

05.1

## Особенности влияния ориентации и размера зерен на механические свойства тонкопленочных мембран Al/Mo

© Н.А. Дюжев, Е.Э. Гусев, И.В. Кушнарев, М.А. Махиборода, Д.А. Доброхотов, В.А. Беспалов

Национальный исследовательский университет „МИЭТ“, Москва, Россия  
E-mail: bubbledouble@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 22 января 2024 г.

Принято к публикации 22 января 2024 г.

Впервые изложена идея влияния ориентации и размера зерен на механические свойства тонкопленочных мембран. Апробация осуществлена на примере тонкопленочных материалов Al/Mo на Si-пластине с использованием метода выдувания. Экспериментально подтверждено, что горизонтальный размер зерен Mo изменяется в диапазоне от 27 до 67 nm, размер зерен Al варьируется от 166 до 502 nm, зерна ориентированы во взаимно перпендикулярном направлении. Вертикальный размер зерен совпадает с толщиной пленки при толщинах до 1130 nm для Mo и при толщинах до 1000 nm для Al. При варьировании последовательности осаждения слоев Al и Mo достигается увеличение критического давления разрыва и двухосного модуля упругости более чем на 50%. В частности, для мембраны диаметром 0.5 mm критическое давление разрыва увеличилось от 3.32 до 5.77 atm, а двухосный модуль упругости — от 400 до 691 GPa. Критическое давление значительно возрастает при использовании пленок с большими зёрнами, ориентированных перпендикулярно направлению нагрузки.

**Ключевые слова:** размер зерен, механические свойства, тонкие пленки.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.09.57561.19833

Одной из важнейших задач в области механики и конструкционного проектирования является определение механических напряжений в элементах конструкций и механизмов [1]. Например, в области разработки преобразователей физических величин (сенсоров) одну из ключевых ролей выполняет тонкопленочная мембрана, выполненная по кремниевой МЭМС микро- и нанотехнологии. Таким образом, совершенствование механических свойств материала мембраны позволяет улучшить выходные характеристики сенсоров.

В качестве технологических способов повышения механической прочности может использоваться эффект уменьшения толщины единичного слоя (при сохранении общей толщины) [2,3]. Под единичным слоем подразумевается один слой из набора слоев одинаковой толщины, составляющих общую толщину тонкой пленки (мембраны). Эффект достигается за счет уменьшения количества дефектов в объеме пленок. Толщина единичного слоя материала коррелирует с размером зерен материала. Увеличение количества границ (количество составляющих слоев) между материалами при сохранении общей толщины позволяет уменьшить размер дефектов за счет образования барьеров скольжения. К другим факторам повышения механической прочности относят уменьшение размера зерен за счет изменения атомного соотношения между элементами в сплаве [4], уменьшение поверхностных дефектов [5], переход от прямоугольной к многоугольной (круглой) форме мембраны, легирование материала пленки атомами меди [6], кремния [7].

Таким образом, разработчик может выбрать баланс между затраченным временем на проведение процесса и необходимой величиной механической прочности материала.

Как известно, уменьшение величины внутренних механических напряжений позволяет улучшить характеристики устройства [8] (в нашем случае увеличить механическую прочность). Использование высокопрочной мембраны позволяет расширить верхний диапазон измерения устройств мембранного типа, например датчиков давления, датчиков расхода газа или воздуха. В настоящей работе тонкие пленки были сформированы магнетронным способом на Si-подложке при температуре 180°C, уровень вакуума в рабочей камере составляет 0.2 mbar (установка МАГНА). Параметры процесса формирования пленок аналогичны для молибдена и алюминия, скорость напыления для алюминия 50 nm/min, для молибдена 62 nm/min.

С применением метода Стони [9] был проведен анализ набора толщин алюминия и молибдена (табл. 1) и выбраны два образца тонких пленок на Si-подложке с механическими напряжениями, близкими к нулю: для пленки Al толщиной 316 nm — 71 MPa, для пленки Mo толщиной 495 nm — 14 MPa.

На рис. 1, а схематично показано направление внешнего воздействия (избыточного давления) относительно ориентации зерен материала мембраны, схематично представлено распределение механических напряжений по мембране, указана локальная область с механическими напряжениями, близкими к максимальному значению.

Таблица 1. Зависимость механических напряжений от толщины пленки

Тонкая пленка Al		Тонкая пленка Mo	
Толщина, nm	Механические напряжения, МПа	Толщина, nm	Механические напряжения, МПа
100	-538	330	-994
200	-339	430	-105
316	71	495	14
600	89	830	118
1000	2	1130	80

нию. Таким образом, для материала молибдена внешнее воздействие сонаправлено с ориентацией зерен. Для материала алюминия внешнее воздействие перпендикулярно ориентации зерен.

С увеличением площади контакта зерна и подложки будет возрастать значение механической прочности (критического давления разрыва) материала при данном виде внешнего воздействия. Как известно, максимальные механические напряжения возникают на границе мембрана/подложка и высока вероятность процесса разрушения материала по межзеренным границам. Максимальное значение механической прочности будет достигаться в случае, когда середина зерна располагается на границе мембрана/подложка. Таким образом, перспективна разработка технологических операций, позволяющих управлять ориентацией зерен в процессе формирования пленки. В случае активной эксплуатации прибора в условиях жесткой вертикальной и горизонтальной нагрузки желательно использовать набор чередующихся слоев с горизонтальной и вертикальной ориентацией зерен.

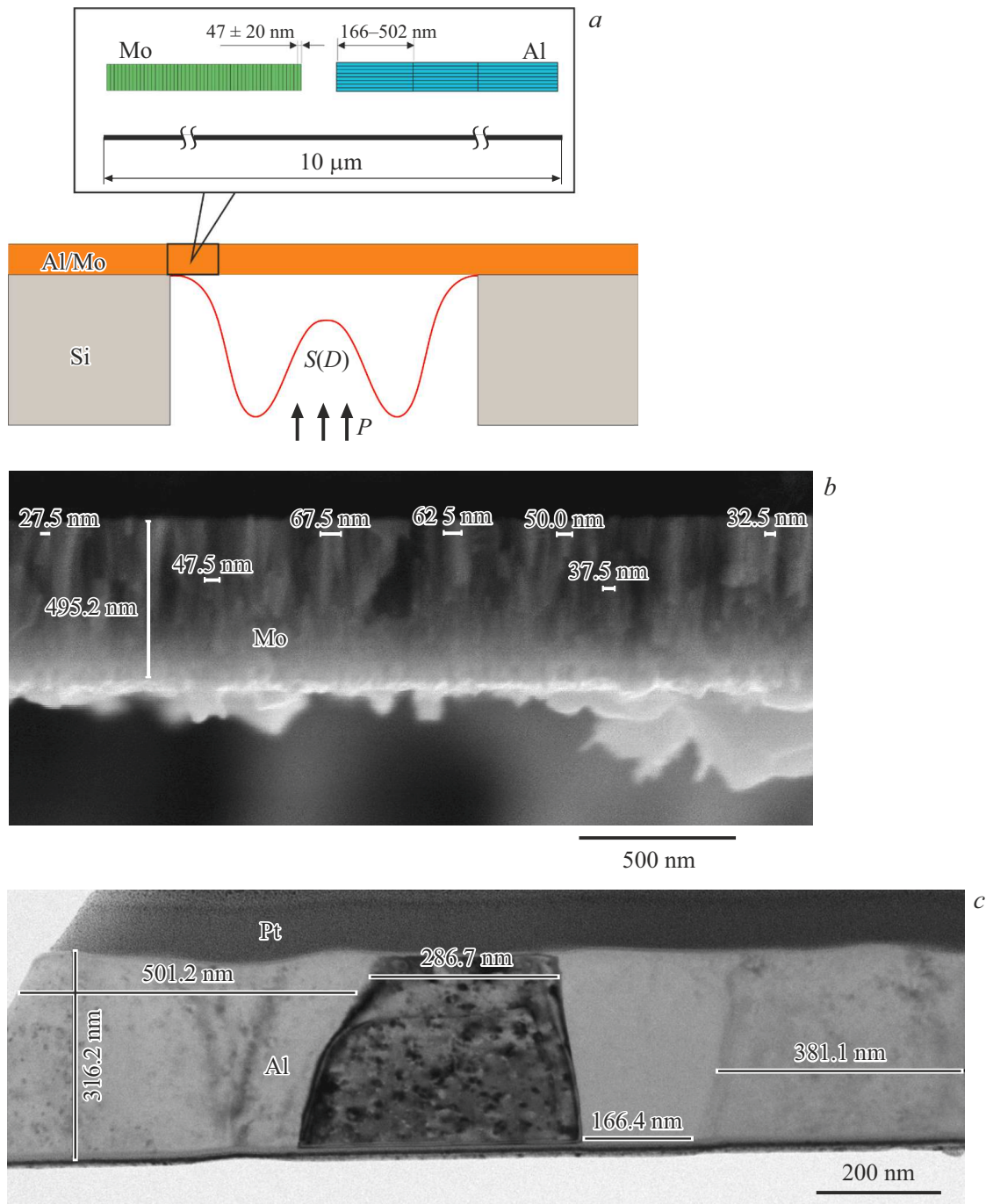
Провести качественную сравнительную оценку вероятности деформации можно с помощью контроля размера зерен и площади мембраны, на которой значения механических напряжений близки к максимальным, т.е. превышают значение в центральной области мембраны. Согласно экспериментальным данным (рис. 1, *b* и *c*), размер зерен молибдена изменяется в диапазоне от 27 до 67 nm, а размер зерен алюминия варьируется от 166 до 502 nm. Микроизображение пленки молибдена получено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta FEI 3D при ускоряющем напряжении 10 kV, фокусном расстоянии 7.2 mm, угле наклона образца  $-2^\circ$ . Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнялось на электронном микроскопе Titan Themis 200 при ускоряющем напряжении 200 kV. По данным других исследователей размер (ширина) зерен алюминия изменяется от 500 до 1500 nm [10], средний размер (ширина) зерен молибдена составляет от 11.7 до 48.5 nm [11]. Таким образом, зерна алюминия более широкие, чем зерна молибдена. Значит, у пленки Al (по сравнению с пленкой Mo) меньшее ко-

личество границ на одинаковой площади мембраны, а следовательно, вероятность критической деформации меньше.

Для формирования структуры с набором чередующихся слоев, имеющих вертикальную (молибден) и горизонтальную (алюминий) ориентацию зерен, было осаждено 552 nm алюминия на пленку Mo и 350 nm молибдена на пленку Al для минимизации внутренних напряжений в пленке, обеспечения максимального запаса прочности и стойкости к различным видам нагрузки. Затем посредством фотолитографии и плазмохимического травления Si-подложки осуществлено формирование мембраны из Al-Mo.

Шероховатость измерялась при помощи оптического профилометра Wyko NT9300. Для всех типов образцов (чистая пластина кремния с кристаллографической ориентацией (100) (Si), тонкая пленка алюминия на кремниевой пластине (Si-Al), тонкая пленка молибдена на кремниевой пластине (Si-Mo), тонкие пленки молибдена и алюминия на кремниевой пластине (Si-Mo-Al и Si-Al-Mo) сканировалась область  $0.84 \times 3$  mm. Зависимость шероховатости ( $R_a$ ) от типа образца представлена на рис. 2. Таким образом, исходная пластина имеет наименьшую шероховатость 6.0 nm, для образца с одним типом пленки величина шероховатости ( $R_a = 6.2$  nm для молибдена и  $R_a = 13.7$  nm для алюминия) будет прямо пропорциональна горизонтальному размеру зерен, для образца с двумя типами пленки величина шероховатости зависит от типа материала верхнего измеряемого слоя ( $R_a = 11.3$  nm для верхнего слоя молибдена и  $R_a = 19.5$  nm для верхнего слоя алюминия).

Метод выдувания для измерения механических свойств тонких пленок осуществляется на стенде, в состав которого входят магистраль с возможностью подачи воздуха (вакуума, аргона или другого газа) под давлением до 7 atm, фильтр-регулятор MC104-D00, пропорциональный регулятор давления ER104-5PAP, баллон-ресивер с аналоговым манометром, оптический профилометр Veeco Wyko NT9300, образцы для исследования, плата управления. На рис. 3 представлен стенд для измерения механических свойств тонких пленок. Баллон-ресивер выполняет роль буферной емкости для сглаживания перепадов давления газа, а также

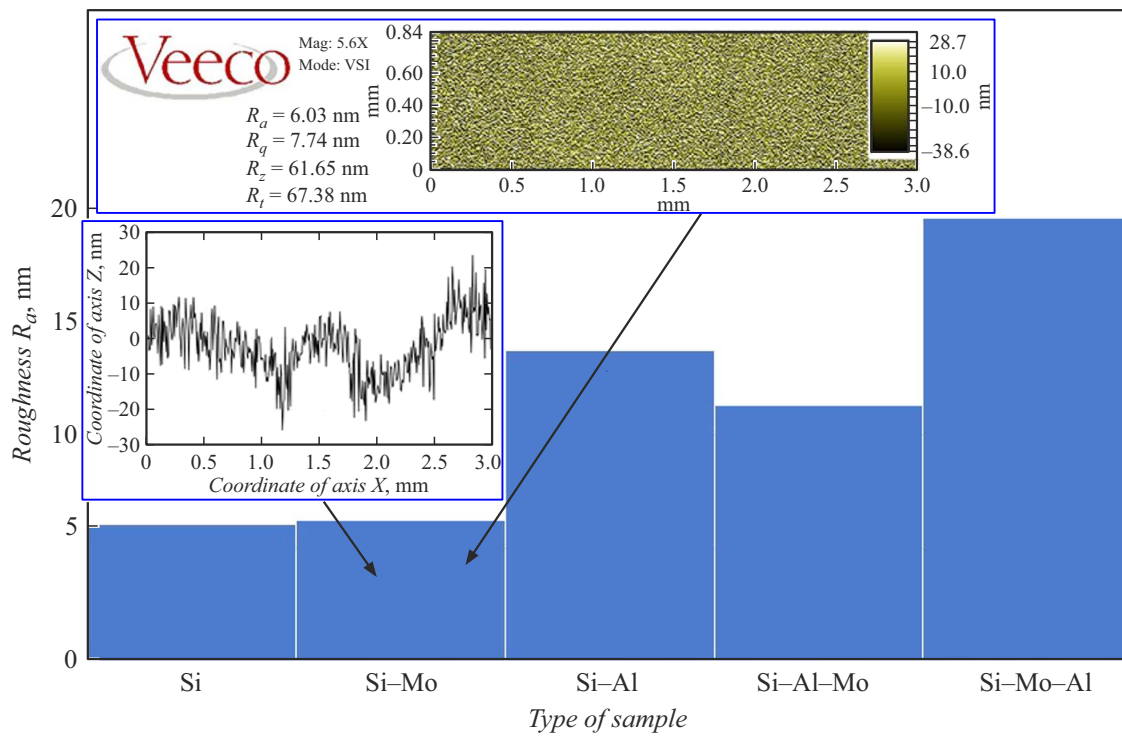


**Рис. 1.** *a* — взаимная ориентация зерен материала и внешнего воздействия; *b* — РЭМ-изображение пленки молибдена; *c* — ПЭМ-изображение пленки алюминия.

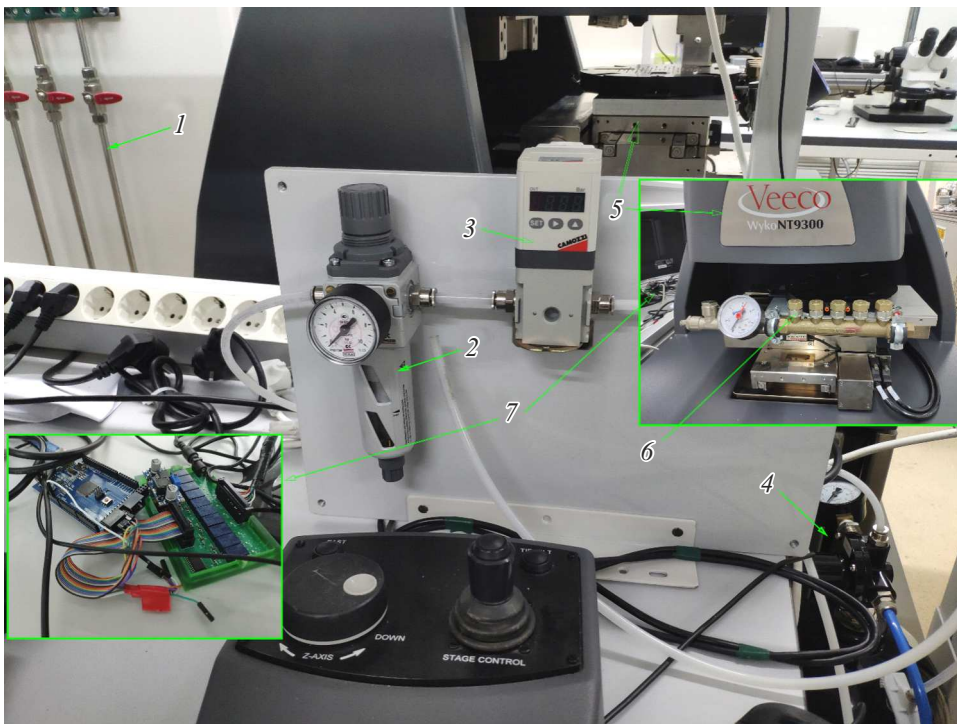
для общей стабильности системы. Подаваемый воздух поступает в фильтр регулятор MC104-D00 с фильтрующим элементом из HDPE (полиэтилен высокой плотности) мембранного типа с толщиной фильтрации  $25 \mu\text{m}$  по стандарту ISO 8573-1:2010. Регулятор давления отвечает за поддержание постоянного и контролируемого уровня избыточного давления. Несколько манометров расположено в различных точках стенда для обеспечения мониторинга уровней давления в ре-

жиме реального времени. Также имеются встроенные предохранительные клапаны для автоматического сброса избыточного давления в случае разрыва мембраны. Программное обеспечение для платы Arduino Mega 2560 позволяет управлять подачей и сбросом давления. Точность подачи избыточного давления составляет  $0.01$  atm.

Согласно методике выдувания, расчет двухосного модуля упругости  $E/(1-\mu)$  выполняют из зависимости



**Рис. 2.** Зависимость шероховатости от типа образца. На примере образца Si–Mo на вставках продемонстрированы распределение рельефа и автоматизированный расчет величины шероховатости ( $R_a$ ) с помощью программного обеспечения оптического профилометра Veeco Wyko NT9300.



**Рис. 3.** Стенд для измерения механических свойств тонких пленок. 1 — магистраль с возможностью подачи воздуха (вакуума, аргона или другого газа) под давлением до 7 atm, 2 — фильтр–регулятор MC104-D00, 3 — пропорциональный регулятор давления ER104-5PAP, 4 — баллон-ресивер с аналоговым манометром, 5 — оптический профилометр Veeco Wyko NT9300, 6 — образцы для исследования, 7 — плата управления.

Таблица 2. Исследование механических свойств

Диаметр, mm	Критическое давление, atm		Двухосный модуль упругости, GPa	
	Si–Al–Mo	Si–Mo–Al	Si–Al–Mo	Si–Mo–Al
1.00	2.66	1.72	603	291
0.75	3.64	2.24	615	490
0.50	5.77	3.32	691	400

прогиба мембраны  $w$  от избыточного давления  $P$  по формуле [3]:

$$\frac{E}{1-\mu} = \frac{Pa^4}{C_2hw^3}, \quad (1)$$

где  $P$  — избыточное давление,  $h$  — толщина мембраны,  $w$  — прогиб мембраны,  $a$  — радиус мембраны,  $E$  — модуль Юнга,  $\mu$  — коэффициент Пуассона,  $C_2$  — коэффициент.

Обычно при работе с круглыми мембранами используют  $C_2 = 8/3$  [12]. Результаты исследования механических свойств представлены в табл. 2.

Для структуры Si–Al–Mo (пленка Al располагается на Si-подложке, пленка Mo на пленке Al) двухосный модуль упругости  $E/(1-\mu)$  составляет  $636 \pm 54$  GPa, для структуры Si–Mo–Al —  $394 \pm 102$  GPa.

Таким образом, в работе изложена идея влияния ориентации и размера зерен на механические свойства тонкопленочных мембран. Для увеличения механической прочности (критического давления разрыва) материала необходимо формировать зерна (границу зерен) перпендикулярно направлению внешнего воздействия, следует увеличивать площадь контакта зерна материала и подложки, стремиться располагать (формировать) середину зерна в области максимальных механических напряжений. Необходимо применять слои с чередующейся ориентацией зерен для повышения запаса механической прочности и расширения перечня выдерживаемых нагрузок. В зависимости от последовательности формирования слоев на подложке изменяются механические свойства. Критическое значение разрыва мембраны структуры возможно увеличить более чем на 50%: от 1.72 до 3.32 atm для структуры Si–Mo–Al и от 2.66 до 5.77 atm для структуры Si–Al–Mo в зависимости от диаметра, т.е. при правильной последовательности формирования слоев мембрана, состоящая из слоя Al (316 nm) и слоя Mo (350 nm), выдерживает большее критическое давление, чем мембрана, состоящая из слоя Mo (495 nm) и слоя Al (552 nm). Аналогично, возможно увеличить более чем на 50% двухосный модуль упругости: 394 GPa для структуры Si–Mo–Al и 636 GPa для структуры Si–Al–Mo.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего

образования (соглашение № 075-15-2021-1350 от 5 октября 2021 г., внутренний номер 15.СИН.21.0004).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Ю.П. Бородин, В.В. Кесаев, А.Н. Лобанов, С.А. Амброзевич, Письма в ЖТФ, **49** (20), 16 (2023). DOI: 10.61011/PJTF.2023.20.56340.19678 [Yu.P. Borodin, V.V. Kesaev, A.N. Lobanov, S.A. Ambrozevich, Tech. Phys. Lett., **49** (10), 52 (2023)].
- [2] Н.А. Дюжев, Е.Э. Гусев, Т.А. Грязнева, А.А. Дедкова, Д.А. Дронова, В.Ю. Киреев, Е.П. Кириленко, Д.М. Мигунов, Д.В. Новиков, Н.Н. Патюков, А.А. Преснухина, А.Д. Бакун, Д.С. Ермаков, Рос. нанотехнологии, **12** (7-8), 97 (2017). [N.A. Dyuzhev, E.E. Gusev, T.A. Gryazneva, A.A. Dedkova, D.A. Dronova, V.Yu. Kireev, E.P. Kirilenko, D.M. Migunov, D.V. Novikov, N.N. Patyukov, A.A. Presnukhina, A.D. Bakun, D.S. Ermakov, Nanotechnologies in Russia, **12** (7-8), 426 (2017). DOI: 10.1134/S1995078017040073].
- [3] Н.А. Дюжев, Е.Э. Гусев, М.А. Махиборода, Изв. РАН. Механика твердого тела, № 5, 103 (2022). DOI: 10.31857/S0572329922050063 [N.A. Dyuzhev, E.E. Gusev, M.A. Makhaboroda, Mech. Solids, **57** (5), 1044 (2022). DOI: 10.3103/S002565442205017X].
- [4] J.H. Liu, J.X. Yan, Z.L. Pei, J. Gong, C. Sun, Surf. Coat. Technol., **404**, 126476 (2020). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126476
- [5] M.G. Mueller, M. Fornabaio, G.Žagar, A. Mortensen, Acta Mater., **105**, 165 (2016). DOI: 10.1016/j.actamat.2015.12.006
- [6] M.P. Kalashnikov, V.P. Sergeev, V. Neyfeld, AIP Conf. Proc., **1623** (1), 221 (2014). DOI: 10.1063/1.4901483
- [7] K. Nakamura, H. Ohashi, Y. Enta, Y. Kobayashi, Y. Suzuki, M. Suemitsu, H. Nakazawa, Thin Solid Films, **736**, 138923 (2021). DOI: 10.1016/j.tsf.2021.138923
- [8] Г.А. Шнеерсон, В.В. Титков, К.В. Волошин, Письма в ЖТФ, **49** (9), 13 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.09.55317.19510 [G.A. Shneerson, V.V. Titkov, K.V. Voloshin, Tech. Phys. Lett., **49** (5), 11 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.05.56017.19510].
- [9] A.V. Novak, V.R. Novak, A.A. Dedkova, E.E. Gusev, Semiconductors, **52** (15), 1953 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618150095

- [10] С.С. Манохин, В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, О.В. Амосова, Ю.Р. Колобов, Д.В. Лазарев, ФГТ, **65** (1), 131 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53935.492 [S.S. Manohin, V.I. Betekhtin, A.G. Kadomtsev, M.V. Narykova, O.V. Amosova, Yu.R. Kolobov, D.V. Lazarev, Phys. Solid State, **65** (1), 126 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.01.54986.492].
- [11] H. Zhao, J. Xie, A. Mao, A. Wang, Y. Chen, T. Liang, D. Ma, Materials, **11** (9), 1634 (2018). DOI: 10.3390/ma11091634
- [12] K.S. Chen, K.-S. Ou, in *Handbook of silicon based MEMS materials and technologies* (Elsevier, 2015), p. 398. DOI: 10.1016/b978-0-323-29965-7.00017-8