

08

## Особенности процесса воздействия лазерного излучения на тонкие пленки молибдена

© А.В. Волков<sup>1,2</sup>, Н.Л. Казанский<sup>1,2</sup>, О.Ю. Моисеев<sup>1</sup>, В.Д. Паранин<sup>2</sup>, С.Д. Полетаев<sup>1,2</sup>, И.В. Чистяков<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт систем обработки изображений РАН,  
43001 Самара, Россия

<sup>2</sup> Самарский государственный аэрокосмический университет им. акад. С.П. Королева (национальный исследовательский университет),  
443086 Самара, Россия

<sup>3</sup> ООО Интерлаб,  
127055 Москва, Россия  
e-mail: sergpolet@gmail.com

(Поступило в Редакцию 2 марта 2015 г.)

Проведены исследования процесса воздействия лазерного излучения на пленки молибдена толщиной менее 100 nm. Представлены экспериментальные доказательства гипотезы, согласно которой пленки тугоплавких металлов способны подвергаться абляции при воздействии лазерного излучения за счет образования промежуточной оксидной фазы. Объяснен эффект трехкратного уменьшения ширины зоны абляции при воздействии сканирующего лазерного излучения.

### Введение

Известен ряд методов формирования топологического изображения непосредственно в слое рабочего материала, основанных на локальной обработке материала лазерным излучением, которая позволяет снизить себестоимость изготовления микроструктур произвольной конфигурации. Методы можно разделить на термофизические (рекристаллизация или прямое испарение вещества — абляция) и термохимические (окисление) [1]. В настоящее время широко распространены термохимические методы, однако в последние годы все большее применение находит один из нелинейных процессов, так называемый процесс абляции [2]. Отличительная особенность обоих методов заключается в возникновении полезных размерных эффектов в тонких пленках и поверхностных слоях массивных материалов, позволяющих увеличить пространственное разрешение создаваемых структур.

Исследование описанных выше явлений имеет большое значение для дальнейшего развития лазерных технологий формирования микро- и наноструктур [1].

Традиционно процессы лазерной абляции металлов под действием лазерного излучения с умеренной и высокой ( $10^5 - 10^9$  W/cm<sup>2</sup>) плотностями мощности могут быть описаны в рамках тепловой модели разрушения [3]. В рамках этой модели удаление вещества происходит исключительно за счет термофизических процессов — взрывного испарения (сублимации) и выноса вещества по краям зоны воздействия лазерного луча.

В [4] было определено, что процесс удаления пленок молибдена происходит при плотностях мощности лазерного излучения, лежащих ниже теоретических значений порога абляции. Такое же явление отмечено и в рабо-

те [5]. Чтобы объяснить этот феномен была выдвинута гипотеза, согласно которой процесс абляции пленок протекает двустадийно с предварительным окислением металлического слоя [6]. Было показано, что оксид молибдена благодаря своим физическим свойствам значительно более восприимчив к воздействию лазерного излучения, чем исходный металл. Таким образом, существующая тепловая модель разрушения была дополнена термохимическими процессами взаимодействия лазерного излучения с веществом, однако в [6] не приведены экспериментальные подтверждения выдвинутой гипотезы.

Второе явление, наблюдавшееся в [4], заключается в уменьшении ширины зоны абляции. Лучшие образцы показали значения 0.25–0.3  $\mu$ m при исходном диаметре фокального пятна 0.8  $\mu$ m. Предположительно, наблюдаемый эффект связан с изменением оптических свойств (вызванных изменением химического состава) пленки. Целью данной статьи является исследование термохимических и размерных эффектов, возникающих в тонких пленках молибдена под действием лазерного излучения с плотностью мощности порядка 107 W/cm<sup>2</sup>.

### Подготовка образцов

Основанием для нанесения пленок молибдена служили оптически гладкие стеклянные подложки (шероховатость rms = 0.001  $\mu$ m) размером 50 × 50 mm, толщиной 3 mm. Пленки молибдена с толщинами 17, 35 и 70 nm наносились магнетронным способом на установке „Caroline D-12A“ [5] при следующих условиях: мощность магнетрона — 700 W, температура подложек — 200°C, давление аргона —  $2.0 \cdot 10^{-1}$  Pa. Время напыления

определяло конечную толщину пленок и находилось в пределах от 2 до 8 min.

Для исследований в пленках формировались структуры на станции лазерной записи CLWS200 ( $P = 100 \text{ mW}$ ,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ , диаметр фокального пятна  $d = 0.8 \mu\text{m}$ ) в режиме непрерывного кругового сканирования [7]. Структура записи — концентрические кольца с шагом  $3 \mu\text{m}$  и внешним радиусом  $3 \text{ mm}$ ; величина мощности для каждого кольца уменьшалась от 100% в точке наибольшего радиуса до 0 в центре с шагом 0.5%. Скорость вращения образца —  $10 \text{ s}^{-1}$ . Указанные параметры процесса соответствовали максимальной плотности мощности лазерного излучения  $E_{\text{max}} = 2 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ .

Для спектрофотометрических исследований, пленки подвергались сплошной модификации поверхности в стационарном режиме путем нагрева и выдержки подложек в муфельной печи при температуре  $600^\circ\text{C}$ , что соответствует интенсивному окислению молибдена. Время выдержки образцов составляло 1.5, 3.5, 7.5 и 15 min. С целью измерения высоты микрорельефа часть образцов перед выдержкой в печи структурировалась литографическим способом.

Спектральное пропускание подложки в диапазоне 400–700 nm было близко к равномерному как до, так и после отжига и составляло  $90 \pm 1\%$ .

## Анализ результатов и обсуждение

На рис. 1 приведены результаты исследования элементного состава поверхности образца, подвергнутого лазерному воздействию, методом рентгеноспектрального анализа (сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM3030 со встроенным энергодисперсионным спектрометром). На рис. 1, *a* прямоугольником показана область, в которой анализировался элементный состав. Левая половина прямоугольника соответствует области лазерного воздействия.

Представленный на рис. 1, *b* спектральный состав (элементы Cr, Na, Mg, Ca, Si) соответствуют материалу подложки. В табл. 1 сведены данные о процентном содержании элементов исходной пленки до и после лазерного воздействия. Видно, что после обработки количество кислорода возрастает в 1.5 раза, и, несмотря на то, что данный вид анализа не представляет данных о доле кислорода в связанном состоянии, сам по себе этот факт в сочетании с небольшим уменьшением содержания молибдена может свидетельствовать об образовании оксидной фазы в области термического воздействия. Увеличение концентрации кислорода также нельзя объяснить увеличением площади поверхности подложки после абляции, поскольку это приводило бы к одновременному увеличению концентрации кремния. Однако здесь наблюдается сокращение концентрации кремния с 37.63 до 30.73%, а также небольшое снижение концентрации других элементов, входящих в состав материала подложки. Отсутствие нитридных соединений

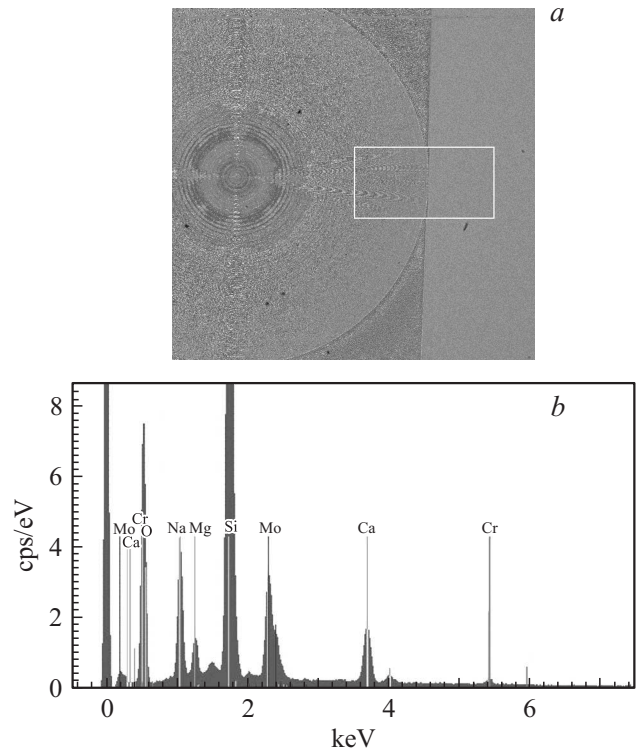


Рис. 1. Область исследования (*a*) и выходные данные рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа поверхности образца после лазерной обработки (*b*).

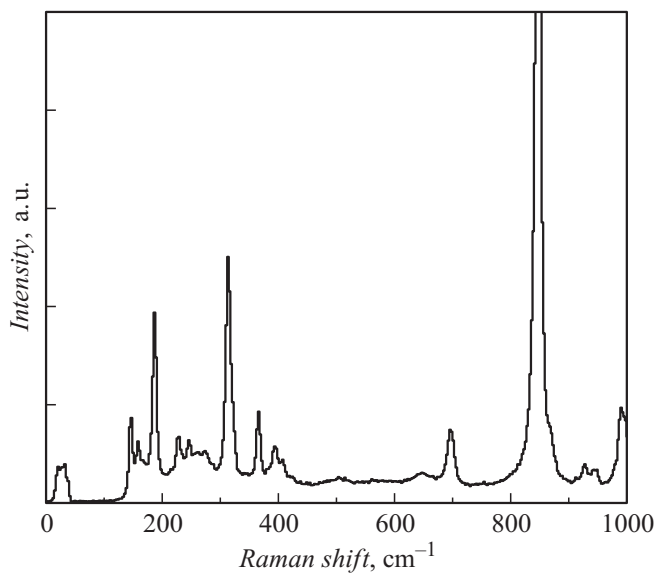
делает представленный механизм деструкции достаточно завершенным, не требующим учета влияния дополнительных химических агентов.

На рис. 2 представлен спектр комбинационного рассеяния для пленок толщиной 35 nm с выдержкой 3.5 min. Измерения проводились на приборе „NTEGRA Spectra“. Первый пик около 0 соответствует частоте рабочего излучения. Наблюдаемый спектр идеально соответствует спектру, приведенному в [8] для аморфной структуры  $\text{MoO}_3$ .

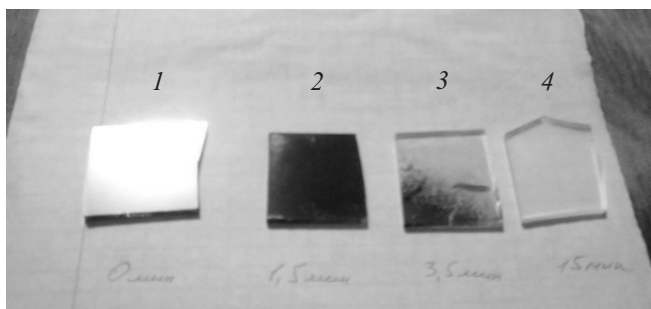
В табл. 2 приведены значения шероховатости и толщины пленок, полученные методами интерферометрии и профилометрии, в зависимости от времени выдержки

Таблица 1. Концентрация элементов до и после лазерного воздействия

Элемент	Серия	Концентрация элементов	
		до (норм), %	после (норм), %
Кремний	K	37.63	30.73
Кислород	K	26.82	40.15
Молибден	L	17.08	13.51
Натрий	K	7.92	7.18
Кальций	K	7.39	5.80
Магний	K	1.98	1.73
Хром	K	1.17	0.91



**Рис. 2.** Спектр комбинационного рассеяния (толщина пленки 35 nm, время выдержки в печи 3.5 min).



**Рис. 3.** Изменение окраски и пропускания пленок молибдена толщиной 70 nm при различном времени отжига; 1 — 0, 2 — 1.5, 3 — 3.5, 4 — 15 min.

в печи. Эксперименты показали рост толщины с увеличением выдержки, что связано с образованием оксидной пленки. При выдержке, превышающей 1.5 min, также наблюдается увеличение шероховатости поверхности. За 3.5 min толщина оксидной пленки достигает максимально возможной, что хорошо согласуется с расчетными значениями, полученными в [6]. С дальнейшим увеличением времени выдержки шероховатость резко возрастает, а высоту микрорельефа становится невозможно измерить, что свидетельствует об испарении образующегося

**Таблица 2.** Зависимость шероховатости и толщины пленок от времени выдержки в печи

Время $t$ , (min)	Шероховатость $rms$ , $\mu\text{m}$	Толщина $h$ , nm
1.5	0.001	120
3.5	0.02	200
7.5	0.1	—
15	0.2	—

оксида (в последних двух строках таблицы приводятся минимальные значения высоты рельефа).

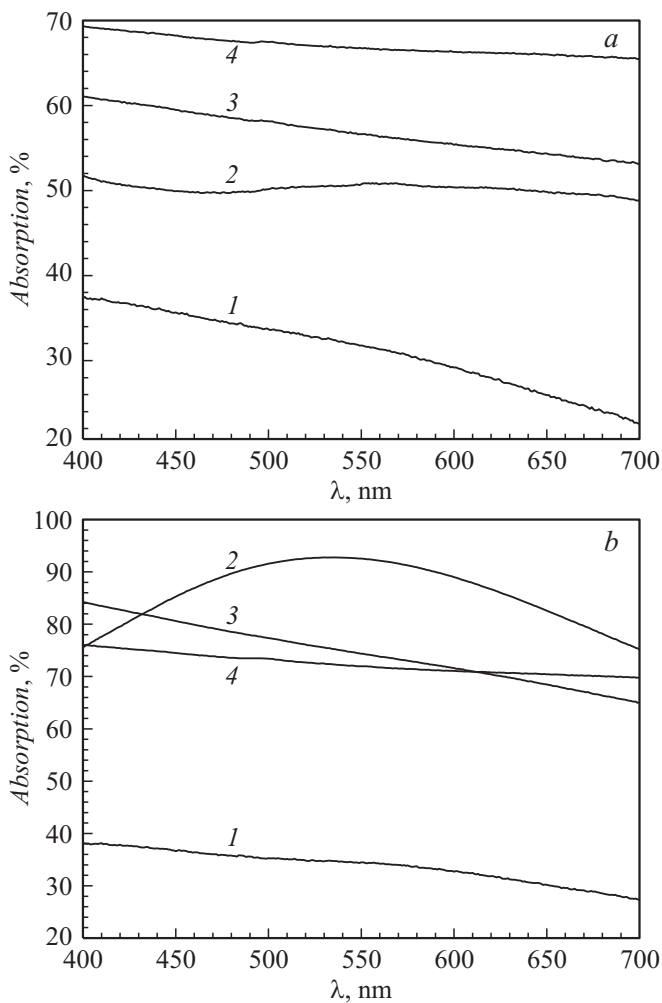
Небольшое время отжига образцов приводило к постепенному исчезновению металлического блеска за счет частичного окисления слоя молибдена. При дальнейшем нагреве металлический блеск пропал полностью, пропускание значительно улучшалось, а поверхность приобретала белесый матовый цвет. Изменение окраски и пропускания пленок молибдена толщиной 70 nm при различном времени отжига показано на рис. 3.

Важно отметить, что данные эксперименты проводились при температуре, существенно меньшей температуры интенсивного кипения оксида молибдена. Их цель заключалась в демонстрации принципиальной возможности механизма образования углубления в пленке путем окисления и испарения оксида. В реальных условиях при воздействии лазерного излучения можно считать, что в областях с температурой менее 800°C (температура плавления) образующийся оксид стабилен.

Оптическое поглощение образцов в видимом диапазоне исследовалось на спектрофотометре Shimadzu UV-2450. Шаг измерения составлял 1 nm, спектральная ширина щели — 1 nm, режим сканирования — однократный. Шумы измерения при указанных настройках не превосходили  $\pm 0.1\%$ . Коэффициент поглощения  $A(\lambda)$  определялся по формуле [9]:  $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$ , где  $R(\lambda)$ ,  $T(\lambda)$  — отражение и пропускание соответственно. Измерение отражения и пропускания проводилось в сходящемся пучке с угловой апертурой  $\pm 5^\circ$  и эллиптичностью поляризации 3 : 1–4 : 1.

Проведенные исследования выявили монотонное увеличение поглощения образцов с исходной толщиной пленки 35 nm (рис. 4, a). Для образца с толщиной пленки 70 nm увеличение пропускания от времени окисления является немонотонным (рис. 4, b). Это обусловлено неполным окислением молибдена при времени отжига 1.5, 3.5 min, что выражается в частичном металлическом блеске пленки. Оксид молибдена обладает высоким показателем преломления (около 2.04 [9]), а при окислении наблюдается рост толщины пленки в 2–3 раза. Вследствие этого на некоторых оптических характеристиках был отмечен интерференционный характер пропускания  $T(\lambda)$ . Дальнейшему развитию интерференции препятствует возрастающее поглощение пленок и увеличение шероховатости поверхности.

В целом из полученных данных следует, что увеличение времени отжига приводит к существенному (кратному) повышению оптического поглощения образца. Если рассматривать процесс в динамике, то это, в свою очередь, усиливает теплопоглощение, приводя к резкому росту температуры. В результате образования оксида термическое сопротивление пленки в вертикальном направлении резко снижается, что препятствует латеральному распространению теплового поля. Последняя тенденция сохраняется и при достижении температуры кипения оксида (1155°C) за счет изотермического характера испарения. Увеличение температуры также



**Рис. 4.** Вычисленное поглощение образца с исходной толщиной пленки молибдена 35 nm (*a*) и 70 nm (*b*) при различном времени отжига: 1 — 0, 2 — 1.5, 3 — 3.5, 4 — 15 min.

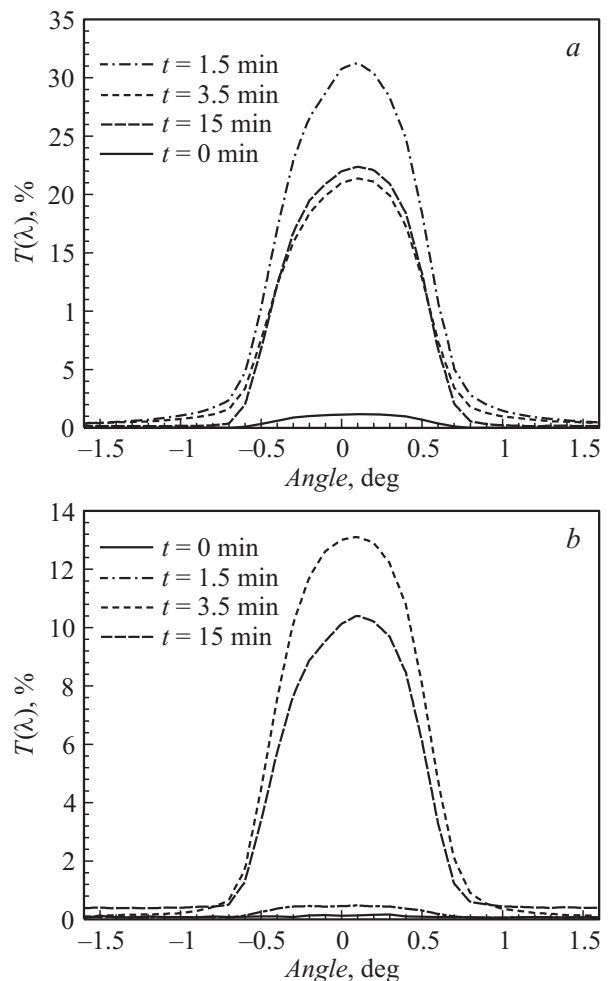
приводит к дополнительному росту поглощательной способности [10], что усиливает положительную связь между этими величинами. Благодаря этим процессам происходит ускоренная абляция пленок молибдена — оксида молибдена в центральной части лазерного пучка, где интенсивность излучения максимальна. Подобное координатно-зависимое увеличение поглощения эквивалентно более острой фокусировке пучка и способствует повышению разрешения при лазерном формировании микроструктур.

Следует отметить, что на измеряемую величину пропускания  $T(\lambda)$  и отражения  $R(\lambda)$  оказывает влияние шероховатость поверхности. Увеличение шероховатости при окислении занижает величины  $T(\lambda)$ ,  $R(\lambda)$  и завышает расчетное поглощение  $A(\lambda)$ . Для изучения влияния времени окисления (косвенно — шероховатости) на рассеяние излучения производилось измерение индикатрисы рассеянного излучения (рис. 5). Измерения выполнялись на спектральном эллипсометре J.A. Woollam V-VASE в диапазоне углов рассеяния  $\pm 5^\circ$  с шагом

$0.1^\circ$ . В качестве зондирующего излучения использовался *s*-поляризованный пучок с длиной волны 532 nm при спектральной ширине щели монохроматора 5 nm. Диаметр ирисовой диафрагмы фотоприемника составлял 1.5 mm, диафрагма была удалена от образца на 15 см.

Для образца с исходной толщиной пленки 35 nm наблюдается незначительное уширение индикатрисы излучения при углах  $0.8\text{--}1.5^\circ$  для времени отжига 1.5 и 3.5 min (рис. 5, *a*). Увеличение времени отжига до 15 min приводит к снижению рассеяния излучения до состояния не окисленной пленки. Для образца с исходной толщиной пленки 70 nm также наблюдается уширение диаграммы направленности рассеянного излучения от времени отжига (рис. 5, *b*). В отличие от предыдущего случая, отжиг в течение 15 min приводит к еще большему рассеянию излучения, наблюдаемому в диапазоне углов  $\pm 7^\circ$ . При этом энергия рассеянного излучения, вычисленная как площадь индикатрисы при углах  $0.8\text{--}7^\circ$ , много меньше энергии параксиально распространяющегося света.

В целом исследование показало, что рассеяние излучения образцов не столь значительно по сравнению с



**Рис. 5.** Индикатрисы рассеяния образцов с исходной толщиной пленки молибдена 35 (*a*) и 75 nm (*b*) при различном времени отжига.

рабочей апертурой приемной части спектрофотометра и не может вызывать кратного изменения пропускания  $T(\lambda)$ , отражения  $R(\lambda)$ . Следовательно, применение вышеприведенной формулы для расчета  $A(\lambda)$  является правильным.

Следует отметить, что измеренное поглощение свойственно преимущественно пленке молибдена — оксида молибдена. Поглощение стеклянных подложек, подвергнутых отжигу в тех же режимах, оставалось практически неизменным и не превосходило 0.5% на длине волны лазерного излучения.

## Заключение

Представленные экспериментальные данные подтверждают ранее выдвинутую нами гипотезу, согласно которой пленки тугоплавких металлов способны подвергаться абляции при низкоэнергетическом лазерном воздействии за счет образования промежуточной оксидной фазы. Методами энергодисперсионной спектроскопии и комбинационного рассеяния света установлено наличие оксидной фазы на поверхности пленок. Наличие оксидной фазы также подтверждают данные об изменении шероховатости и толщины пленок по мере выдержки при температуре интенсивного окисления молибдена. Данные спектроскопии позволили объяснить эффект трехкратного уменьшения ширины зоны абляции при воздействии сканирующего лазерного излучения. Полученные результаты открывают возможность дальнейшего развития лазерных технологий для изготовления оптических наноструктур с применением пленок тугоплавких металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 13-07-97005p\_поволжье\_a, № 14-07-00177a) и РНФ (грант № 14-19-00114).

Авторы выражают благодарность фирме „ООО Интерлаб“ (Россия, Москва) за помощь в исследовании образцов и определение их элементного состава на микроскопе Hitachi TM3030.

## Список литературы

- [1] Вейко В.П., Корольков В.И., Полецук А.Г., Саметов А.Р., Шахно Е.А., Ярчук М.В. // Квантовая электроника. 2011. Т. 41. № 7. С. 631–636.
- [2] Kononenko T.V., Kononenko V.V., Konov V.I., Pimenov S.M., Garnov S.V., Tishchenko A.V., Prokhorov A.M., Khomich A.V. // Appl. Phys. A. 1999. Vol. 68. С. 99–102.
- [3] Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
- [4] Волков А.В., Моисеев О.Ю., Полетаев С.Д., Чистяков И.В. // Компьютерная оптика. 2014. Т. 38. № 4. С. 757–762.
- [5] Heise G., Englmaier M., Hellwig C., Kuznicki T., Sarrach S., Huber Heinz P. // Appl. Phys. A: Materials Science & Processing. 2011. V. 102. N 1. P. 173–178.
- [6] Волков А.В., Казанский Н.Л., Моисеев О.Ю., Полетаев С.Д. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 2. С. 107–111.
- [7] Казанский Н.Л. // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13. № 4. С. 54–62.
- [8] Battaglia C., Yin X., Zheng M., Sharp Ian D., Chen T., McDonnell S., Azcatl A., Carraro C., Ma B., Maboudian R., Wallace R.M., Javey A. // Nano Lett. 2014. Vol. 14. P. 967–971.
- [9] Яковлев П.П., Мешков Б.Б. Проектирование интерференционных покрытий. М.: Машиностроение, 1987. 185 с.
- [10] Либенсон М.Н. Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние. СПб.: Наука, 2007. 423 с.