

13;15

## Формирование микрорельефа методом термического окисления пленок молибдена

© Н.Л. Казанский<sup>1,2</sup>, О.Ю. Моисеев<sup>1</sup>, С.Д. Полетаев<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)

E-mail: sergpolet@gmail.com

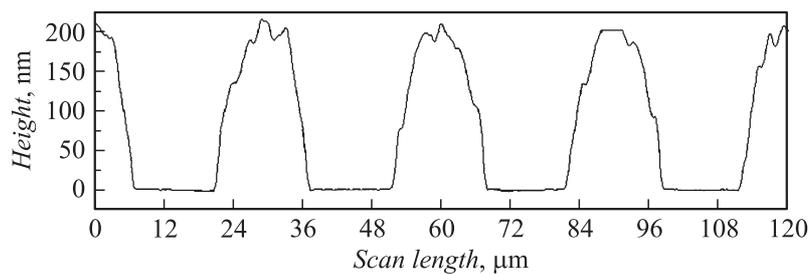
Поступило в Редакцию 25 сентября 2015 г.

Исследуется возможность формирования микрорельефа дифракционных оптических элементов путем термического окисления тонких пленок молибдена. Показано, что в процессе термического окисления прирост толщины исходной пленки может достигать трехкратного значения. При этом сохраняется оптическое качество поверхности.

Актуальным в различных областях науки и техники является использование микро- и наноструктур в форме поверхностного рельефа на кварцевых или стеклянных пластинах. Микроструктуры могут быть основой дифракционных оптических элементов (ДОЭ), микроэлектромеханических систем, датчиков и т.д. [1].

Микрорельеф в подложках формируется различными методами: жидкостным травлением [2], ионно-реактивным травлением [3], литографией [4]. Все эти методы характеризуются применением тонкопленочных контактных масок и фотошаблонов, а также наличием химически активной среды.

Для формирования микрорельефа в ряде случаев представляется перспективным применение металлических пленок, характеризующихся высоким соотношением (свыше 2.5) между объемами (толщинами) оксида и исходного металла. В этом отношении лидирующую позицию занимает молибден. Соотношение  $V_{\text{MoO}_3}/V_{\text{Mo}}$  составляет около 3.5 [5]. Столь высокое приращение толщины слоя исходного металла в процессе окисления может быть полезно при создании ряда устройств,



Профилограмма микрорельефа для образца с выдержкой 60 s при температуре 450°C.

например фазовых ДОЭ, работающих в УФ- и видимом диапазонах длин волн. Замена технически сложных итерационных операций травления простой операцией окисления позволит сократить количество стадий и время производственного цикла, что приведет к удешевлению конечной продукции. Дополнительным преимуществом является высокий показатель преломления оксида молибдена, позволяющий значительно уменьшить глубину микрорельефа ДОЭ (а следовательно, и толщину исходного металла) по сравнению со стандартными материалами (кварц, силикатное стекло) [6].

Ранее было показано, что при термическом воздействии пленки молибдена окисляются с образованием оксида  $\text{MoO}_3$  постоянного стехиометрического состава [7]. В данной работе исследуется возможность формирования микрорельефа путем термического окисления тонких пленок молибдена.

Микрорельеф формировался в следующей последовательности технологических операций: напыление тонкой пленки молибдена на подложку; создание топологического рисунка; формирование микрорельефа термическим окислением металлической пленки.

Основанием для нанесения пленок молибдена служили оптически гладкие стеклянные подложки (шероховатость  $rms = 0.001 \mu\text{m}$ ) размером  $12.5 \times 25 \text{ mm}$ , толщиной 3 mm. Пленки молибдена толщиной 65 nm наносились магнетронным способом на установке „Caroline D-12A“ при следующих условиях: мощность магнетрона 700 W, температура подложек 200°C, давление аргона  $2.0 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$ , время напыления 8 min.

Топологический рисунок формировался литографическим способом. На подложку методом центрифугирования при скорости 2000 rpm

Зависимость толщины и шероховатости пленок от времени выдержки в печи при температуре 450°C

Время выдержки $t$ , s	Толщина $h$ , nm	Шероховатость $rms$ , nm
15	85	1
30	115	1
45	200	2
60	195	2
75	185	4
90	180	5
105	180	7
120	—	35

наносился позитивный фоторезист ФП9120 толщиной 1.5  $\mu\text{m}$ . Затем фоторезист сушился в печи при температуре 90°C в течение 15 min и засвечивался ультрафиолетовой лампой (длина волны 280 nm) через фотошаблон, представлявший собой радиальную кольцевую микроструктуру с переменным периодом от 10 до 80  $\mu\text{m}$ . Рисунок проявлялся в 2%-м растворе NaOH. Затем фоторезист закреплялся выдержкой в печи в течение 30 min при температуре 150°C. Незащищенные участки пленки молибдена удалялись в 2%-м растворе красной кровяной соли. После травления остатки фоторезиста удалялись ацетоном. Перед окислением образцы обезжиривались в смеси изопропилового спирта и ацетона в равных частях и промывались дистиллированной водой.

Затем образцы подвергались выдержке в муфельной печи при температуре 450°C. Время выдержки задавалось в пределах 0–120 s с интервалом 15 s.

В таблице приведены значения высоты и шероховатости микро рельефа, полученные методами профилометрии (профилометр KLA Tencor P16+) и интерферометрии (интерферометр Zygo 7600), в зависимости от времени выдержки в печи. Видно, что максимальная высота микро рельефа 200 nm достигается за время около 45 s, что соответствует трехкратному росту высоты микро рельефа. Затем высота микро рельефа незначительно уменьшается. После 120 s наблюдается значительный рост шероховатости, что можно объяснить началом сублимации пленки. Вплоть до времени 120 s шероховатость не превышает

порядка чистоты поверхности подложки, что говорит о сохранении высокого качества микрорельефа. На рисунке приведена профилограмма для образца с выдержкой 60 s, демонстрирующая высоту микрорельефа.

Молибден подчиняется линейному закону роста оксидной пленки [8] (в нашем случае до момента времени 45 s). Высота микрорельефа  $h$  зависит от времени выдержки в печи  $t$  и может быть определена по формуле

$$h = AC_0t \exp(-E_a/RT), \quad (1)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель, характеризующий частоту столкновений реагирующих молекул,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $C_0$  — концентрация окислителя,  $E_a$  — энергия активации реакции окисления молибдена (для данного случая  $E_a = 140$  kJ/mol [9]),  $T$  — температура окисления.

Таким образом, показана возможность формирования микрорельефа на основе термического окисления тонких пленок молибдена. Эксперименты показали трехкратный прирост толщины пленки при сохранении шероховатости порядка чистоты поверхности подложки, что говорит о высоком качестве микрорельефа. Полученные результаты позволяют сократить количество стадий и время технологического цикла, что упрощает создание разнообразных микро- и наноструктур, например ДОЭ, работающих в УФ- и видимом диапазонах длин волн. Вследствие высокого показателя преломления оксида молибдена такие ДОЭ будут отличаться небольшой высотой микрорельефа по сравнению с широко распространенными элементами на кварцевых стеклах.

Другой важный вывод представленных исследований заключается в потенциальной возможности применения тонких пленок молибдена для создания отражающего микрорельефа с непрерывным профилем, что является предметом дальнейших исследований.

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

## Список литературы

- [1] *Ihleman J., Schafer D.* // Appl. Surf. Science. 2002. V. 197–198. P. 856–861.
- [2] *Черниенко А.В., Астрова Е.В., Жарова Ю.А.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 22. С. 17–24.

- [3] *Dekker J., Kolari K., Puurunen R.L.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. V. 24(5). P. 2350–2355.
- [4] *Fuhua Z., Yongjun X., Sulian X., Gang L., Shiping H., Shaojun F.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 6. С. 1–12.
- [5] *Авдеенко А.П., Поляков А.Е., Юсина А.Л., Гончарова С.А.* Коррозия и защита металлов: Справ. пособие. Краматорск: ДГМА, 2004. 112 с.
- [6] Методы компьютерной оптики / Под ред. В.А. Сойфера. М.: Физматлит, 2003. 688 с.
- [7] *Волков А.В., Казанский Н.Л., Моисеев О.Ю., Полетаев С.Д.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 2. С. 107–111.
- [8] *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В.* Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002. 336 с.
- [9] *Горшунова В.П., Цветкова Т.Н.* // Вестник Брянского государственного технического университета. 2008. Т. 18. № 2. С. 66–68.