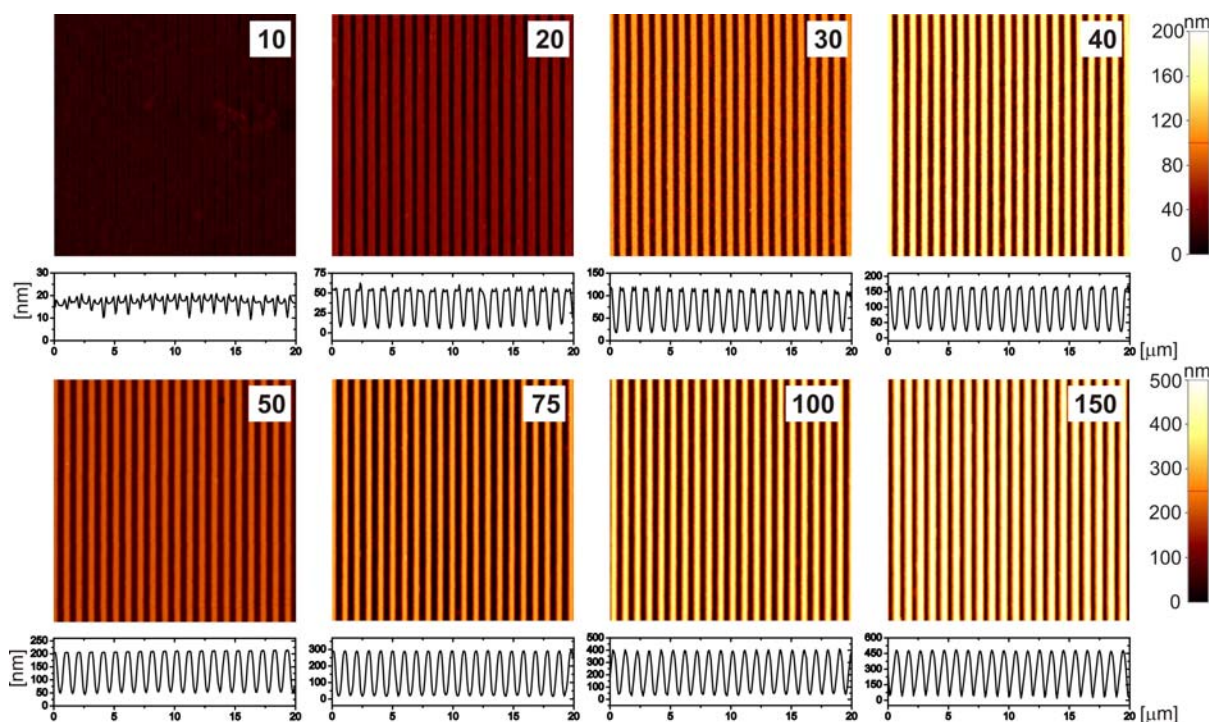
Az 54. ábra jobb felső sarkot a bal alsóval összekötő átlójának mentén lévő esetekben megfigyelt hullámos felszín oka valószínűleg az, hogy a két hullámhosszon végrehajtott

térszűrés ellenére a lézernyaláb inhomogén marad. Ennek oka, hogy a megmunkálás közben mindkét tülyuk károsodik, növekszik átmérője, ami azt eredményezi, hogy csak a nagy térfrekvenciájú zajt képesek eltávolítani a nyalábból, a hullámosságot okozó alacsonyabb frekvenciák átjutnak a nagy energiájú nyaláb által kiszélesített lyukon, ezért a nagyobb átlagos intenzitású helyeken megmunkált gödör mélyebb lesz.

Az 54. ábra jobb alsó sarkában (nagy impulzusszámú és energiasűrűségű esetekben) megfigyelhető roncsolódott rácsmintázat a következőképpen magyarázható: egyrészt nagy energiasűrűség esetén vastagabb lesz az olvadt réteg, ami miatt a rácsstruktúra „összefolyik”, másrészt a 100 ms-onként egymást követő impulzusok feltehetően lassan, impulzusról impulzusra emelik a folyadék és kvarc átlaghőmérsékletét, ami szintén vastagabb olvadt kvarcraetet eredményez, ami a rácsvonalak „összefolyását”, roncsolódását okozza.

Az 550 nm-es periódusú rács vizsgálatát követően a beesési szög növelésével újabb és újabb elrendezések építésével egyre kisebb periódusú rácsokat készítettem, hogy megismerjem a technika határait. Azonban mielőtt ezek eredményeit bemutatnám, egy későbbi, de tematikailag az előző részhez jobban illeszkedő vizsgálatot ismertetek.

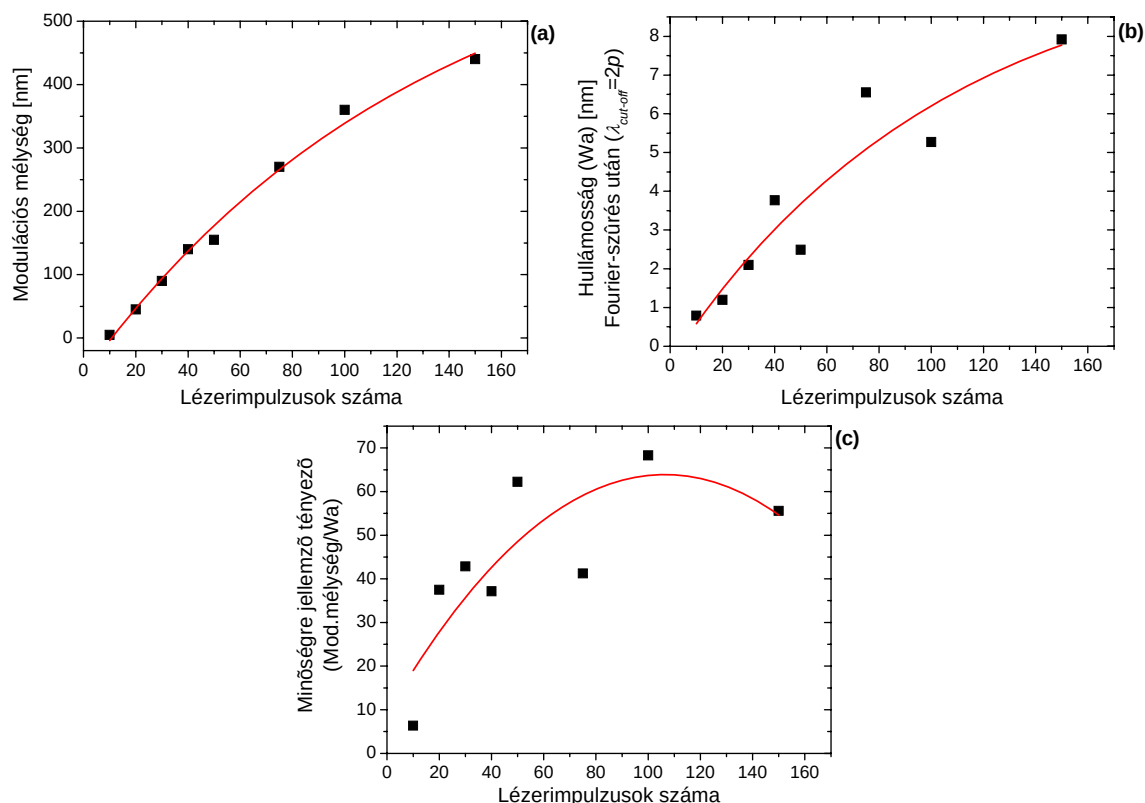
Közel 1 μm -es periódusú rács esetén, kizárólag az előzőek alapján az optimálisnak talált energiasűrűség (310-415 mJ/cm^2) és impulzusszám (10-150 impulzus) tartományban dolgozva megvizsgáltam, hogy hogyan változnak a legfontosabb rácsparaméterek a besugárzó impulzusok számának növelésével [T7]. A minőség szempontjából fontos volt, hogy a rácsok az eredeti ömlesztett kvarc felszínén legyenek, ne egy mart gödör alján. A nyalábok beesési szögét $7,72^\circ$ -ra beállítva 990 nm periódusú rácsot készítettem. A 330 mJ/cm^2 -es energiasűrűséggel, különböző számú impulzussal készített rácsok atomi erő mikroszkópos képei és keresztmetszetei láthatók az 59. ábrán (a képek magasságskálái soronként azonosak és a sor végén láthatók). A legfeljebb 50 impulzussal készült rácsokon megfigyelhető az eredeti, sík kvarcfelszín, azaz csak az intenzitásmaximumok közelében éri el az energiasűrűség a megmunkálási küszöböt. A lézerimpulzusok számának növelésével az eredetileg keskeny árkok szélesednek, majd 50 impulzus felett már közel $\sin^2 x$ alakú intenzitásprofil alakul ki, azaz a teljes felület maródik.



59. ábra A 990 nm periódusú rácsok kialakulása;

Jobb felső sarokban a lézerimpulzusok száma van feltüntetve; a „z” skála soronként azonos

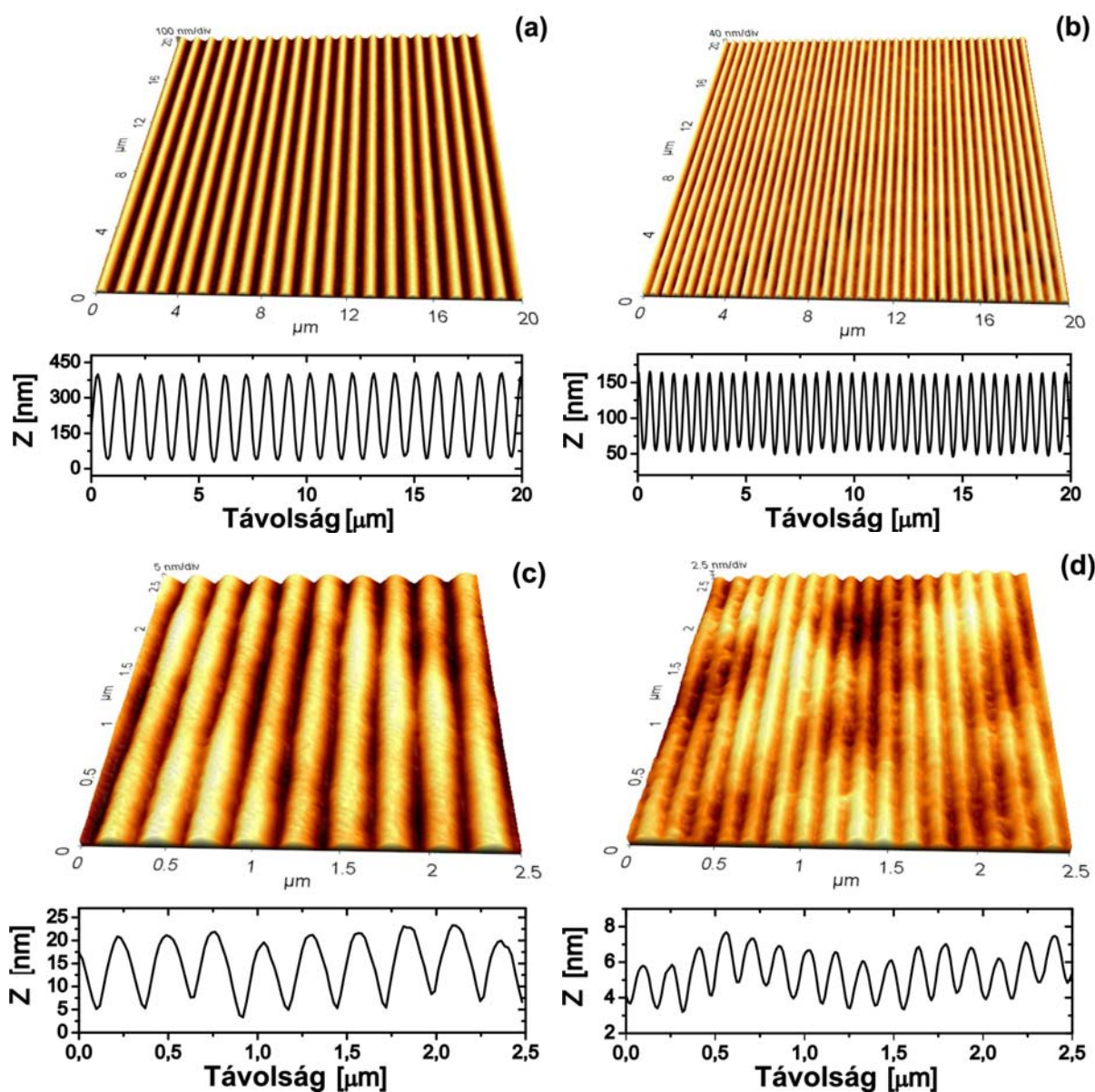
A rácsparaméterek impulzusszámtól való függését ábrázoltam a 60.a-c. ábrákon. A modulációs mélység maximuma 440 nm volt. A vizsgált paramétertartományban a hullámosság természetesen mérhető, azonban már nem látható vizuálisan (összehasonlításképpen az eredeti kvarcfelszín hullámosságát/érdességét 0,5 nm-nek mértem). A minőségre jellemző tényező 100 impulzussal történő besugárzás esetén maximális, azaz optimális minőségre törekedve nem érdemes ennél több impulzussal rácsot készíteni.



60. ábra A legfontosabb rácsparaméterek fejlődése 990 nm-es periódus esetén:
(a) modulációs mélység; (b) hullámosság; (c) minőségre jellemző tényező

Az eddigi mérések legfontosabb tapasztalatait felhasználtam a kisebb periódusú rácsok készítéséhez, miszerint legfeljebb 100 db, maximum a küszöbenergiasűrűség (285 mJ/cm^2) 1,7-1,8-szorosának megfelelő energiasűrűséggel rendelkező impulzusokkal lehet a legjobb minőségű rácsot készíteni.

A beesési szög 30 és 60°-ra való növelésével 266 és 154 nm-es periódusú rácsokat készítettem [T5]. A 60°-os beesési szög beállításához az 53. ábrán látható elrendezést átépítettem azért, hogy a dielektrikumtükrökön mérhető beesési szögek az ideális 45°-hoz minél közelebb legyenek (a jobb oldali, közvetlenül a minta előtt található tükröt a bal oldalra helyeztem át, majd a minta előtti tükröppárral beállítottam a beesési szöget). A 30 és 60°-os beesési szög esetében is keletkezett rács, de a modulációs mélységük drasztikusan lecsökkent az előzőekhez képest (266 nm-es periódus esetén a modulációs mélység 20 nm, míg 154 nm-es periódusnál már csak 3 nm). Összehasonlításképpen az eddig előállított legjobb minőségű rácsokról készített AFM-es képek és a keresztmetszetük látható a 61. a-d. ábrákon, míg a hozzájuk tartozó 8. táblázat a rácsok paramétereit tartalmazza.



61. ábra A legjobb minőségű, különböző periódusú ömlesztett kvarc rácsok
A készítési és minőségre jellemző paraméterek a 8. táblázatban vannak feltüntetve

Ábra	Készítési paraméterek			Rácsparaméterek				
	Beesési szög [°]	Energiasűrűség [mJ/cm ²]	Impulzusok száma	Periódus [nm]	Vonalsűrűség [vonat/mm]	Modulációs mélység [nm]	Wa [nm] ($\lambda_{\text{cutoff}}=2p$)	Minőségre jell. tényező (Mod.m./Wa)
a	7,72	330	100	990	1010	360	5,27	68,31
b	14	330	50	550	1818	120	2.5	48.0
c	30	525	50	266	3759	20	1.87	10.7
d	60	500	50	154	6494	3	1.03	2.9

8. táblázat A legjobb minőségű, 61. ábrán látható, különböző periódusú ömlesztett kvarc rácsok készítési és minőségre jellemző paramétereinek összefoglalása

A minőségromlás szemmel látható: a modulációs mélység lecsökkent, a hullámosság viszont növekedett a periódus csökkentésével. Megvizsgáltam, hogy a minőségromlás hátterében

vajon állhat-e az interferenciamintázat láthatóságának csökkenése a besugárzott felület mentén (pontosabban a beesési sík és a minta felülete által meghatározott metszésvonal mentén): minél nagyobb beesési szöget használtam, annál jelentősebbé vált a besugárzott terület két szélén interferáló nyalábrészek közötti optikai úthosszkülönbség. Azonban még a 60° -os beesési szög és kb. 1 mm-es nyalábátmérő esetén is kb. 1 mm-es az úthosszkülönbség, ami egy nagyságrenddel kisebb a koherenciahossznál, azaz nem változik meg jelentősen a láthatóság, még a nyalábok szélénél sem. Ezt támasztja alá az is, hogy a megmunkált folt közepéről (ahol az úthosszkülönbség közel nulla) és a széleiről (ahol a kidöntésből eredő úthosszkülönbség maximális) készített AFM-es képeken ugyanakkora modulációs mélység mérhető, azaz a láthatósággal szoros kapcsolatban lévő modulációs mélység a megmunkált felület különböző pontjain azonos.

Megpróbálkoztam a 266 és 154 nm-es rácsperiódusoknál is a készítési paraméterek függvényében ábrázolni a három rácsparamétert, de tapasztalataim azt mutatták, hogy a periódus csökkentésével drasztikusan szűkült az optimális rácskészítési paraméterek tartománya, ezért nem lehetett az előzőekben egy adott periódusnál bemutatott grafikonokhoz hasonlót (55-57. és 60. ábrák) készíteni. A kísérleteim alapján az is megállapítható, hogy a 266 és 154 nm-es periódusú rács esetén a korábbi esetekben optimális energiasűrűség $\sim 330 \text{ mJ/cm}^2$ -ről $\sim 510 \text{ mJ/cm}^2$ -re növekedett, aminek pontos oka nem ismert.

5.6.4 A korlátok elérése: immerziós elrendezés

Az előző kísérletek alapján látható, hogy akár 154 nm-es periódusú rács is létrehozható ömlesztett kvarc felszínébe. A kérdés, hogy vajon mekkora a technika feloldási határa, továbbra is nyitva maradt.

A feloldást alapvetően két tényező korlátozza: az egyik a nyilvánvaló optikai korlát, a másik pedig (mint arra már korábban is utaltam) a hődiffúzió.

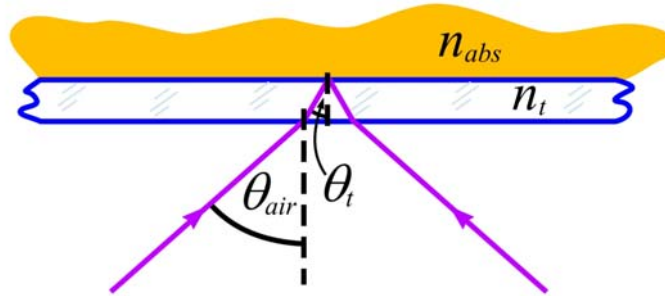
Ha a lézerpulzus időtartama alatt a maximális intenzitású helyről számottevő hő képes a minimumhelyekre áramolni hődiffúzióval, és nem alakul ki szignifikánsan különböző hőmérséklet a minimum és maximumhelyeken, akkor a besugárzott felület közel egyszerre kezd forni, ami azt eredményezi, hogy az intenzitásmaximumoknál a forrás miatt tapasztalható anyageltávolítás a minimumhelyeken is végbemehet.

A felületre merőleges irányú hőterjedést az (5) egyenletben definiált hődiffúziós hosszzal jellemezhetjük (amely azt a felületre merőleges távolságot jelenti, amelynél a hőmérséklet a maximális értékék $1/e$ -ad részére csökken a lézerpulzus időtartama alatt [195]). Az ömlesztett kvarcra ilyen módon számított hődiffúziós hossz 167 nm, míg a telített naftalin/metil-metakrilát oldatra 47 nm (a számításhoz az 1. és 3. táblázatok releváns adatait és a lézer 8 ns-os impulzusidejét használtam). Azonban rácskészítés esetén a laterális hőterjedést kellene pontosan ismerni a mélységi hőterjedés helyett. Emiatt a hődiffúziós hossz (5) szerinti definíciójából kapott értékek legfeljebb csak tájékoztató adatoknak tekinthetők, hiszen e definíció megalkotásakor számos közelítést tettek a szerzők, azonban egy olyan többkomponensű rendszerben, mint a LIBWE, ezek a közelítések nem feltétlenül helytállóak. Így a pontos hődiffúziós hosszt és a hődiffúzió modulációs mélységre (és egyáltalán a rácsok létrejöttére) gyakorolt hatását csak numerikus számításokkal, a 2 dimenziós hővezetési egyenlet megoldásával lehetne pontosabban meghatározni. Ez pedig a feladat bonyolultsága miatt rendkívül nehéz és időigényes lenne. Mindenesetre valószínű, hogy a hődiffúzió miatt csökken le drasztikusan a 154 nm periódusú rács modulációs mélysége, amire az is utal (a megfelelő kiegészítésekkel), hogy az (5) egyenlet alapján meghatározott hődiffúziós hosszak 154 nm-es rácsperiódus nagyságrendjébe esnek [T7].

Az optikai feloldási határ megállapításához először az erősítés feltételéből származó (17) összefüggést kifejtettem a 62. ábra jelöléseivel (A TWIN-LIBWE esetén a sugármenetek a 62. ábrán láthatók.):

$$p = \frac{\lambda_t}{2 \sin \theta_t} = \frac{\lambda_{air}}{2 n_t \sin \theta_t} = \frac{\lambda_{air}}{2 \sin \theta_{air}}, \quad (18)$$

ahol a λ_t ill. λ_{air} a lézer hullámhosszát jelöli az átlátszó anyagban, ill. levegőben, θ_t és θ_{air} pedig az ábrán berajzolt beesési szögeket mutatja.



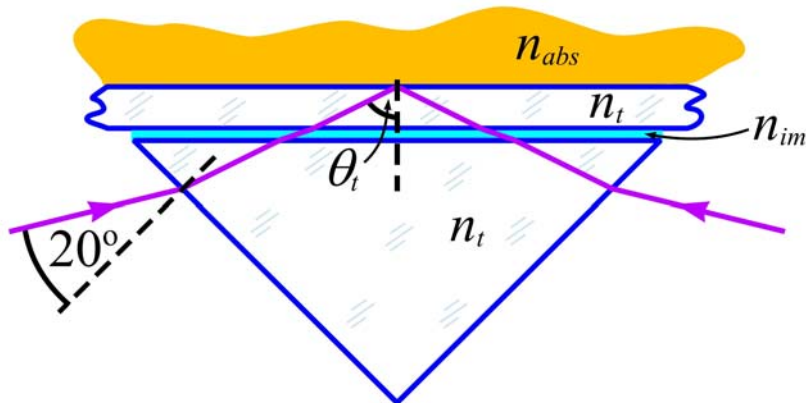
62. ábra Sugármenetek TWIN-LIBWE esetén

A (18) egyenlet rendezése során kihasználtam, hogy a Snellius-Descartes törvény szerint $\lambda_t = \lambda_{air}/n_t$, valamint hogy $n_t \sin \theta_t = \sin \theta_{air}$.

A 62. ábrán látható geometriában három tényező korlátozza a periódus csökkentését. Az első, hogy a beesési szög az ábrán mutatott geometria mellett legfeljebb 90° lehet, ami 133 nm-es minimális rácspériódust eredményezne (ebben az esetben $\theta_t^{max} = 41,8^\circ$). A második, hogy nagy, a minimális periódus eléréséhez szükséges közel 90° -os beesési szög esetén a reflexiós veszteségek a Fresnel formulákból következően nagyon megnőnek, ami azt jelenti, hogy a lézerintenzitás nagyon lecsökken a folyadék-céltárgy felületen. Mint korábban írtam, a térszűrők miatt a maximális energiasűrűség korlátozott volt, ami nem tette lehetővé a veszteségek kompenzációját a lézerenergia növelésével. A harmadik korlátozó tényező pedig az oldat-ömlesztett kvarc felületről történő teljes visszaverődés. Természetesen ha sikerülne találni olyan abszorbens folyadékot, amelynek a törésmutatója a lézer hullámhosszán legalább akkora mint a céltárgyé, akkor a teljes visszaverődés nem korlátozza az elérhető legkisebb periódust. A teljes visszaverődés határszöge a törésmutatók ismeretében kiszámítható a Snellius-Descartes törvényből: $n_t \sin \theta_{t,abs}^{total} = n_{abs}$, ahol az oldat törésmutatója 266 nm-en: $n_{abs} = 1,28$, míg az ömlesztett kvarcé: $n_t = 1,50$; ezekkel megkapható $\theta_{t,abs}^{total} = 58,58^\circ$, amely 103,9 nm-es rácspériódust eredményezne, ha a teljes visszaverődés határszögének megfelelő θ_t szöget elő lehetne állítani. Elképzelhető, hogy a teljes visszaverődés során az oldatba belépő evaneszcens hullámokkal is megvalósítható a megmunkálás, de a ritkább közegbe belépő energia kicsi, ezért a lézerenergiát jelentősen növelni kellene ahhoz, hogy az oldatba belépő energia számottevő hőmérsékletváltozást okozzon abban. Azonban mint korábban írtam, a rendszernek a térszűrő miatt nincs energiatartaléka (és emellett a dielektrikum tükrök roncsolási küszöbe sem teszi lehetővé jelentősen nagyobb energiasűrűségű nyalábok használatát), ezért ilyen irányú kísérleteket nem végeztem.

A teljes visszaverődés határszögét ($\theta_t = 58,58^\circ$) biztosító becsatolás ilyen geometria mellett nem megvalósítható, ezért becsatolóelemként egy ömlesztett kvarcból készült derékszögű prizmat használtam (63. ábra). Ezzel már elő lehetett állítani a minimális periódushoz szükséges $58,58^\circ$ -os beesési szöget a céltárgy-folyadék határfelületen, és a

reflexiós veszteségek is lecsökkentek. A prizmat desztillált vízzel mint immerziós folyadékkal illesztettem a céltárgyhoz. A víz törésmutatója nagyobb ($n_{im}=1,37$ [197]), mint a fényelnyelő folyadéké, ezért a prizma-desztillált víz határfelületen nagyobb a teljes visszaverődés határszöge, mint a céltárgy-abszorbens határfelületen, azaz a víz nem korlátozza a minimális rácsperiódus elérését.



63. ábra Sugármenetek immerziós TWIN-LIBWE esetén

Az előzőeket összegezve tehát egy immerziós folyadékkal illesztett prizma alkalmazása esetén a nyaláb nagyobb beesési szöggel is becsatolható, és emiatt a rácsperiódust kizárólag a nyaláb teljes visszaverődése korlátozza a céltárgy-abszorbens határfelületen. A teljes visszaverődés határszögét meghatározó $n_t \sin \theta_{t,abs}^{total} = n_{abs}$ összefüggést a (18)-as egyenlet megfelelő részébe helyettesítve azt kaptam, hogy esetemben (vagyis ha az immerziós folyadék törésmutatójára igaz, hogy $n_{im} \geq n_{abs}$) a becsatolóprizma használatával a minimális periódus (p_{min}) kizárólag a lézer hullámhosszától és a folyadék törésmutatójától függ és független a céltárgy törésmutatójától:

$$p_{min} = \frac{\lambda_{air}}{2n_{abs}}. \quad (19)$$

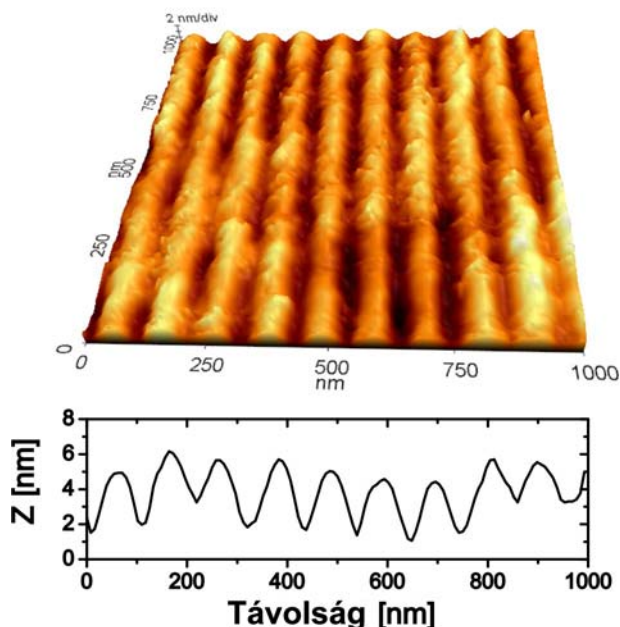
Elméletileg ideális becsatolás esetén (azaz ha az immerziós illesztésről nem történik teljes visszaverődés, vagyis $n_{im} \geq n_t$), ha fennáll az általában nehezen teljesíthető $n_{abs} \geq n_t$ feltétel, azaz nincs teljes visszaverődés az abszorbens-céltárgy felületen, akkor a minimális rácsperiódust a céltárgy törésmutatója határozza meg. Vagyis általánosan megfogalmazva: ideális becsatolás esetén az abszorbens folyadék és a céltárgy törésmutatója közül az határozza meg az elérhető legkisebb periódust (az szerepel a (19) egyenletben), amelyik a kettő közül kisebb.

Valójában a kísérlet elvégzés előtt nem volt lehetőségem az előző számolást elvégezni, mert abból hiányzott a legfontosabb paraméter, az abszorbensként használt oldat törésmutatója 266 nm-en. Ezért az első kísérletek során beállítottam egy, a 63. ábrán 20°-al jelölt beesési szögnél nagyobbat, majd a prizma és a céltárgy együttes mozgásával (úgy, hogy közben a két karban haladó nyalábok úthosszkülönbsége ne változzon) megkerestem azt a pozíciót, aminél már nem lép fel teljes visszaverődés, azaz beindul a megmunkálás. Az oldat törésmutatóját a beesési szögek megmérése után számítottam ki.

Az immerziós rácskészítési kísérlet bonyolultságát mutatja, hogy míg az előző fejezetben (5.6.3) bemutatott elrendezésekkel első próbálkozásra sikerült rácsot készíteni, addig ezzel az immerziós technikával csak a harmadik kísérlet volt eredményes. Az

immerziós folyadékként használt desztillált víz és az összeillesztett felületek tisztasága kritikus volt, hiszen a prizma és a céltárgy közé a vízbe került szennyező (leggyakrabban porszemcse) fényelnyelése miatt azonnal roncsolódott a prizma felülete. Ekkor természetesen a további kísérletekben a roncsolt felületet el kellett kerülni, ami ha a prizma derékszögű élével párhuzamos eltolással nem volt megoldható, akkor az elrendezés újbóli beállítását tette szükségessé, ami nagyban lelassította, megnehezítette az eredményes munkát.

Az ilyen módon továbbfejlesztett elrendezéssel elkészített 104 nm-es periódusú rács atomi erő mikroszkópos képe és egy keresztmetszeti profilja látható a 64. ábrán [T6, T7]. A rács modulációs mélysége meglehetősen kicsi, 5 nm volt. Az AFM-es kép alapján a rács hullámossága 2,75 nm, míg a minőségre jellemző tényező 1,82 volt. A besugárzott felületen nem mindenhol figyelhető meg az AFM-es képen bemutatott jó minőségű mintázat, mert az olvadás nyomai eltorzítják a megmunkált felszínt (hasonlóan az 54. ábra jobb alsó sarkában megfigyelt mintázatokhoz), ami azt jelzi, hogy a hődiffúzió korlátozza a rácskészítést, mint azt korábban leírtam.

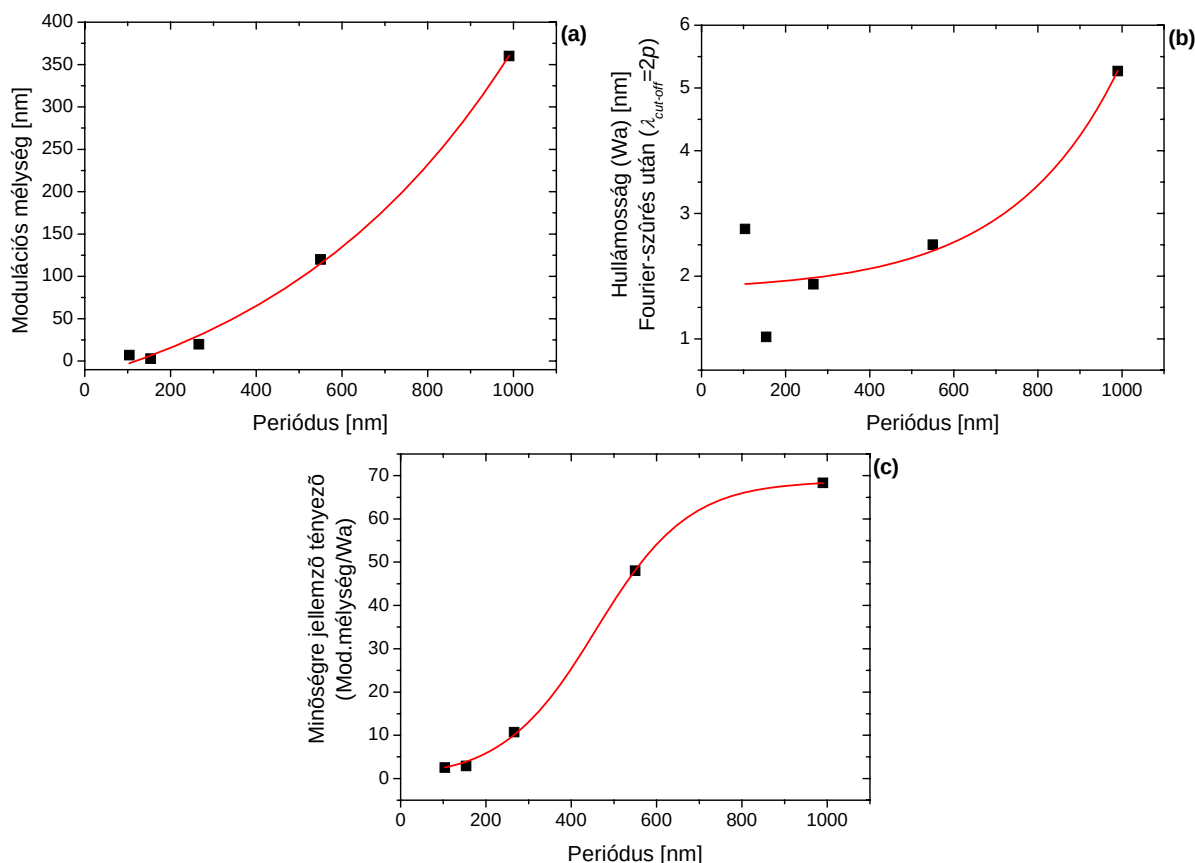


64. ábra A LIBWE feloldási határát jelentő 104 nm periódusú kvarcraácsról készített AFM-es kép; a rács paraméterei: $F=310 \text{ mJ/cm}^2$; 20 impulzus $p=104 \text{ nm}$; vonalsűrűség: 9615 vonal/mm; $W_a=2,75 \text{ nm}$; Minőségre jellemző tényező: 1,82

Az immerziós két-nyaláb interferenciás lézeres hátoldali folyadékos maratással ömlesztett kvarc felszínébe általam készített rács tudomásom szerint jelenleg a legkisebb periódusú lézeres technikával készített kvarcraács. A méret könnyebb összehasonlíthatósága érdekében érdemes megemlíteni, hogy ez a periódus alig nagyobb a 193 nm-es ArF lézert használó, napjaink egyik csúcstechnológiáját jelentő fotolitográfias eljárással előállított elektronikai áramkörök (számítógép-processzorok, memóriák) 45 nm-es vonalszélességének megfelelő 90 nm-es periódusnál.

5.6.5 Összefoglalás

Az előzőekben bebizonyítottam, hogy a LIBWE technika alkalmas szubmikrométeres laterális feloldású struktúrák készítésére. A lézeres hátoldali folyadékos maratás és a két-nyaláb interferencia módszereinek egyesítésével különböző periódusú rácsokat készítettem ömlesztett kvarc felszínébe. Az elkészített legszebb rácsok fontosabb paramétereit ábrázoltam a rácsperiódus függvényében (65. ábra) [T7].



65. ábra A legjobb minőségű rácsokat jellemző paraméterek függése a periódustól:

(a) modulációs mélység; (b) hullámosság; (c) minőségre jellemző tényező

oldat: naftalin/metil-metakrilát $c=1,71 \text{ mol/dm}^3$; lézer: Nd:YAG 4. felharmonikus $\lambda=266 \text{ nm}$

Az ábrákról a technika határai is leolvashatók: a rácsperiódus csökkentésével a rácsok modulációs mélysége jelentősen csökken. Ez a tendencia figyelhető meg a hullámosságra vonatkozóan is, és az AFM-es képek tanulmányozása közben kialakuló, a vizuális benyomásokat is leíró, a minőségre jellemző tényező esetén is.

Ellenőriztem, hogy az 550 nm periódusú rács vajon képes-e transzmissziós rácsként viselkedni, azaz látszanak-e a diffraktált rendek. A Nd:YAG lézer 4. felharmonikusát beejtve a rácsra mind az első, mind a másodrendű transzmittált (és nagyon halvány reflektált) maximumok megfigyelhetők voltak (a másodrend intenzitása nagyon kicsi volt). A rácsok diffrakciós hatásfokait még nem mértem meg, de terveim között szerepel.

Kutatásaim első felében megvizsgáltam, hogy a TWIN-LIBWE technikával készített rácsokat jellemző paraméterek hogyan függenek a lézer energiasűrűségétől és a lézerimpulzusok számától. Meghatároztam az optimális rácskészítési paramétereket az 550 ill.

990 nm-es periódusú rácsok esetén: mindkét esetben kb. 15%-al a küszöb fölötti energiasűrűséggel (330 mJ/cm^2) és kb. 50-100 lézerimpulzussal lehet a legjobb minőségű kvarcrácsot készíteni. További vizsgálataimban a beesési szög növelésével 266 ill. 154 nm periódusú rácsokat készítettem az előző tapasztalatok felhasználásával. Megállapítottam, hogy a periódus csökkentése esetén a rácskészítési paraméterek erősen beszűkülnek: jóval kisebb impulzusszám és energiasűrűség tartományban eredményeznek megfigyelhető rácsot.

Bebizonyítottam, hogy a LIBWE technikával akár 100 nm körüli laterális feloldás is elérhető: immerziós elrendezésben sikerült 104 nm periódusú kvarcrácsot készítenem, ami tudomásom szerint jelenleg a legkisebb periódusú, lézeres technikával készített kvarcrács. Megmutattam, hogy az általam használt anyagokkal és eszközökkel elérhető minimális felbontást az optikai korlátok mellett erősen limitálja a hődiffúzió.

6 MEGMUNKÁLÁSI TECHNIKÁK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

A tudományos előzmények és a kutatási eredményeim alapján készített 9. táblázat áttekintése után megállapítható, hogy az **UV-ben átlátszó anyagok szubmikrométeres megmunkálására** a legjobb feloldást és minőséget az ion- és plazmamaratási technikák biztosítják. Ennek hátránya viszont, hogy a kiváló felbontáshoz elengedhetetlen a drága, komplikált és lassú elektronnyalábos litográfia alkalmazása, másrészt hogy maga az anyageltávolítás is bonyolult, drága berendezéssel történik, valamint hogy ezzel a technikával egy megmunkálási ciklusban csak bináris struktúra hozható létre.

Az iparban is alkalmazott porfűvás és hidrogénfluoridos maratás termelékenysége ugyan magas, de az eljárások laterális felbontása messze elmarad a szubmikrométeres felbontástól, valamint a megmunkált felületek minősége sem éri el az optikai elemekkel szemben támasztott követelmények szintjét.

A közvetlen lézeres megmunkálás csak a VUV, a nagy intenzitású (látható) és a lágy-röntgen lézer esetén nyújt elfogadható minőséget és feloldást, de e rendszerek üzemeltetése és a velük való munka szintén bonyolult, körülményes, ami gátolja ipari alkalmazásukat. A velük megmunkálható terület viszonylag kicsi, ami megerősíti azt, hogy ezek a lézerek inkább a kutatásban felmerülő speciális feladatok megoldására alkalmasak.

A közvetett eljárásokról általánosságban elmondható, hogy bizonyos lézerparaméterek esetén megfelelően sima megmunkált felületet lehet velük létrehozni, valamint az alacsony küszöbenergiásűrűségüknek köszönhetően a közvetlen eljárásokénál nagyobb az indirekt módszerekkel megmunkálható felület. Valószínűleg mindegyik eljárásban szennyeződik a mart terület (LESAL esetén nem vizsgálták, de mert a LIBWE-hez hasonló a mechanizmus, ezért jogosan feltételezhető), így ez a szempont egyik indirekt eljárást sem emeli ki a többi közül. Felbontását tekintve a LIPAA és a LIBDE elmarad a LIBWE-től (és vélhetően a LESAL-tól), ami valószínűleg a LIPAA és LIBDE eljárásokban kulcsszerepet játszó fémek nagy hővezetőképességének köszönhető. A LIPAA és LIBDE esélyeit az is rontja, hogy az alapelrendezésben mindkét technikánál korlátozott az eltávolított réteg vastagsága (bizonyos „trükkökkel” ez javítható).

Vagyis az eddigiek alapján a LIBWE és a LESAL tűnik versenyképesnek az indirekt lézeres eljárások közül. A LESAL estén az akár egészségre káros oldatok felforrósítása tovább rontja az ipari alkalmazási lehetőségeket annak ellenére is, hogy ez a módszer szolgáltatja a legsimább felszínt az indirekt eljárások közül, és a mélységi feloldása is ennek a legjobb. Vagyis a LIBWE egyszerűbben megvalósítható, kevésbé veszélyes, ugyanakkor a minősége nem számottevően rosszabb LESAL-énál, vagyis az indirekt technikák közül vélhetően a LIBWE-nek van a legnagyobb esélye az ipari felhasználásra.

Összefoglalva tehát az ion- és plazmamaratási technikákkal szemben a LIBWE jóval olcsóbb, egyszerűbb, gyorsabb eljárás az UV-ben átlátszó anyagok szubmikrométeres felbontású megmunkálására (pl. mikrooptikai elemek készítésére). Ahol nincs szükség extrém nagy felbontásra, és nem okoz gondot a módosult réteg jelenléte (esetleg van lehetőség az eltávolítására), ott a LIBWE jó alternatíva lehet. A plazmamaratással ellentétben a LIBWE-vel nem csak bináris mintázatok alakíthatók ki, hanem a leképezett maszkok cséréjével akár bonyolultabb háromdimenziós felületi struktúrák is elkészíthetők.

	Technika	Laterális felbontás	Mélységi felbontás	Felület minősége	Sebesség	Kiszóbb (lézeres esetben)	Megmunkált felület nagysága	Megmunkálási elrendezés, litográfia	Előnyök	Hátrányok	Lehetséges alkalmazási területek, versenyképesség
HAGYOMÁNYOS, TÖBBLÉPES	Portfóvás [2-8]	10-100 µm	~10 µm	Ra>1 µm, repedezett felszín	1 mm x 1 cm ² ~2 min anyageltávolítási, ~10 cm ² /s szkenelési sebesség	-	tetszőlegesen nagy	acél kontaktszark, litográfiával készített fermszark	gyors, termelékeny, egyszerű	rossz minőség, repedezett felszín, lekerekített sarkok	mikrofluidai, MEMS eszközök készítése, gyártása
	HF maratás [9-12]	>2-3 µm (~10 µm)	~5-10 µm	viszonylag sima felszín	~100 mm ² /min	-	tetszőlegesen nagy	kömpen maszkolható, litográfiával készített fém kontaktszark, specialis fotoreziszt	nagy szelvéltetés, termékeny, jól reprodukálható, viszonylag sima felszín, olcsó	izotrop maratás: lekerekített élek, sarkok, alamarás; rendkívül mérgező, mikrofluidai eszközök készítése, gyártása veszélyes	
	Ion- és plazmamaratás [13-21]	50-100 nm	~nm	Ra<4 nm	lassú: 1 mm ² ~40 min (0,6 µm/min, ICP RIE esetén)	-	akár több cm ²	a legjobb feloldás előre-szhoz elektronnyaláb litográfiával készített kontaktszarkok szélessége	kiváló felbontás, jó minőség	drága, bonyolult, soklépéses, lassú	egyedi optikai elemek, prototípusok előállítása, többnyire a kutatásban használják üveg-megmunkálásra, nem az iparban
	CO ₂ lézer [24-25]	~100 µm	~µm	Ra ~100 nm	viszonylag gyors, direktírási szkenelési sebessége 0,6-600 mm/s		akár ~m ²	direktírási	olcsó, gyors, iparban és orvostudományban elterjedt, jól ismert eszköz	rossz felbontás, megmunkálás környékét termálisan károsítja, torzítások lehetnek	mikrofluidai eszközök készítése
	Szabadelektron lézer [26-29]	~100 µm	~µm	Ra ~100 nm				direktírási	-	IR változat: drága, bonyolult; alapvető határnyai meggyeznek a CO ₂ lézerével; XUV változat: szintén drága, kompakt	IR változat: a CO ₂ lézerhez hasonló, de annál drágább, bonyolultabb, így azzal nem versenyképes; XUV változat: új, ezért nem túl ismert
KÖZVETLEN	Látható hullámhosszú lézerek [30-39]	<6-4 µm	~nm	viszonylag sima, jó minőségű felszín	~200 nm ² /impulzus	~1,5 J/cm ²	energiafüggető, tipikusan kb. 100 µm átmérőjű	leképezés és/vagy direktírási	viszonylag jó minőség, a megmunkált terület környéke nem szenved hőkárosodást	viszonylag kis megmunkált terület, bonyolult, drága (jelenleg)	még kevés alkalmazás (főként kutatásban), de a kísérletek alapján akár későbbi lehetőségek
	UV lézerek [40-44]	elhíveleg ~λ/2	~100 nm	az ArF lézer kivételével rossz minőség	lézerrel függően 150-2000 nm ² /impulzus	hullámhosszától függően 3-19 J/cm ²	~0,5 mm átmérő	direktírási, esetleg leképezés kis területre	jól ismert, viszonylag olcsó és elterjedt lézerek	kis megmunkált terület	nem igazán használják üvegek megmunkálására
	VUV - F ₂ lézer [45-47]	elhíveleg ~100nm, megvalósított: 830 nm	~10 nm	Ra: 6-15 nm	~10-100 nm ² /impulzus	1,1 J/cm ²	~mm ²	leképezés kis területre	jó minőség, szubmikrométeres feloldás	nincs ilyen hullámhosszon tökéletesen átlátszó anyag - nehéz optikát készíteni hozzá, emiatt kompakt	jelenleg nincs hozzá megfelelő optikai anyag, és/vagy hatékony reflexív optikák, ami erősen gátolja alkalmazhatóságát
	Lágy-röntgen lézer [48-51]	<100 nm	~5 nm	Ra: 2-3 nm	~5-30 nm ² /impulzus	~300 mJ/cm ²		elektronnyaláb litográfiával készített kontaktszark, megmunkálás vákuumban	jó minőség, szubmikrométeres feloldás	drága, kompakt, vákuumrendszer szükséges; soklépéses, nagy energiájú gerjesztő imp. szükséges	kutatási célok, prototípus készítés
	Kétimpulzusos abláció: UV+VUV [52-58]	elhíveleg ~λ/2	~15 nm	RMS: ~50 nm	15-80 nm ² /impulzus	KrF: ~1 J/cm ² F ₂ : ~100 mJ/cm ²		fém kontaktszark	kisebbszámú energiasűrűség, mint a megmunkálási kiszóbb külön-külön a két lézere	ugyanaz mint a VUV-nál, plusz még a VUV-nál, de versenyképességi rojntja, hogy két lézert kell összehangolni	kiszóbb tekintetben csak egy kicsit jobb a VUV-nál, de versenyképességi rojntja, hogy két lézert kell összehangolni
KÖZVETETT	LIBWF [59-61, 67-148]	~100 nm	~5 nm	Ra: 3-4 nm	5-50 nm ² /impulzus	200-400 mJ/cm ²	~cm ²	leképezés viszonylag nagy (akár 1 cm ² -es) felületre	alacsony kiszóbb, jó minőség, szubmikrométeres felbontás, jól tervezhető, egyszerű	abszorbensek, lehetnek, veszélyesek, károsak, módosult réteg a megmunkált felszínen, ami el kell távolítani	mindenhol ahol az tommartás drága és kompakt, de jó minőség és nagy felbontás szükséges: diffraktív és refraktív mikrooptikai elemek készítése, mikrofluidika
	LIPAA [149-158]	~1 µm	~1 nm	Ra>3 nm	10-300 nm ² /impulzus	700-3700 mJ/cm ²	~cm ²	kontaktszark, leképezés	szubmikrométeres felbontás, szennyezett színezett, vezető felület	megmunkált felület fémnel szennyeződik, többlépéses, struktúraműködés korlátozott	versenyképes technika, a LIBWE-nél jobb kompromisszummal
	LESAL [159-165]	elhíveleg ~100nm, megvalósított: 3 µm	1 nm	RMS ~1 nm	1 nm ² /impulzus	500-700 mJ/cm ²	~cm ³	leképezés	sima felszín, energiasűrűségről független maratási sebesség meghatározott tartományban	fűrés, nehéz és veszélyes, a pirólóg folytatódó veszélyesek, egészege károsak lehetnek	hasonló a LIBWE-hez, bar a magasabb kiszóbb és a kompaktabb, veszélyesebb elrendezés miatt érdemes megfontolni, hogy szükséges-e az annál esetlegesen kicsit jobb minőség
	LIBDE [166-173]	~250 nm	~10 nm	Ra: ~2 nm	10-150 nm ² /impulzus	200-500 mJ/cm ²	~cm ²	leképezés, kontaktszark	alacsony kiszóbb, jó minőség, szubmikrométeres felbontás, egyszerű	a struktúraműködés limitált, réteg parolotizálás szükséges, felesleges réteg feloldása vegyszerrel, szennyezett réteg	hasonló a LIBWE-hez, kevésbé rugalmas technika

9. táblázat Megmunkálási technikák összehasonlítása

7 ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során az ultraibolya tartományban átlátszó anyagok megmunkálására kifejlesztett indirekt eljárást, a lézeres hátoldali folyadékos maratást (LIBWE) vizsgáltam meg mind alapkutatási, mind pedig az alkalmazásban fontos szempontok alapján. Ez a technika viszonylag új, ezért számos kérdés merült fel egyrészt az anyageltávolítási folyamattal kapcsolatban, másrészt az eljárással létrehozható struktúrák legkisebb méretét és minőségi jellemzését illetően. Kutatásaim első részében tehát alapkísérleteken keresztül kívántam az anyageltávolítás folyamatát minél jobban felderíteni, majd pedig az eredmények alapján modellezni a maratási mechanizmust. A kísérletek és a modell kölcsönös egymásra hatása segített abban, hogy az anyageltávolítási folyamatot minél jobban leírjam. A munkám második felében két-nyaláb interferenciával létrehozott rácsok készítésével és vizsgálatával derítettem fel a technika határait.

Eredményeim az alábbi pontokban foglalhatók össze:

1. A korábban használt eszközökön és anyagokon túl új, eddig a LIBWE kísérletekben nem alkalmazott ArF excimer lézert és abszorbensként alkalmazott szerves oldatot (naftalin/metil-metakrilát $c=0,85$ és $1,71 \text{ mol/dm}^3$) használtam ömlesztett kvarc céltárgy megmunkálására, amelyekkel az eddigieknél hatékonyabb anyageltávolítást valósítottam meg. A megmunkált felszín peremének atomi erő mikroszkópos tanulmányozása során megfigyeltem, hogy az érintetlen területre egy anyaghalom rakódott le (ami megolvadt majd visszafagyott ömlesztett kvarc), ami azt bizonyítja, hogy az anyageltávolításban kulcsszerepet játszanak a hőtani folyamatok. Megmutattam, hogy az egy impulzussal eltávolítható rétegvastagság függ a megmunkálást végző lézer hullámhosszától, az oldattól, valamint a lézer energiasűrűségétől. Az alkalmazott oldatok (naftalin/metil-metakrilát $c=0,85$ és $1,71 \text{ mol/dm}^3$; pirén/aceton, $c=0,4 \text{ mol/dm}^3$), lézerek és kísérleti paraméterek esetén (energiasűrűsértartomány ArF lézer használatakor: $200\text{-}1000 \text{ mJ/cm}^2$; KrF lézer esetén: $300\text{-}1800 \text{ mJ/cm}^2$) az ömlesztett kvarc maratási sebessége 4 és 55 nm/impulzus között változott. Adott oldat és lézer esetén az energiasűrűség-maratási sebesség grafikon két eltérő meredekségű egyenessel illeszthető [T1, T3]. Demonstráltam, hogy van egy olyan energiasűrűség tartomány, amely a vizsgált esetben (Lézer: KrF; oldatok: naftalin/metil-metakrilát $c=0,85$ és $1,71 \text{ mol/dm}^3$; pirén/aceton, $c=0,4 \text{ mol/dm}^3$) 490 és 620 mJ/cm^2 között található, ahol a megmunkált felszín minősége a legjobb, azaz az Ra érdességi paraméter értéke itt éri el a minimális $3\text{-}4 \text{ nm-es}$ értéket. Ennek a tartománynak az alkalmazási lehetőségek szempontjából kiemelt jelentősége van.
2. Az anyageltávolításban fontos mechanizmusok megértéséhez tanulmányoztam a felszín anyagösszetételét és optikai tulajdonságait. Az előbbit röntgen-fotoelektron spektroszkópiával végeztem, melynek eredményeként megmutattam, hogy a megmunkált ömlesztett kvarc felszíne szénnel szennyeződik (a szén az abszorbens oldat molekuláiból válik ki a besugárzás hatására). A szénnel szennyezett réteg vastagságát és optikai tulajdonságait spektroszkópiai ellipszométerrel határoztam meg. Megállapítottam, hogy a módosult réteg vastagsága $10\text{-}30 \text{ nm}$; 248 nm-re vonatkoztatott törésmutatója $1,86$, az abszorpciós tényezője pedig a KrF és ArF lézerek hullámhosszán jelentős, $1,8\text{-}3 \cdot 10^5 \text{ 1/cm}$ közötti [T8].

3. Készítettem egy numerikus modellt a céltárgy hőmérsékletének meghatározására, mely a jelenlegi legrészletesebb modell, és a kísérleti tapasztalatokat legjobban megközelítő eredményeket szolgáltat. A számítás alapjául szolgáló modellben figyelembe vettem a folyamatban szereplő anyagok fázisátalakulását, bizonyos hőtani paramétereinek hőmérsékletfüggését, a módosult szénrel szennyezett felszíni réteg fényelnyelését és a céltárgy felforrt részének eltávolítását. Kiszámítottam a felforrt réteg vastagságát, amit az egy impulzussal eltávolított rétegvastagságnak megfelelően, a modell átlagosan 10% pontossággal megjósolja a maratási küszöbenergiásűrűséget, és jól becsüli a mért maratási sebességet az alacsony energiasűrűségű tartományban (ArF esetén: 260-440 mJ/cm²; KrF esetén: ≈400-700 mJ/cm²), valamint jól visszaadja ArF lézer alkalmazása esetén az energiasűrűség-maratási sebesség értékek két eltérő meredekségű egyenessel való illeszthetőségét. A felszín analitikai vizsgálata és a modellszámítás eredményei alapján megmutattam, hogy a módosult, szénrel szennyezett rétegnek fontos szerepe van az anyageltávolításban. A számításaim alapján megállapítottam, hogy az energiasűrűség-maratási sebesség grafikon töréspontja megfelel a módosult réteg teljes eltávolításának, a folyamat során megolvadt kvarcréteg pedig valószínűleg a módosult réteg újraképződésében játszik szerepet. A kísérlet és a számítások eredményeinek eltérése valószínűleg visszavezethető a következőkre: 1. folyamatban szereplő anyagok hőtani és optikai paraméterei nem ismertek pontosan a releváns hőmérséklettartományban; 2. az amorf szénréteg hatásait nem vettem figyelembe, mert nem állt rendelkezésre elegendő információ róla; 3. az amorf szénréteg és a módosult, szénrel szennyezett kvarcréteg kialakulásának időbeli folyamata nem ismert; 4. a szénréteg létrehozásához szükséges energiát nem vettem figyelembe; 5. a modell nem számol a mechanikai effektusokkal [T2, T8].
4. A lézeres hátoldali folyadékos maratás laterális feloldásának vizsgálatához a LIBWE technikát és a két-nyaláb interferenciás elrendezést kombináltam (a megoldást TWIN-LIBWE-nek neveztem el, melyben Nd:YAG lézer negyedik felharmonikusát használtam). Megvizsgáltam, hogy TWIN-LIBWE-vel készített rácsok minőségét leíró paraméterek hogyan függnak a lézer energiasűrűségétől és a lézerimpulzusok számától. Meghatároztam az optimális rácskészítési paramétereket az 550 ill. 990 nm-es periódusú rácsok esetén: mindkét esetben 15%-al a küszöb fölötti energiasűrűséggel (330 mJ/cm²), és 50-100 lézerimpulzussal lehetett a legjobb minőségű kvarcrácsot készíteni. További vizsgálataimban a beesési szög növelésével 266 ill. 154 nm periódusú rácsokat készítettem az előző tapasztalatok felhasználásával. Megállapítottam, hogy a periódus csökkentése esetén az optimális rácskészítési paraméter tartományok erősen beszűkülnek: jóval kisebb impulzusszám és energiasűrűség tartomány eredményez megfigyelhető rácsot [T4, T5, T7].
5. Bebizonyítottam, hogy a LIBWE technikával akár 100 nm körüli laterális feloldás is elérhető: immerziós elrendezésben sikerült 104 nm periódusú kvarcrácsot készítenem, ami tudomásom szerint jelenleg a legkisebb periódusú, lézeres technikával készített kvarcrács. Megmutattam, hogy az általam használt anyagokkal és eszközökkel elérhető minimális felbontást az optikai korlátok mellett erősen limitálja a hődiffúzió is [T6, T7].

8 SUMMARY

I investigated the laser-induced backside wet etching (LIBWE) technique, which was developed for the micromachining of UV-transparent dielectrics. My work was partly basic research, partly application motivated investigations. The LIBWE is relatively new method, therefore there were several open questions about the material removal process and the minimum obtainable structure size and characterization of their quality. I carried out basic research experiments to study the material removal processes in the first part of my work. My aim was to elaborate a numerical model of LIWBE procedure on the basis on my experimental results. The results of the experiments and numerical calculations mutually evolved the model and motivated new experiments to further improve the interpretation of the material removal processes in LIBWE. I studied the resolution limit of the laser-induced backside wet etching technique by fabricating gratings in fused silica surface by combining LIWBE and two-beam interference methods in the second part of my work.

My results can be summarized as follows:

1. I used ArF excimer laser and new liquid absorbers (naphthalene/methyl-methacrylate with a concentrations: $c=0.85$ and 1.71 mol/dm^3), which were not applied in LIBWE experiments previously, to process transparent fused silica plates. These allowed to achieve removal efficiencies higher than usual, due to the low ArF wavelength and the high absorption coefficient of the liquids at this wavelength. I studied the edge of etched surface and I observed a small hill (which is probably melted and resolidified fused silica) on the unetched area directly around the processed surface, which proved that thermal effects play significant role in the material removal process. I demonstrated that the etch rate (thickness of target layer removed by one laser pulse) depends on the laser wavelength, the type and concentration of the liquid absorber and the laser fluence. The etch rates were found to be between 4 and 55 nm/pulse in the case of applied hydrocarbon solutions (naphthalene/methyl-methacrylate with a concentrations: $c=0.85$ and 1.71 mol/dm^3 and pyrene/acetone $c=0,4 \text{ mol/dm}^3$), and experimental conditions (fluence range for ArF: $200\text{-}1000 \text{ mJ/cm}^2$; for KrF: $300\text{-}1800 \text{ mJ/cm}^2$). The fluence-etch rate graphs could be fitted by two straight lines in each case. [T1, T3]

I demonstrated that the surface quality of etched area is the best (the roughness parameter is the lowest - 3-4 nm) in the fluence range of $490 - 620 \text{ mJ/cm}^2$ when using KrF laser and of naphthalene/methyl-methacrylate $c=0.85$ and 1.71 mol/dm^3 or pyrene/acetone $c=0,4 \text{ mol/dm}^3$ solutions. This fluence range has significant importance in the possible application of LIBWE technique.

2. I characterized the etched fused silica surface by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and spectroscopic ellipsometry to better understand the mechanism of the material removal. My XPS results demonstrated that the etched surface is contaminated by carbon originating from the liquid absorber. The thickness and the optical properties of this modified, carbon contaminated etched fused silica layer were measured by spectroscopic ellipsometer. I demonstrated that its thickness was between 10 and 30 nm, the refractive index for 248 nm wavelength was 1.86, while the absorption coefficient was significant, $1,8\text{-}3\cdot 10^5 \text{ 1/cm}$ for ArF and KrF wavelength. [T8]

3. I elaborated a numerical model to calculate the evolution of the temperature of the irradiated fused silica target. This model is the most sophisticated one existing presently and gives results that are in good agreement with the experiments in most of the cases. It takes into consideration the phase changes of the relevant materials, the temperature dependent thermal properties of the materials, the absorption of the modified layer and the removal of boiled fused silica. The measured etch rate was indentified as the thickness of the boiled fused silica layer. My model predicted the etching threshold fluences with accuracy of about $\sim 10\%$ and gave good estimation on the etch rate at the low fluence range (in the case of ArF laser: 260-440 mJ/cm²; KrF laser: 400-700 mJ/cm²). The fluence dependence of calculated thickness of boiled fused silica layer can also be fitted with two straight lines in the case of ArF laser – similarly to the experiments. Based on results of the etched surface analyses and numerical calculation, I can state that the modified, carbon contaminated layer plays important role in material removal. I found that the break-point of fluence-etch rate graph corresponds to the complete removal of the modified layer, and the melted fused silica layer probably plays role in the repeated formation of the modified layer. The differences between the results of model calculations and the experiments can be attributed to the followings: 1. the relevant optical and thermal properties of materials were not known in the whole relevant temperature range; 2. the amorphous carbon was not taken into account due to the insufficient information about its optical and physical properties; 3. the exact process of the formation of the amorphous carbon and the modified layer was not known; 4. I neglected the energy required for the formation of carbon particles from the hydrocarbon solution; 5 the model could not take into account the mechanical effects. [T2, T8]
4. I combined the laser-induced backside wet etching procedure and the two-beam interferometric arrangement (called TWIN-LIBWE; the UV source was the 4th harmonic of Nd:YAG laser) to study the lateral resolution of LIBWE method. I investigated how the grating parameters depend on the laser fluence and the number of laser pulses. I determined the optimal fabrication parameters for 550 and 990 nm period gratings: the best quality gratings can be fabricated by laser fluence of ≈ 330 mJ/cm², and 50-100 pulses. On the basis of this knowledge I produced 266 and 154 nm period grating structure by increasing the incident angle of the laser light. I found that the decrease of the grating period is accompanied with the narrowing of the range of optimal pulse number and fluence values. [T4, T5, T7].
5. I proved that the lateral resolution of the LIBWE technique is around 100 nm: I fabricated grating structure in fused silica with a period of 104 nm by applying an immersion setup. This period is the smallest grating constant fabricated by laser techniques in fused silica, so far. I demonstrated that the minimal grating period is strongly limited by the heat diffusion in addition to the obvious optical limit [T6, T7].

9 IRODALOMJEGYZÉK

Tézisek alapjául szolgáló publikációk:

- [T1] **Cs. Vass**, B. Hopp, T. Smausz, F. Ignácz: „Experiments and numerical calculations for the interpretation of the backside wet etching of fused silica”, Thin Solid Films 453 – 454 (2004) 121–126
- [T2] **Cs. Vass**, T. Smausz and B. Hopp: „Wet etching of fused silica: a multiplex study”, J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 2449–2454
- [T3] **Cs. Vass**, D. Sebők, B. Hopp: „Comparing study of subpicosecond and nanosecond wet etching of fused silica”, Applied Surface Science 252 (2006) 4768–4772
- [T4] **Cs. Vass**, K. Osvay, M. Csete, B. Hopp: „Fabrication of 550 nm gratings in fused silica by laser induced backside wet etching technique”, Applied Surface Science 253 (2007) 8059–8063
- [T5] **Csaba Vass**, Károly Osvay, Béla Hopp: „Fabrication of 150 nm period grating in fused silica by two-beam interferometric laser induced backside wet etching method”, Optics Express 14 (2006) 8354–8359
- [T6] **C. Vass**, K. Osvay, B. Hopp, Z. Bor: „104 nm period grating fabrication in fused silica by immersion two-beam interferometric laser induced backside wet etching technique”, Appl. Phys. A 87 (2007) 611–613
- [T7] **Csaba Vass**, Károly Osvay, Tamás Véső, Béla Hopp, Zsolt Bor: „Submicrometer grating fabrication in fused silica by interferometric laser-induced backside wet etching technique”, Appl Phys A 93 (2008) 69–73
- [T8] **Csaba Vass**, Judit Budai, Zoltán Schay, Béla Hopp: „Interpretation and Modeling of Laser-Induced Backside Wet Etching Procedure”, JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering 5 (2010) 43–47

Felhasznált irodalom

- [1] R. R. McCormick (Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University): Nanomaterials Lecture 3: Advanced Lithography http://nanohub.org/resource_files/2007/03/02480/2005.04.06-mse376-103-advanced%20lithography.pdf
- [2] E. Belloy, S. Thurre, E. Walckiers, A. Sayah, M.A.M Gijs: „The introduction of powder blasting for sensor and microsystem applications”, Sensors and Actuators 84 (2000) 330–337
- [3] E. Belloy, A. Sayah, M.A.M Gijs: „Oblique powder blasting for three-dimensional micromachining of brittle materials”, Sensors and Actuators A 92 (2001) 358–363
- [4] D. Solignac, A. Sayah, S. Constantin, R. Freitag, M. A. M. Gijs: „Powder blasting for the realisation of microchips for bio-analytic applications”, Sensors and Actuators A 92 (2001) 388–393
- [5] Anne-Gabrielle Pawlowski, Eric Belloy, Abdeljalil Sayah, Martin A. M. Gijs: „Powder blasting patterning technology for microfabrication of complex suspended structures in glass”, Microelectronic Engineering, 67–68 (2003) 557–565
- [6] Ho-Su Jang, Myeong-Woo Cho and Dong-Sam Park: „Micro Fluidic Channel Machining on Fused Silica Glass Using Powder Blasting”, Sensors 2008, 8, 700–710
- [7] P.J. Slikkerveer, P.C.P. Bouten, F.C.M. de Haas: „High quality mechanical etching of brittle materials by powder blasting”, Sensors and Actuators 85 (2000) 296–303
- [8] Dong-Sam Park, Dae-Jin Yun, Myeong-Woo Cho and Bong-Cheol Shin: „An Experimental Study on the Fabrication of Glass-based Acceleration Sensor Body Using Micro Powder Blasting Method”, Sensors 2007, 7, 697–707

- [9] <http://www.micronit.com/en/technologies/microstructuring.php>
- [10] Minqiang Bu, Tracy Melvin, Graham J. Ensell, James S. Wilkinson, Alan G. R. Evans: „A new masking technology for deep glass etching and its microfluidic application”, *Sensors and Actuators A* 115 (2004) 476-482
- [11] Carlo S. Effenhauser, Andreas Manz, H. Michael Widmer: „Glass chips for high-speed capillary electrophoresis separations with submicrometer plate heights”, *Analytical Chemistry* 65 (1993) 2637-2642
- [12] Stephen C. Jacobson, Ahrln W. Moore, and J. Michael Ramrey: „Fused Quartz Substrates for Microchip Electrophoresis”, *Analytical Chemistry* 67 (1995) 2059-2063
- [13] I. Bennion, D. C. J. Reid, C. J. Rowe, W. J. Stewart: „High-reflectivity monomode-fibre grating filters”, *Electronics Letters* 22 (1986) 341-343
- [14] Tina Clausnitzer, Jens Limpert, Karsten Zöllner, Holger Zellmer, Hans-Joerg Fuchs, Ernst-Bernhard Kley, Andreas Tünnermann, Marco Jupe and Detlev Ristau: „Highly efficient transmission gratings in fused silica for chirped-pulse amplification systems”, *Applied Optics* 42 (2003) 6934-6938
- [15] Joseph N. Mait, Axel Scherer, Oliver Dial, Dennis W. Prather and Xiang Gao: „Diffractive lens fabricated with binary features less than 60 nm”, *Optics Letters*, 25 (2000) 381-383
- [16] Bei Zhang, Jean-Marc Delavaux, and William S. C. Chang: „Ion beam etching of BaO glass and SiO₂ thin films and their application to optical waveguides”, *Applied Optics* 23 (1984) 777-779
- [17] F. Schrempel, Y. -S. Kim, W. Witthuhn: „Deep ion beam lithography in PMMA: Irradiation effects”, *Applied Surface Science*, 189 (2002) 102-112
- [18] Xinghua Li, Takashi Abe, Masayoshi Esashi: „Deep reactive ion etching of Pyrex glass using SF₆ plasma”, *Sensors and Actuators A* 87 (2001) 139-145
- [19] Shunquan Wang, Changhe Zhou, Huayi Ru, and Yanyan Zhang: „Optimized condition for etching fused-silica phase gratings with inductively coupled plasma technology”, *Applied Optics* 44 (2005) 4429-4434
- [20] L. Ceriotti, K. Weible, N.F. de Rooij, E. Verpoorte: „Rectangular channels for lab-on-a-chip applications”, *Microelectronic Engineering* 67–68 (2003) 865–871
- [21] J. Albert, K. O. Hill, B. Malo, D. C. Johnson, F. Bilodeau, I. M. Templeton, J. L. Brebner: „Maskless writing of submicrometer gratings in fused silica by focused ion beam implantation and differential wet etching”, *Applied Physics Letters* 63 (1993) 2309-2311
- [22] Ampere A. Tseng, Ying-Tung Chen, Choung-Lii Chao, Kung-Jeng Ma, T.P. Chen: „Recent developments on microablation of glass materials using excimer lasers”, *Optics and Lasers in Engineering* 45 (2007) 975–992
- [23] Ampere A. Tseng: „Recent developments in micromachining of fused silica and quartz using excimer lasers”, *Physica Status Solidi (a)* 204 (2007) 709–729
- [24] Meng-Hua Yen, Ji-Yen Cheng, Cheng-WeyWei, Yung-Chuan Chuang and Tai-Horng Young: „Rapid cell-patterning and microfluidic chip fabrication by crack-free CO₂ laser ablation on glass”, *J. Micromech. Microeng.* 16 (2006) 1143–1153
- [25] G. Allcock, P. E. Dyer, G. Elliner, and H. V. Snelling: „Experimental observations and analysis of CO₂ laser-induced microcracking of glass”, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 7295-7303
- [26] S. Khan: „Free-electron lasers”, *Journal of Modern Optics* 55 (2008) 3469–3512
- [27] R.F. Haglund Jr., D.R. Ermer: „Explosive vaporization in fused silica initiated by a tunable infrared laser”, *Applied Surface Science* 168 (2000) 258-262
- [28] J. Krzywinski, R. Sobierajski, M. Jurek, R. Nietubyc, J. B. Pelka, L. Juha, M. Bittner, V. Létal, V. Vorlíček, A. Andrejczuk, J. Feldhaus, B. Keitel, E. L. Saldin, E. A.

- Schneidmiller, R. Treusch, and M. V. Yurkov: „Conductors, semiconductors, and insulators irradiated with short-wavelength free-electron laser”, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 043107
- [29] S. P. Hau-Riege, R. A. London, R. M. Bionta, M. A. McKernan, S. L. Baker, J. Krzywinski, R. Sobierajski, R. Nietubyc, J. B. Pelka, M. Jurek, L. Juha, J. Chalupský, J. Cihelka, V. Hájková, A. Velyhan, J. Krása, J. Kuba, K. Tiedtke, S. Toleikis, Th. Tschentscher, H. Wabnitz, M. Bergh, C. Coleman, K. Sokolowski-Tinten, N. Stojanovic, U. Zastra: „Damage threshold of inorganic solids under free-electron-laser irradiation at 32.5 nm wavelength”, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 173128
- [30] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, Ch. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz: „Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics”, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4076-4079
- [31] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou: „Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs”, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 3071-3073
- [32] B. C. Stuart, M. D. Feit, A.M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry: „Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses”, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 2248-2251
- [33] Rafael R. Gattass and Eric Mazur: „Femtosecond laser micromachining in transparent materials”, *Nature Photonics* 2 (2008) 219-225
- [34] J. Krüger, W. Kautek: „Femtosecond-pulse visible laser processing of transparent materials”, *Applied Surface Science* 96-98 (1996) 430-438
- [35] K. Kawamura, T. Ogawa, N. Sarukura, M. Hirano, H. Hosono: „Fabrication of surface relief gratings on transparent dielectric materials by two-beam holographic method using infrared femtosecond laser pulses”, *Appl. Phys. B* 71 (2001) 119–121
- [36] Ken-ichi Kawamura, Nobuhiko Sarukura, Masahiro Hirano, Hideo Hosono: „Holographic encoding of fine-pitched micrograting structures in amorphous SiO₂ thin films on silicon by a single femtosecond laser pulse”, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1038-1040
- [37] Ken-ichi Kawamura, Nobuhiko Sarukura, Masahiro Hirano, Naoko Ito, Hideo Hosono: „Periodic nanostructure array in crossed holographic gratings on silica glass by two interfered infrared-femtosecond laser pulses”, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1228-1230
- [38] Y. Shimotsuma, M. Sakakura, S. Kanehira, J. Qiu, P. G. Kazansky, K. Miura, K. Fujita, and K. Hirao: „Three-dimensional Nanostructuring of Transparent Materials by the Femtosecond Laser Irradiation”, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 1 (2006) 181-184
- [39] H. Varel, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, M. Wähmer, E.E.B. Campbell: „Micromachining of quartz with ultrashort laser pulses”, *Appl. Phys. A* 65 (1997) 367–373
- [40] J. Ihlemann: „Excimer laser ablation of fused silica”, *Appl. Surf. Sci.* 54 (1992) 193-200
- [41] J. Ihlemann, B. Wolff, and P. Simon: „Nanosecond and Femtosecond Excimer Laser Ablation of Fused Silica”, *Appl. Phys. A* 54 (1992) 363-368
- [42] J. Ihlemann, B. Wolff-Rottke: „Excimer laser micro machining of inorganic dielectrics”, *Applied Surface Science* 106 (1996) 282-286
- [43] K. Rubahn, J. Ihlemann: „Graded transmission dielectric optical masks by laser ablation”, *Applied Surface Science* 127–129 (1998) 881–884
- [44] Y. Matsuoka, K. Wake, T. Nagashima, N. Iehisa: „Glass processing using the fourth harmonic of nanosecond pulse Nd:YAG laser”, *Appl. Phys. A* 87 (2007) 81–85
- [45] D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, New York, 1985

- [46] P.R. Herman, R.S. Marjoribanks, A. Oetl, K. Chen, I. Kononov, S. Ness: „Laser shaping of photonic materials: deep-ultraviolet and ultrafast lasers”, *Applied Surface Science* 154–155 (2000) 577–586
- [47] J. Ihlemann, S. Müller, S. Puschmann, D. Schafer, M. Wei, J. Li, P.R. Herman: „Fabrication of submicron gratings in fused silica by F2-laser ablation”, *Appl. Phys. A* 76 (2003) 751–753
- [48] Tetsuya Makimura, Shinjo Mitani, Youichi Kenmotsu, Kouichi Murakami, Michiaki Mori, Kiminori Kondo: „Quartz micromachining using laser plasma soft x rays and ultraviolet laser light”, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1274–1277
- [49] Tetsuya Makimura, Hisao Miyamoto, Youichi Kenmotsu, Kouichi Murakami, Hiroyuki Niino: „Direct micromachining of quartz glass plates using pulsed laser plasma soft x-rays”, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 103111
- [50] T. Makimura, Y. Kenmotsu, H. Miyamoto, H. Niino, K. Murakami: „Ablation of silica glass using pulsed laser plasma soft X-rays”, *Surface Science* 593 (2005) 248–251
- [51] Tetsuya Makimura, Satoshi Uchida, and Kouichi Murakami: „Silica nanomachining using laser plasma soft x rays”, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 101118
- [52] K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, K. Toyoda, A. Nakamura: „Novel ablation of fused quartz by preirradiation of vacuum-ultraviolet laser beams followed by fourth harmonics irradiation of Nd:YAG laser”, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1510–1512
- [53] K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, K. Toyoda, Y. Ohnuma and A. Nakamura: „Multiwavelength excitation by vacuum-ultraviolet beams coupled with fourth harmonics of a Q-switched Nd:YAG laser for high-quality ablation of fused quartz”, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2789–2791
- [54] J. Zhang, K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, K. Toyoda: „Dual-beam ablation of fused quartz using 266 nm and VUV lasers with different delay-times”, *Appl. Phys. A* 64 (1997) 477–481
- [55] J. Zhang, K. Sugioka, T. Takahashi, K. Toyoda, K. Midorikawa: „Dual-beam ablation of fused silica by multiwavelength excitation process using KrF excimer and F2 lasers”, *Appl. Phys. A* 71 (2000) 23–26
- [56] K. Obata, K. Sugioka, T. Akane, N. Aoki, K. Toyoda, K. Midorikawa: „Influence of laser fluence and irradiation timing of F2 laser on ablation properties of fused silica in F2–KrF excimer laser multi-wavelength excitation process”, *Appl. Phys. A* 73 (2001) 755–759
- [57] Koji Sugioka, Toshimitsu Akane, Kotaro Obata, Koichi Toyoda, Katsumi Midorikawa: „Multiwavelength excitation processing using F2 and KrF excimer lasers for precision microfabrication of hard materials”, *Applied Surface Science* 197–198 (2002) 814–821
- [58] K. Sugioka, K. Obata, M.H. Hong, D.J. Wu, L.L. Wong, Y.F. Lu, T.C. Chong, K. Midorikawa: „Hybrid laser processing for microfabrication of glass”, *Appl. Phys. A* 77 (2003) 251–257
- [59] S. I. Dolgaev, A. A. Lyalin, A. V. Simakin, G. A. Shafeev: „Fast etching of sapphire by a visible quasi-cw laser radiation”, *Applied Surface Science* 96–98 (1996) 491–495
- [60] S. I. Dolgaev, A. A. Lyalin, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev: „Fast etching and metallization of via-holes in sapphire with the help of radiation by a copper vapor laser”, *Applied Surface Science* 109/110 (1997) 201–205
- [61] S. I. Dolgaev, V. V. Voronov, G. A. Shafeev: „Heteroepitaxial growth of oxides on sapphire induced by laser radiation in the solid–liquid interface”, *Appl. Phys. A* 66 (1998) 87–92
- [62] G. A. Shafeev, A. V. Simakin: „Spatially confined laser-induced damage of Si under a liquid layer”, *Appl. Phys. A* 54 (1992) 311–316

- [63] A. V. Simakin, G. A. Shafeev: „Laser-assisted etching-like damage of Si”, *Applied Surface Science* 86 (1995) 422-427
- [64] L. Nánai, I. Hevesi, F. V. Bunkin, B. S. Luk'yanchuk, M. R. Brook, G. A. Shafeev, Daniel A. Jelski, Z. C. Wu, Thomas F. George: „Laser-induced metal deposition on semiconductors from liquid electrolytes”, *Applied Physics Letters*, 54 (1989) 736-738
- [65] H. Niino, A. Yabe: “Chemical surface modification of fluorocarbon polymers by excimer laser processing”, *Applied Surface Science* 96-98 (1996) 550-557
- [66] H. Niino, A. Yabe: “Surface chemical reaction of polymer film with reactive intermediates produced by laser ablation of azido compound”, *Applied Surface Science* 96-98 (1996) 572-576
- [67] Jun Wang, Hiroyuki Niino, Akira Yabe: „Method of etching transparent solid material with laser beam”, Patent No.: Us 6,362,453 B1, Date of Patent: Mar.26,2002, Filed: Mar.15,1999
- [68] J. Wang, H. Niino, A. Yabe: „One-step microfabrication of fused silica by laser ablation of an organic solution”, *Appl. Phys. A* 68 (1999) 111–113
- [69] J. Wang, H. Niino, A. Yabe: „Micromachining of quartz crystal with excimer lasers by laser-induced backside wet etching”, *Appl. Phys. A* 69 [Suppl.] (1999) S271–S273
- [70] Jun Wang, Hiroyuki Niino, Akira Yabe: „Microfabrication of fluoropolymer film using conventional XeCl laser by laser-induced backside wet etching”, *Jpn. Appl. Phys.* 38 (1999) L761-L763
- [71] Jun Wang, Hiroyuki Niino, Akira Yabe: „Micromachining of transparent materials with super-heated liquid generated by multiphotonic absorption of organic molecule”, *Applied Surface Science* 154–155 (2000) 571–576
- [72] Jun Wang, Hiroyuki Niino, Akira Yabe: „Etching of transparent materials by laser ablation of an organic solution”, *RIKEN Review* 32 (2001) 43-46
- [73] X. Ding, Y. Kawaguchi, H. Niino, A. Yabe: „Laser-induced high-quality etching of fused silica using a novel aqueous medium”, *Appl. Phys. A* 75 (2002) 641–645
- [74] X. Ding, Y. Yasui, Y. Kawaguchi, H. Niino, A. Yabe: „Laser-induced back-side wet etching of fused silica with an aqueous solution containing organic molecules”, *Appl. Phys. A* 75 (2002) 437–440
- [75] Y. Kawaguchi, A. Narazaki, T. Sato, H. Niino, A. Yabe, S.C. Langford, J.T. Dickinson: „The onset of optical breakdown in KrF-laser-irradiated silica glass surfaces”, *Applied Surface Science* 197–198 (2002) 50–55
- [76] Y. Yasui, H. Niino, Y. Kawaguchi, A. Yabe: „Microetching of fused silica by laser ablation of organic solution with XeCl excimer laser”, *Applied Surface Science* 186 (2002) 552-555
- [77] Ximing Ding, Yoshizo Kawaguchi, Tadatake Sato, Aiko Narazaki and Hiroyuki Niino: „Site-selective dye deposition on microstructures of fused silica fabricated using the LIBWE method”, *Chem. Commun.* 2003 2168-2169
- [78] X. Ding, T. Sato, Y. Kawaguchi, H. Niino: „Laser-Induced Backside Wet Etching of Sapphire”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 42 (2003) L176–L178
- [79] X. Ding, Y. Kawaguchi, H. Niino, A. Yabe: „Fabrication of 1 μm patterns on fused silica plates by laser-induced backside wet etching (LIBWE)”, *Proceedings of SPIE* Vol. 4830 (2003) 156-161
- [80] Ximing Ding, Yoshizo Kawaguchi, Tadatake Sato, Aiko Narazaki and Hiroyuki Niino: „Site-selective dye deposition onto micropatterns of fused silica fabricated with laser-induced backside wet etching (LIBWE)”, *Proceedings of SPIE* Vol. 5063 (2003) 118-123
- [81] Hiroyuki Niino, Yoshimi Yasui, Ximing Ding, Aiko Narazaki, Tadatake Sato, Yoshizo Kawaguchi, Akira Yabe: „Surface micro-fabrication of silica glass by excimer laser

- irradiation of organic solvent”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (2003) 179–182
- [82] H. Niino, X. Ding, Y. Kawaguchi, T. Sato, A. Narazaki, and R. Kurosaki: „Laser Ablation of Organic Solvent: Application for Silica Glass Etching”, *Lambda Highlights* No. 63 (2003) 6-7
- [83] Hiroyuki Niino, Ximing Ding, Ryozi Kurosaki, Aiko Narazaki, Tadatake Sato, and Yoshizo Kawaguchi: „Surface microstructuring of transparent materials by laser-induced backside wet etching using excimer laser”, *Proceedings of SPIE* Vol. 5063 (2003) 193-201
- [84] Hiroyuki Niino, Yoshimi Yasui, Ximing Ding, Aiko Narazaki, Tadatake Sato, Yoshizo Kawaguchi and Akira Yabe: „Surface micro-fabrication of silica glass by excimer laser irradiation of toluene solution”, *Proceedings of SPIE* Vol. 4977 (2003) 269-280
- [85] Ximing Ding, Yoshizo Kawaguchi, Tadatake Sato, Aiko Narazaki, Ryozi Kurosaki, Hiroyuki Niino: „Micron- and submicron-sized surface patterning of silica glass by LIBWE method”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 166 (2004) 129–133
- [86] Ximing Ding, Yoshizo Kawaguchi, Tadatake Sato, Aiko Narazaki, and Hiroyuki Niino: „Fabrication of Microarrays on Fused Silica Plates Using the Laser-Induced Backside Wet Etching Method”, *Langmuir* 20 (2004) 9769-9774
- [87] Y. Kawaguchi, X. Ding, A. Narazaki, T. Sato, H. Niino: „Transient pressure induced by laser ablation of liquid toluene: toward the understanding of laser-induced backside wet etching”, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 883–885
- [88] H. Niino, X. Ding, R. Kurosaki, A. Narazaki, T. Sato, Y. Kawaguchi: „Imprinting by hot embossing in polymer substrates using a template of silica glass surface-structured by the ablation of LIBWE method”, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 827–828
- [89] H. Niino, X. Ding, Y. Kawaguchi, T. Sato, A. Narazaki, R. Kurosaki: „Surface micro-structuring of silica glass by laser-induced backside wet etching using ns-pulsed UV lasers: application into micropatterning of functional materials using self-assembled monolayers”, *Proc. of SPIE* Vol. 5662 (2004) 18-23
- [90] Y. Kawaguchi, X. Ding, A. Narazaki, T. Sato, H. Niino: „Transient pressure induced by laser ablation of toluene, a highly laser-absorbing liquid”, *Appl. Phys. A* 80 (2005) 275–281
- [91] Y. Kawaguchi, T. Sato, A. Narazaki, R. Kurosaki, H. Niino: „Etching a Micro-Trench with a Maximum Aspect Ratio of 60 on Silica Glass by Laser-Induced Backside Wet Etching (LIBWE)”, *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (2005) L176–L178
- [92] T. Gumpenberger, T. Sato, R. Kurosaki, A. Narazaki, Y. Kawaguchi, H. Niino: „Fabrication of a novel microfluidic device incorporating 2-D array of microbeads”, *Chem. Lett.* 35 (2006) 218-219
- [93] Thomas Gumpenberger, Tadatake Sato, Aiko Narazaki, Yoshizo Kawaguchi, Ryozi Kurosaki and Hiroyuki Niino: „Fabrication and Characterisation of a Microfluidic Device for Bead-array Analysis by the LIBWE Method”, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 1 (2006) 201-206
- [94] Yoshizo Kawaguchi, Tadatake Sato, Aiko Narazaki, Ryozi Kurosaki, Hiroyuki Niino: „Rapid prototyping of silica glass microstructures by the LIBWE method: Fabrication of deep microtrenches”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 182 (2006) 319–324
- [95] H. Niino, Y. Kawaguchi, T. Sato, A. Narazaki, T. Gumpenberger, R. Kurosaki: „Laser ablation of toluene liquid for surface micro-structuring of silica glass”, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4387–4391

- [96] Hiroyuki Niino, Yoshizo Kawaguchi, Tadatake Sato, Aiko Narazaki, Thomas Gumpenberger, and Ryozi Kurosaki: „Surface Micro-Structuring of Silica Glass by Laser-Induced Backside Wet Etching with ns-Pulsed UV Laser at a High Repetition Rate”, JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 1 (2006) 39-43
- [97] Yoshizo Kawaguchi, Hiroyuki Niino, Tadatake Sato, Aiko Narazaki, and Ryozi Kurosaki: „A deep micro-trench on silica glass fabricated by laserinduced backside wet etching (LIBWE)”, Journal of Physics: Conference Series 59 (2007) 380–383
- [98] Hiroyuki Niino, Yoshizo Kawaguchi, Tadatake Sato, Aiko Narazaki, Ryozi Kurosaki: „Surface microstructuring of silica glass by laser-induced backside wet etching with a DPSS UV laser”, Applied Surface Science 253 (2007) 8287–8291
- [99] Hiroyuki Niino, Yoshizo Kawaguchi, Tadatake Sato, Aiko Narazaki, Thomas Gumperberger, and Ryozi Kurosaki: „Laser-induced backside wet etching of silica glass with nspulsed DPSS UV laser at the repetition rate of 40 kHz”, Journal of Physics: Conference Series 59 (2007) 539–542
- [100] Hiroyuki Niino, Yoshizo Kawaguchi, Tadatake Sato, Aiko Narazaki, and Ryozi Kurosaki: „Surface Microstructuring of Inclined Trench Structures of Silica Glass by Laser-induced Backside Wet Etching”, JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering 3 (2008) 182-185
- [101] H. Niino, Y. Kawaguchi, T. Sato, A. Narazaki, and R. Kurosaki: „Surface microstructures of silica glass by laser-induced backside wet etching”, Proc. of SPIE Vol. 6879 (2008) 68790C-1-9
- [102] H. Niino, Y. Kawaguchi, T. Sato, A. Narazaki, and R. Kurosaki: „Surface Micro-Structuring of Silica Glass by Laser-induced Backside Wet Etching”, The Review of Laser Engineering Supplemental Volume 2008, 1246-1249
- [103] Hiroyuki Niino, Y. Kawaguchi, T. Sato, A. Narazaki, and R. Kurosaki: „Surface microstructuring by laser-induced backside wet etching”, SPIE Newsroom, DOI: 10.1117/2.1200904.1567
- [104] R. Böhme, A. Braun, K. Zimmer: „Backside etching of UV-transparent materials at the interface to liquids”, Applied Surface Science 186 (2002) 276-281
- [105] K. Zimmer, R. Böhme, A. Braun, B. Rauschenbach, F. Bigl: „Excimer laser-induced etching of sub-micron surface relief gratings in fused silica using phase grating projection”, Appl. Phys. A 74 (2002) 453–456
- [106] K. Zimmer, A. Braun, R. Böhme: „Etching of fused silica and glass with excimer laser at 351 nm”, Applied Surface Science 208-209 (2003) 199-204
- [107] R. Böhme, D. Spemann, K. Zimmer: „Surface characterization of backside-etched transparent dielectrics”, Thin Solid Films 453–454 (2004) 127–132
- [108] R. Böhme, J. Zajadacz, K. Zimmer, B. Rauschenbach: „Topography and roughness evolution of microstructured surfaces at laser-induced backside wet etching”, Appl. Phys. A 80 (2005) 433–438
- [109] R. Böhme, K. Zimmer: „The influence of the laser spot size and the pulse number on laser-induced backside wet etching”, Applied Surface Science 247 (2005) 256–261
- [110] K. Zimmer, R. Böhme: „Precise etching of fused silica for micro-optical applications”, Applied Surface Science 243 (2005) 415–420
- [111] K. Zimmer, R. Böhme: „Precise etching of fused silica for refractive and diffractive micro-optical applications”, Optics and Lasers in Engineering 43 (2005) 1349–1360
- [112] R. Böhme, K. Zimmer: „Effects of halogenated organic solvents on laser-induced backside wet etching of fused silica”, Appl. Phys. A 83 (2006) 9–12
- [113] R. Böhme, S. Pissadakis, D. Ruthe, K. Zimmer: „Laser backside etching of fused silica with ultra-short pulses”, Appl. Phys. A 85 (2006) 75–78

- [114]R. Böhme, T. Otto, K. Zimmer: „In situ reflectivity investigations of solid/liquid interface during laser backside etching”, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4392–4396
- [115]R. Böhme, S. Pissadakis, M. Ehrhardt, D. Ruthe and K. Zimmer: „Ultra-short laser processing of transparent material at the interface to liquid”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 1398–1404
- [116]R. Böhme, K. Zimmer: „Laser etching of periodic 1D- and 2D submicron relief gratings on prestructured fused silica surface”, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 6182 (2006) art. no. 61820T
- [117]K. Zimmer, R. Böhme, D. Ruthe, B. Rauschenbach: „Backside laser etching of fused silica using liquid gallium”, *Appl. Phys. A* 84 (2006) 455–458
- [118]K. Zimmer, R. Böhme, S. Pissadakis, L. Hartwig, G. Reisse, B. Rauschenbach: „Backside etching of fused silica with Nd:YAG laser”, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2796–2800
- [119]K. Zimmer, R. Böhme, D. Hirsch and B. Rauschenbach: „Backside etching of fused silica with UV laser pulses using mercury”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 4651–4655
- [120]K. Zimmer, R. Böhme, B. Rauschenbach: „Enhancing the Etch Rate at Backside Etching of Fused Silica”, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 1 (2006) 292–296
- [121]R. Böhme, K. Zimmer: „Indirect laser etching of fused silica: Towards high etching rate processing”, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8091–8096
- [122]R. Böhme, S. Pissadakis, M. Ehrhardt, T. Rudolph, D. Ruthe, and K. Zimmer: „Backside etching of fused silica with ultra-short laser pulses at the interface to absorbing liquid”, *Journal of Physics: Conference Series* 59 (2007) 173–176
- [123]R. Böhme, K. Zimmer: „The reduction of the threshold fluence at laser-induced backside wet etching due to a liquid-mediated photochemical mechanism”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 3060–3064
- [124]R. Böhme, K. Zimmer: „Laser-induced Writing of Submicron Surface Relief Gratings in Fused Silica on the Fly”, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 2 (2007) 178–182
- [125]Stavros Pissadakis, Rico Böhme, Klaus Zimmer: „Sub-micron periodic structuring of sapphire by laser induced backside wet etching technique”, *Optics Express* 15 (2007) 1428–1433
- [126]K. Zimmer, R. Böhme, B. Rauschenbach: „Using IR laser radiation for backside etching of fused silica”, *Appl. Phys. A* 86 (2007) 409–414
- [127]K. Zimmer, R. Böhme, D. Ruthe, B. Rauschenbach: „The influence of laser-induced surface modifications on the backside etching process”, *Applied Surface Science* 253 (2007) 6588–6594
- [128]R. Böhme, **C. Vass**, B. Hopp and K. Zimmer: „Sub-wavelength ripples in fused silica after irradiation of the solid/liquid interface with ultrashort laser pulses”, *Nanotechnology* 19 (2008) 495301 (6pp)
- [129]K. Zimmer and R. Böhme: „Laser-Induced Backside Wet Etching of Transparent Materials with Organic and Metallic Absorbers”, *Laser Chemistry*, Volume 2008, Article ID 170632, 13 pages doi:10.1155/2008/170632
- [130]Klaus Zimmer: „Analytical solution of the laser-induced temperature distribution across internal material interfaces”, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (2009) 497–503
- [131]R. Böhme: „Laser-induced backside wet etching of glasses and crystals” PhD Thesis, 2007, Halle

- [132] G. Kopitkovas, T. Lippert, C. David, A. Wokaun, J. Gobrecht: „Fabrication of micro-optical elements in quartz by laser induced backside wet etching”, *Microelectronic Engineering* 67–68 (2003) 438–444
- [133] G. Kopitkovas, T. Lippert, C. David, S. Canulescu, A. Wokaun, J. Gobrecht: „Fabrication of beam homogenizers in quartz by laser micromachining”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 166 (2004) 135–140
- [134] G. Kopitkovas, T. Lippert, C. David, A. Wokaun, J. Gobrecht: „Surface micromachining of UV transparent materials”, *Thin Solid Films* 453–454 (2004) 31–35
- [135] G. Kopitkovas, T. Lippert, C. David, R. Sulcas, J. Hobley, A. Wokaun, J. Gobrecht: „Laser micromachining of optical devices”, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 5662, (2004) 515–525
- [136] G. Kopitkovas, T. Lippert, C. David, A. Wokaun and J. Gobrecht: „Fast laser micromachining of micro-optics in quartz and BaF₂”, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 1 (2006) 23–27
- [137] G. Kopitkovas, T. Lippert, N. Murazawa, C. David, A. Wokaun, J. Gobrecht, R. Winfield: „Laser processing of micro-optical components in quartz”, *Applied Surface Science* 254 (2007) 1073–1078
- [138] G. Kopitkovas, T. Lippert, J. Venturini, C. David and A. Wokaun: „Laser Induced Backside Wet Etching: Mechanisms and Fabrication of Micro-Optical Elements”, *Journal of Physics: Conference Series* 59 (2007) 526–532
- [139] G. Kopitkovas, V. Deckert, T. Lippert, F. Raimondi, C.W. Schneider, A. Wokaun: „Chemical and structural changes of quartz surfaces due to structuring by laser-induced backside wet etching”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 3195–3202
- [140] G. Kopitkovas: „Laser micromachining: new concept for fabrication of micro-optical elements in UV-transparent materials”, PhD Thesis, 2005, Zurich
- [141] Ji-Yen Cheng, Meng-Hua Yen, Cheng-WeyWei, Yung-Chuan Chuang and Tai-Horng Young: „Crack-free direct-writing on glass using a low-power UV laser in the manufacture of a microfluidic chip”, *J. Micromech. Microeng.* 15 (2005) 1147–1156
- [142] Ji-Yen Cheng, Meng-Hua Yen and Tai-Horng Young: „Crack-free micromachining on glass using an economic Q-switched 532 nm laser”, *J. Micromech. Microeng.* 16 (2006) 2420–2424
- [143] Ji-Yen Cheng, Meng-Hua Yen, Wen-Chi Hsu, Jia-Hau Jhang and Tai-Horng Young: „ITO patterning by a low power Q-switched green laser and its use in the fabrication of a transparent flow meter”, *J. Micromech. Microeng.* 17 (2007) 2316–2323
- [144] J.-Y. Cheng, M.-H. Yen, C.-T. Kuo, T.-H. Young: “A transparent cell-culture microchamber with a variably controlled concentration gradient generator and flow field rectifier”, *Biomicrofluidics* 2 (2008) 024105
- [145] Z. Q. Huang, M. H. Hong, K. S. Tiaw and Q. Y. Lin: „Quality glass processing by Laser Induced Backside Wet Etching”, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 2 (2007) 194–199
- [146] Z. Q. Huang, M. H. Hong, T. B. M. Do, Q. Y. Lin: „Laser etching of glass substrates by 1064 nm laser irradiation”, *Appl. Phys. A* 93 (2008) 159–163
- [147] Kenji Fujito, Tadao Hashimoto, Katsuya Samonji, James S. Speck, Shuji Nakamura: „Growth of AlN by the chemical vapor reaction process and its application to lateral overgrowth on patterned sapphire substrates”, *Journal of Crystal Growth* 272 (2004) 370–376
- [148] Taehwa Lee, Deoksuk Jang, Daehwan Ahn, and Dongsik Kim: „Effect of liquid environment on laser-induced backside wet etching of fused silica”, *Journal of Applied Physics* 107 (3) (2010) Article Number: 033112

- [149]J. Zhang, K. Sugioka, K. Midorikawa: „Laser-induced plasma-assisted ablation of fused quartz using the fourth harmonic of a NdC:YAG laser”, Appl. Phys. A 67 (1998) 545–549
- [150]Jie Zhang, Koji Sugioka, and Katsumi Midorikawa: „Direct fabrication of microgratings in fused quartz by laser-induced plasma-assisted ablation with a KrF excimer laser”, Opt. Lett. 28 (1998) 1486-1488
- [151]J. Zhang, K. Sugioka, K. Midorikawa: „High-speed machining of glass materials by laser-induced plasma-assisted ablation using a 532-nm laser”, Appl. Phys. A 67 (1998) 499–501
- [152]J. Zhang, K. Sugioka, K. Midorikawa: „High-quality and high-efficiency machining of glass materials by laser-induced plasma-assisted ablation using conventional nanosecond UV, visible, and infrared lasers”, Appl. Phys. A 69 [Suppl.] (1999) S879–S882
- [153]M. H. Hong, K. Sugioka, Y. F. Lu, K. Midorikawa, T. C. Chong: „Laser microfabrication of transparent hard materials and signal diagnostics”, Applied Surface Science 186 (2002) 556-561
- [154]K. Sugioka, K. Obata, M.H. Hong, D.J.Wu, L.L. Wong, Y.F. Lu, T.C. Chong, K. Midorikawa: „Hybrid laser processing for microfabrication of glass”, Appl. Phys. A 77 (2003) 251–257
- [155]Y. Hanada, K. Sugioka, Y. Gomi, H. Yamaoka, O. Otsuki, I. Miyamoto and K. Midorikawa: „Development of practical system for laser-induced plasma-assisted ablation (LIPAA) for micromachining of glass materials”, Appl. Phys. A 79 (2004) 1001–1003
- [156]Y. Hanada, K. Sugioka, H. Takase, H. Takai, I. Miyamoto and K. Midorikawa: „Selective metallization of polyimide by laser-induced plasma-assisted ablation (LIPAA)”, Appl. Phys. A 80 (2005) 111–115
- [157]Y. Hanada, K. Sugioka, I. Miyamoto, K. Midorikawa: „Double-pulse irradiation by laser-induced plasma-assisted ablation (LIPAA) and mechanisms study”, Applied Surface Science 248 (2005) 276–280
- [158]Yasutaka Hanada, Koji Sugioka, Kotaro Obata, Serge V. Garnov, Iwao Miyamoto, Katsumi Midorikawa: „Transient electron excitation in laser-induced plasma-assisted ablation of transparent materials”, Journal of Applied Physics 99 (2006) 043301
- [159]K. Zimmer, R. Böhme, B. Rauschenbach: „Laser etching of fused silica using an adsorbed toluene layer”, Appl. Phys. A 79 (2004) 1883–1885
- [160]R. Böhme, K. Zimmer: „Low roughness laser etching of fused silica using an adsorbed layer”, Applied Surface Science 239 (2004) 109–116
- [161]K. Zimmer, R. Böhme, B. Rauschenbach: „Adsorbed layer etching of fused silica by excimer laser with nanometer depth precision”, Microelectronic Engineering 78–79 (2005) 324–330
- [162]R. Böhme, K. Zimmer, B. Rauschenbach: „Laser backside etching of fused silica due to carbon layer ablation”, Appl. Phys. A 82 (2006) 325–328
- [163]R. Böhme, D. Hirsch, K. Zimmer: „Laser etching of transparent materials at a backside surface adsorbed layer”, Applied Surface Science 252 (2006) 4763–4767
- [164]R. Böhme, K. Zimmer, D. Ruthe, B. Rauschenbach: „Backside Etching at the Interface to Diluted Medium with Nanometer Etch Rates”, JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering 1 (2006) 190-194
- [165]R. Böhme, K. Zimmer, B. Rauschenbach: „Direct laser etching of transparent materials: High quality surface patterning and figuring for micro-optical applications”, Proc. SPIE 6254 (2006) 203-211

- [166] B. Hopp, Cs. Vass, T. Smausz: „Laser induced backside dry etching of transparent materials”, *Applied Surface Science* 253 (2007) 7922–7925
- [167] B. Hopp, Cs. Vass, T. Smausz and Zs. Bor: „Production of submicrometre fused silica gratings using laser-induced backside dry etching technique”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 4843–4847
- [168] B. Hopp, T. Smausz, M. Bereznai: „Processing of transparent materials using visible nanosecond laser pulses”, *Appl. Phys. A* 87 (2007) 77–79
- [169] T. Smausz, T. Csizmadia, N. Kresz, Cs. Vass, Zs. Márton, B. Hopp: „Influence on the laser induced backside dry etching of thickness and material of the absorber, laser spot size and multipulse irradiation”, *Applied Surface Science* 254 (2007) 1091–1095
- [170] B. Hopp, T. Smausz, C. Vass, G. Szabó, R. Böhme, D. Hirsch, K. Zimmer: „Laser-induced backside dry and wet etching of transparent materials using solid and molten tin as absorbers”, *Appl Phys A* 94 (2009) 899–904
- [171] K. Zimmer, R. Böhme, C. Vass, B. Hopp: „Time-resolved measurements during backside dry etching of fused silica”, *Applied Surface Science* 255 (2009) 9617–9621
- [172] B. Hopp, T. Smausz, T. Csizmadia, C. Vass, T. Csákó and G. Szabó: „Comparative Study of Different Indirect Laser-Based Methods Developed for Microprocessing of Transparent Materials”, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 5 (2010) 80-85
- [173] Jürgen Ihlemann: „Micro patterning of fused silica by laser ablation mediated by solid coating absorption”, *Appl Phys A* 93 (2008) 65–68
- [174] <http://optics.heraeus-quarzglas.com>
- [175] Therm 1.1: Thermal properties database program R.A. Bailey (Ed.):
 a) H.J. Perry, *Chemical Engineers Handbook*, 4th edn, 1963
 b) Y.S. Touloukian, *Thermophysical properties of high temperature solid materials*, 1967
 c) R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 47th ed, 1966
 d) C.J. Smethells, *Metals reference book*, 4th ed, Vol. 3, 1967
 e) S.D. Clark Jr., *Handbook of physical constants*, 1966.
- [176] <http://www.quartz.com/qtzmsds.html>
- [177] D.R. Lide, in: D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77th ed (1996–1997), CRC Press Inc, 1996, pp. 3–291, 12–178
- [178] www.rohmamerica.com/Methacrylates/Monomers/mma25.html
- [179] M. Karabaev, A.A. Saidov, T.P. Abduzhalinov, M.M. Kenisharin, *Ser.Fiz.-Math.* 6 (1985) 51–54.
- [180] www.utoledo.edu/~aprg/courses/iap/TEXT/MYDATABASE.XLS, A. Kumar, University of Toledo.
- [181] P.S. Pagerey, C.R. Clair, W.L. Sibbit, *Trans. ASME* 78 (1956) 1169–1172.
- [182] Rutowski; Golyschewa; *Z.fiz.Chem.*; 21; 1947; 509; *Chem.Abstr.*; 6767;
- [183] Erdoes et al.; *CHLSAC*; *Chem.Listy*; 46; 1952; 770; *Chem.Abstr.*; 1953; 4183
- [184] M.Csete, Zs.Bor: „Plano-concave microcuvette for measuring the absorption coefficient of highly absorbing liquids”, *Appl.Opt.* 36 (1997) 2133–2138
- [185] DIN 4768; ISO/DIS 25178-2; ASME B46.1; <http://www.imagemet.com/WebHelp/spip.htm#roughness.htm>
- [186] A.K. Jain, V.N. Kulkarni, D.K. Sood: „Pulsed laser heating calculations incorporating vapourization”, *Appl. Phys.* 25 (1981) 127–133
- [187] E.-A. Brujan, K. Nahen, P. Schmidt, A. Vogel: „Dynamics of laser-induced cavitation bubbles near an elastic boundary”, *J. Fluid Mech.* 433 (2001) 251-281.
- [188] A. Vogel, R. Engelhardt, U. Behnle, U. Parlitz: „Minimalization of cavitation effects in pulsed laser ablation illustrated on laser angioplasty”, *Appl. Phys. B* 62 (1996) 173–182

- [189]N. Savvides: „Optical constant and associated functions of metastable diamondlike amorphous carbon films in the energy range 0.5-7.3 eV”, J. Appl. Phys. 59 (1986) 4133-4145
- [190]Budai Judit: „Hidrogénezett amorf szénrétegek előállítása impulzuslézeres rétegépítéssel és ellipszometriai vizsgálatuk”, PhD értekezés, SZTE, 2008
- [191]Bertóti Imre – Marosi György – Tóth András (Szerk.): “Műszaki felülettudomány és orvosbiológiai alkalmazásai”, B+V (Medical & Technical) Lap- és Könyvkiadó Kft., Budapest, 2003
- [192]I. Rajta, Sz. Szilasi, J. Budai, Z. Toth, P. Petrik, E. Baradacs: „Refractive index depth profile in PMMA due to proton irradiation”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 260(1) (2007) 400-404
- [193]Handbook of Ellipsometry, ed: H. G. Tompkins, E. A. Irene, Springer, 2005
- [194]Bereznai Miklós: „Titán fogimplantátumok lézeres felületkezelése”, TDK dolgozat, SZTE, 2002
- [195]D. Bauerle, Laser Processing and Chemistry, 3rd edn. (Springer, Berlin, 2000)
- [196]H. M. Phillips, D. L. Callahan, R. Sauerbrey, G. Szabó, and Z. Bor, „Sub-100 nm lines produced by direct laser ablation in polyimide,” Appl. Phys. Lett. 58/24 (1991) 2761-2763
- [197]P. Schiebener, J. Staub, J.M.H. Levelt Sengers, J.S. Gallagher: „Refractive index of water and steam as function of wavelength, temperature and density”, J. Phys. Chem. Ref. Data 19 (1990) 677-717

10 KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Hopp Bélának, hogy jó érzékkel egy olyan eljárás vizsgálatára ösztönzött, ami jelentős nemzetközi érdeklődésre tartott számot, és számos alkalmazási lehetőséggel bír. Hálával tartozom azért is, mert az eredményeimet részben az általa biztosított keretből számos nemzetközi konferencián is bemutathattam, ahol alkalmam nyílt e tudományterületen dolgozó kutatókkal rendkívül hasznos tapasztalatcserére, tudományos kapcsolatok építésére. Köszönöm az általa átadott tudást és tapasztalatot, amely nagyban hozzásegített a hatékony és eredményes munkavégzéshez.

Köszönöm Dr. Bor Zsolt professzornak a témám iránti érdeklődését, hasznos ötleteit. Külföldről hazatérve sajnos a nem túl hosszú beszélgetésink alkalmával is lelkesen, csillogó szemmel ötletelt, felbecsülhetetlen biztatást adva ezzel további kísérleteimhez, ami megerősített abban, hogy érdemes a kutatási témámmal részletesen foglalkozni.

Hálával tartozom Dr. Smausz Tominak a kísérletezéshez nyújtott ötleteiért, valamint az értekezésemmel kapcsolatos nagyon hasznos javaslataiért, megjegyzéseiért.

Köszönöm Dr. Budai Juditnak az ellipszometriai mérésekben nyújtott segítségét, valamint a közös munkánkban tanúsított konstruktív hozzáállását. Köszönettel tartozom Dr. Schay Zoltánnak a röntgen-fotoelektron spektroszkópiás mérések elvégzésében és kiértékelésében nyújtott segítségét. Köszönöm Dr. Osvay Károlynak, Sipos Áronnak és Dr. Csete Máriának a két-nyaláb interferenciás kísérleteimben nyújtott segítségüket, hasznos tapasztalataikat.

Köszönöm a konferenciákon és a MAAD-MÖB kutatócsere keretében folytatott nagyon hasznos tapasztalatcserét a témámban dolgozó külföldi kutatóknak: Dr. Hiroyuki Niionak, Dr. Rico Böhme-nek, Dr. Klaus Zimmernek, Dr. Giedrius Kopitkovasnak, Dr. Thomas Lippertnek és Dr. Jürgen Ihlemann-nak.

Köszönöm a szegedi lézeres iskola professzorainak, Dr. Bor Zsoltnak, Dr. Szabó Gábornak, Dr. Rácz Bélának és Dr. Szatmári Sándornak, hogy biztosították a kísérleteimhez szükséges infrastruktúrát. Köszönet illeti a Fizikus Tanszékcsoportban dolgozó összes munkatársat – ideértve az irodán vagy a műhelyben dolgozókat is –, akik valamilyen módon segítették munkámat.

Köszönettel tartozom a Knorr-Bremse Kft. vezetőinek a dolgozatom írása idején tanúsított türelméért, az ez idő alatt elvégzendő feladataim jelentős mérsékléséért. Köszönöm a Műszaki és Anyagtudományi Intézetben dolgozó kollégáim támogatását.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm szüleimnek a támogatást és a belém vetett bizalmat. Köszönöm barátnőmnek a bátorítást, a nyugodt háttérrel és a végtelen türelmet.