

Исследование механических и оптических свойств мембран MoSiN

© О.В. Новикова, Е.Э. Гусев, А.А. Епихин, Н.А. Дюжев, И.В. Кушнарев,
П.С. Иванин, Е.А. Лебедев

Национальный исследовательский университет „МИЭТ“

124498 Зеленоград, Москва, Россия

E-mail: kamatjma@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 июня 2025 г.

В окончательной редакции 14 августа 2025 г.

Принята к публикации 14 августа 2025 г.

Получена новая взаимосвязь между структурными (шероховатость и размер зерен), механическими (механическая прочность, модуль упругости) и оптическими (коэффициент поглощения) свойствами MoSiN при различной температуре термообработки. Тонкопленочные слои MoSiN были получены методом магнетронного распыления в среде газов азота и аргона. В ходе эксперимента была изготовлена круглая мембранная структура MoSiN по групповой технологии. Посредством атомно-силового микроскопа была определена шероховатость исходной пленки — 1.5 ± 0.1 нм. С использованием программы ImageJ и РЭМ-изображений рассчитан средний размер исходных зерен MoSiN — 22 нм. Модуль Юнга материала MoSiN составил 96 ГПа. С помощью стенда по исследованию механических свойств было определено критическое давление 0.05 ± 0.003 ГПа для 10 образцов. Проведен расчет величины механической прочности структуры MoSiN, которая составила 1.15 ГПа. Величина коэффициента поглощения изменяется в значительно меньшей степени на диапазоне длин волн от 400 до 900 нм. Для изучения возможного изменения свойств материала в процессе операции фотолитографии проведена имитация процесса в виде дополнительной термической обработки MoSiN.

Ключевые слова: механическая прочность, нитрид силицида молибдена, мембраны, тонкие пленки.

DOI: 10.61011/FTP.2025.06.61571.7738

1. Введение

При разработке материала покрытий необходимо делать выбор между стойкостью к механическим воздействиям и оптическими свойствами [1]. Одним из решений является применение многослойных покрытий [2], в которых верхний слой может обеспечивать высокую прозрачность, а нижний — устойчивость к царапинам. Другим подходом является дополнительная обработка поверхности, например ионная зачистка в плазме аргона или кислорода [3]. Также добавляют примеси в тонкопленочный материал посредством ионной имплантации для улучшения оптических или механических свойств [4]. Кроме того, возможно изменение структурных свойств композитного материала за счет изменения соотношения между концентрацией атомов. В работе [5] было показано, что, когда содержание Si в покрытии MoSiN составляет > 12 ат.%, структура материала изменяется с первоначально кристаллической фазы на аморфную фазу.

Для увеличения коэффициента пропускания нужно уменьшать толщину материала, через которую проходит излучение. Однако при переходе от макро- к микро- и нанотолщинам пленки изменяют свои механические свойства [6]. Незнание точных механических свойств (механическая прочность, двухосный модуль упругости) мешает разработчику при проектировании устройств, в частности покрытий фотошаблонов. В данной исследова-

тельской работе рассматриваются пленки силицида молибдена (с добавлением азота), которые активно используются в качестве функциональных слоев в фотошаблонах (в спектральном диапазоне с длиной волны $\lambda = 193\text{--}248$ нм) для сдвига фазы волны на 180° [7,8] и для защиты нижележащего слоя от пылинок и деформаций.

Покрытия из MoSiN имеют высокую значимость благодаря их сверхвысокой твердости, повышенной прочности, износостойкости, коррозионной и абразивной стойкости [9] и термической стабильности. Для мембранных пленок ключевыми характеристиками являются их прочность на разрыв и упругие свойства. Для оценки надежности готового изделия необходимо знать механическую прочность составляющих элементов. Например, пленка, применяемая в качестве абсорбционного фильтра, должна сохранять механическую целостность при различных операциях, таких как транспортировка, установка в вакуумную камеру, откачка воздуха и обдув газами. Размер зерен и шероховатость поверхности влияют на износостойкость материала и на его оптические составляющие, такие как отражение и рассеяние света.

Также в фотолитографических установках в процессе экспонирования эксимерным ArF-лазером происходит нагрев [10] целой системы, включая фотошаблон с функциональным слоем MoSiN. Нагрев шаблона может привести к изменению структурных и механических свойств материала, которые непосредственно влияют на

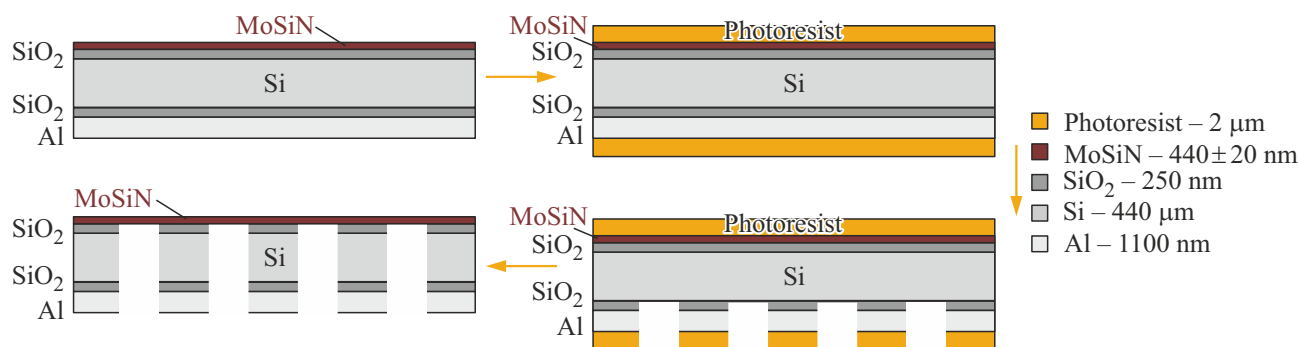


Рис. 1. Технологический маршрут изготовления мембранной структуры MoSiN.

точность и качество переноса изображения на подложку. В данной работе аналогом воздействия лазера при фотолитографии является дополнительная термическая обработка в установке термокомпрессионного бондинга в течение 1 ч до температур 100, 200, 300 и 400 °C. В процессе фотолитографии с использованием защитного покрытия MoSiN [11] температура нагрева может варьироваться в зависимости от конкретного процесса и требований к адгезии и отверждению. Обычно в процессе отверждения материала температура может достигать 150–200 °C, чтобы обеспечить оптимальные условия для связывания и улучшения адгезии покрытия к подложке. Обычно длительность воздействия излучения при экспонировании фотошаблона лазером не превышает нескольких минут.

2. Технология изготовления структуры

В ходе эксперимента была изготовлена мембранная структура MoSiN, маршрут изготовления которой показан на рис. 1.

Была использована пластина из монокристаллического кремния КЭФ4.5 диаметром 150 мм с кристаллографической ориентацией (100) и толщиной 400 мкм. С обеих сторон пластины изначально был нанесен слой SiO₂ толщиной 250 нм каждый. Оксид кремния выполняет функции стоп-слоя при глубоком анизотропном травлении кремниевой пластины. Методом магнетронного распыления была сформирована защитная пленка Al толщиной 1100 нм. Пленка MoSiN также была сформирована методом магнетронного распыления толщиной $440 \pm 20 \text{ nm}$ (рис. 2).

Распыление мишеней MoSiN толщиной чистотой 99.5% проводилось в среде из смеси аргона и азота. Поток каждого из газов контролировался независимо. Функциональное назначение добавления азота в исследуемой структуре состоит в контроле сдвига фазы и пропускания (для DUV фотолитографии с длиной волны $\lambda = 193\text{--}248 \text{ nm}$). Нельзя не отметить, что перед жидкостным химическим травлением Al и двух слоев SiO₂ потребовалась плазменная активация поверхности

для увеличения скорости травления в жидкостном травителе. Кремний локально удалялся Bosch-процессом (в среде SF₆/C₄F₈) до слоя SiO₂. В итоге была сформирована круглая мембрана диаметром $160 \pm 20 \text{ мкм}$ на Si-кристалле квадратной формы со стороной 6 мм.

Для дополнительной термической обработки структуры использовалась камера бондинга с вакуумной атмосферой 10^5 Па при температурном диапазоне от 100 до 400 °C.

3. Аналитическое оборудование

Для определения критического давления использовался автоматизированный стенд по подачи давления. В состав автоматизированного стенда входят: магистраль с возможностью подачи воздуха (вакуума, аргона или другого газа) с давлением до 0.7 ГПа; баллон-ресивер с аналоговым манометром; фильтр-регулятор MC104-D00; пропорциональный регулятор давления ER104-5PAP; плата Arduino Mega 2560; печатная плата с различными компонентами; ЭВМ; профилометр Veeco Wyko NT9300; приборный стол. Баллон-ресивер выполняет функцию буферной емкости для сглаживания перепадов давления газа и общей стабильности системы. Подаваемый воздух поступает в фильтр регулятор MC104-D00 с фильтрующим элементом из HDPE, мембранного типа с тонкостью фильтрации 25 мкм по стандарту ISO 8573-1:2010. Регулятор давления отвечает за поддержание постоянного и контролируемого уровня избыточного давления. Несколько манометров расположены в различных точках стенда для обеспечения мониторинга уровней давления в режиме 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 с нужной частотой. Точность подачи избыточного давления составляет 0.001 ГПа. Точность измерения рельефа (прогиба мембраны) по вертикальной оси была не хуже 5 нм на профилометре Veeco Wyko NT9300.

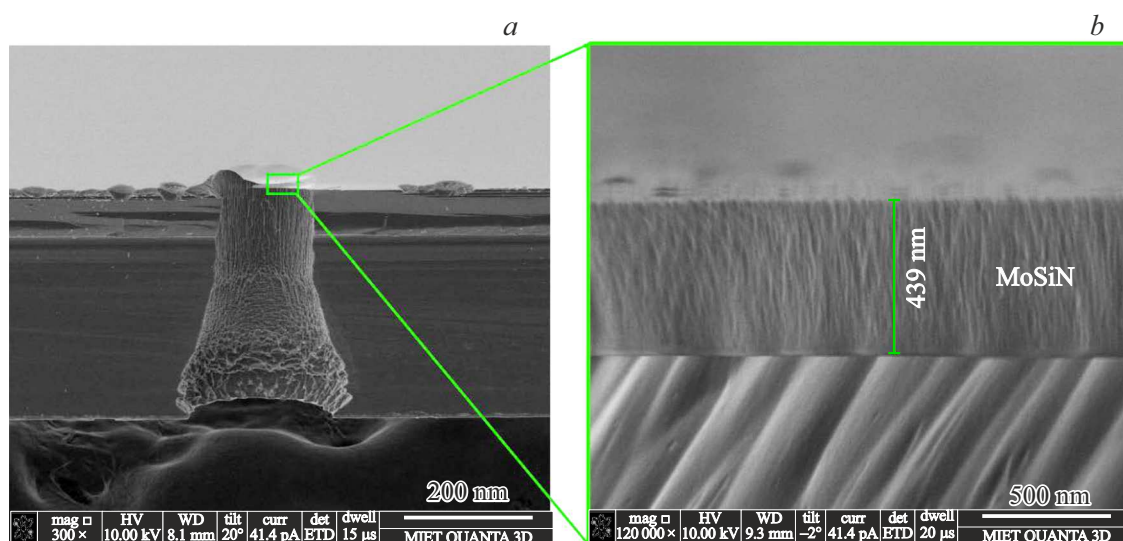


Рис. 2. Исследуемая мембранная структура. Изображение получено на РЭМ.

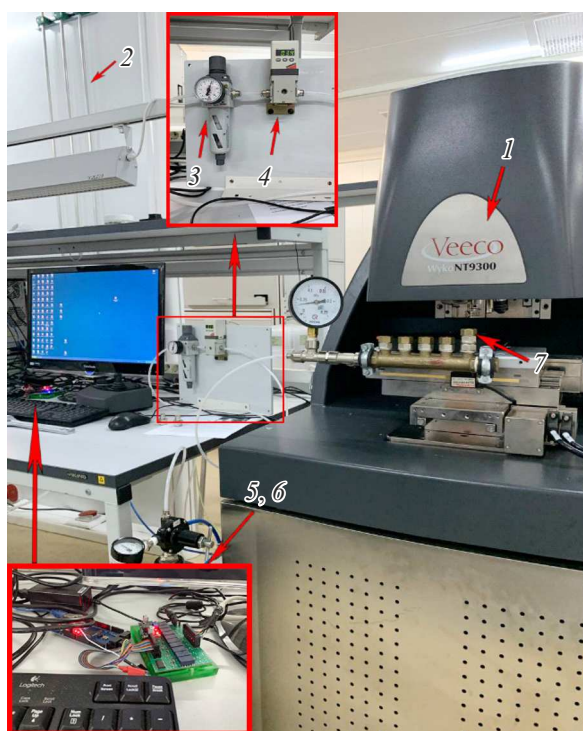


Рис. 3. Стенд для измерения механических и структурных свойств тонких пленок: 1 — оптический профилометр Veeco Wyko NT9300, 2 — магистраль, 3 — фильтр-регулятор, 4 — пропорциональный регулятор давления, 5 — плата Arduino Mega 2560, 6 — печатная плата с различными компонентами, 7 — образец.

Для определения параметра шероховатости использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) AIST SmartSPM-1000. Измерения проводились в полуконтактном (tapping) режиме. Использовались высокоразре-

шающие кремниевые АСМ-кантилеверы серии NSG01, предназначенные для полуконтактного и бесконтактного режимов сканирования. Гарантированный диапазон резонансной частоты был 70–110 кГц, типичное значение силовой константы — 5.1 Н/м. Кантилеверы имели Al отражающее покрытие.

Для определения среднего размера зерен MoSiN применялся растровый электронный микроскоп (РЭМ) и программа ImageJ. Для определения оптических свойств использовался спектроскопический эллипсометр Sentech SENresearch 4.0.

4. Анализ механической прочности структуры

Был выполнен анализ двухосного модуля упругости исследуемой структуры. Анализируя зависимость прогиба мембраны w от избыточного давления P , можно определить двухосный модуль упругости $E/(1-\mu)$ по формуле

$$\frac{E}{1-\mu} = \frac{P \cdot a^4}{C_2 \cdot h \cdot w^3}, \quad (1)$$

где P — избыточное давление, h — толщина мембраны, w — прогиб мембраны, a — радиус мембраны, E — модуль Юнга, μ — коэффициент Пуассона, C_2 — коэффициент. Обычно при работе с круглыми мембранами используют $C_2 = 8/3$. Расчет механической прочности $\sigma_{\max}$ осуществляется по формуле

$$\sigma_{\max} = \frac{3}{4} \cdot \frac{a^2 \cdot \sqrt{1+\mu^2} \cdot P_{\text{кр}}}{h^2}, \quad (2)$$

где a — радиус мембраны, h — толщина мембраны, $P_{\text{кр}}$ — критическое давление разрыва мембраны, μ — коэффициент Пуассона мембраны.

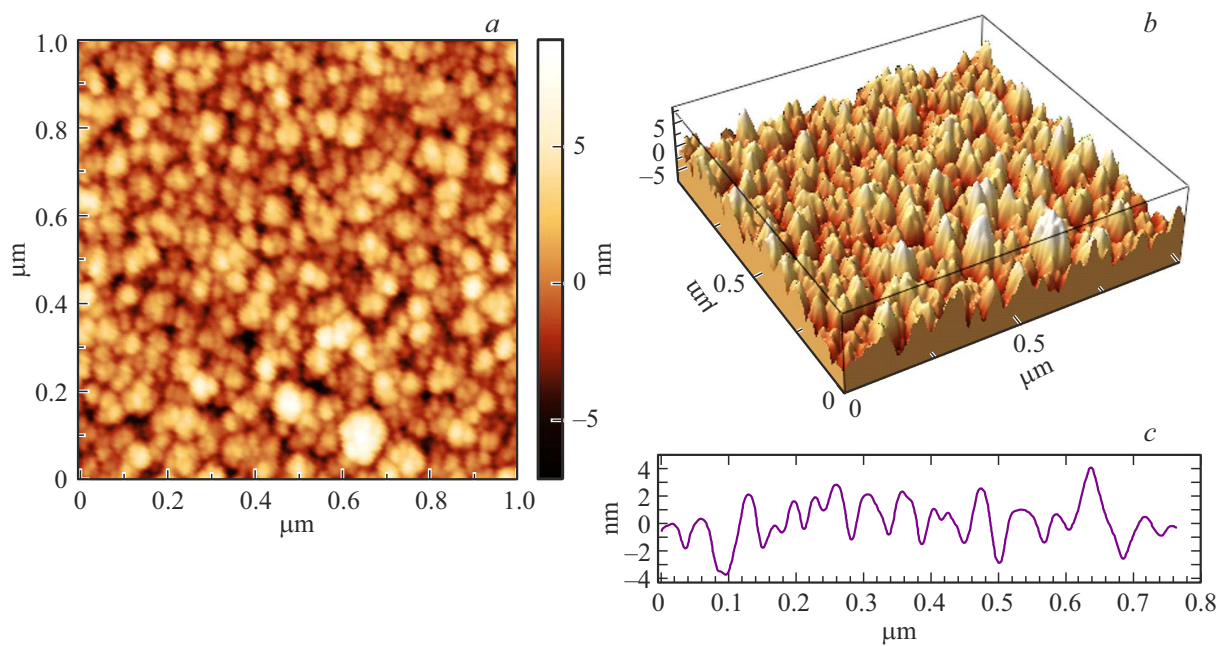


Рис. 4. Анализ размера зерен исходной структуры MoSiN: *a* — АСМ-изображение, *b* — 3D АСМ-изображение, *c* — профильная линия.

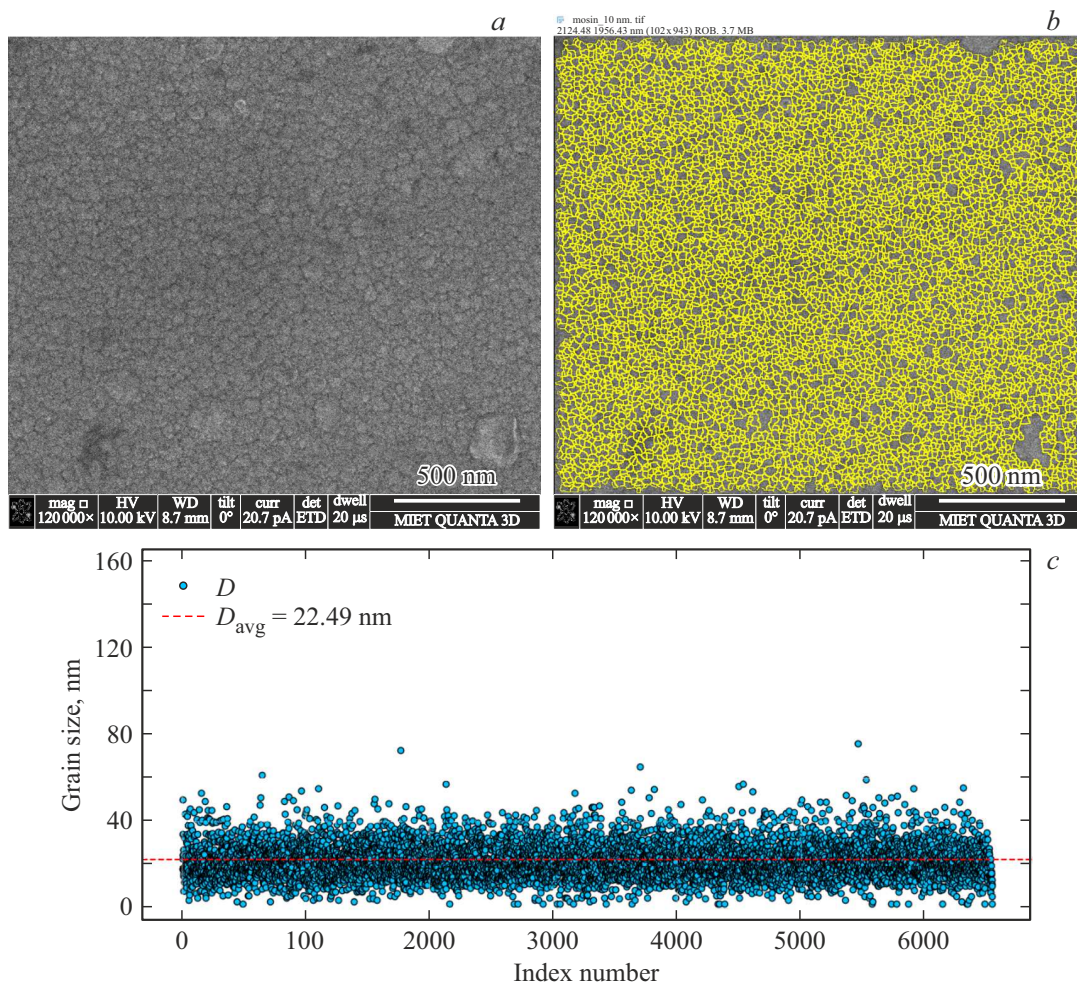


Рис. 5. Анализ размера зерен исходной структуры MoSiN: *a* — РЭМ-изображение, *b* — обработанное РЭМ-изображение, *c* — распределение размера зерен в зависимости от условного порядкового номера.

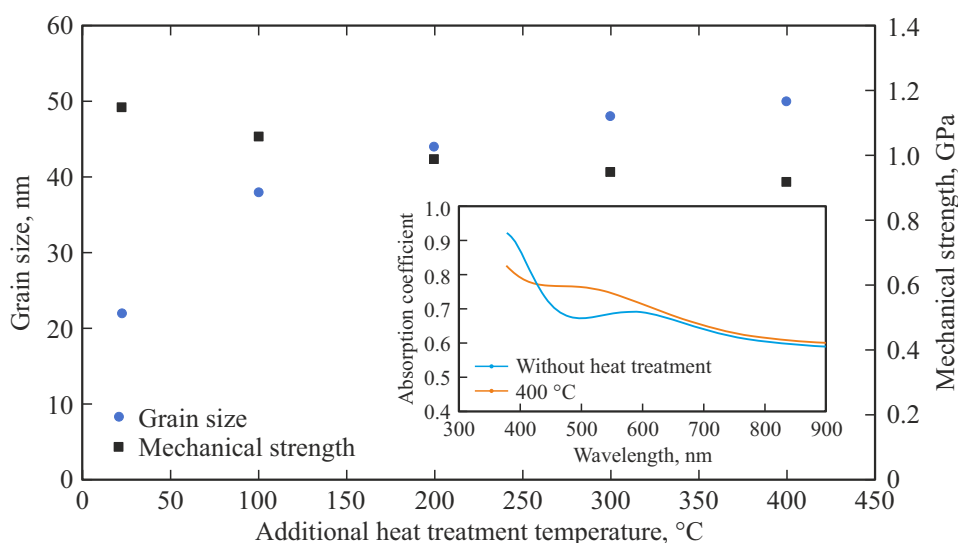


Рис. 6. Влияние дополнительной температурной обработки на структурные, механические и оптические свойства.

5. Результаты исследований

В результате анализа тонкопленочной структуры на АСМ было выявлено, что шероховатость зерен MoSiN варьируется от 1.5 до 3.0 нм (рис. 4). Использовалась методика анализа РЭМ-изображений поверхности для оценки размера зерен с применением программы ImageJ (рис. 5). Результаты расчета показаны ниже для исходной пленки MoSiN (без дополнительной термообработки). Средний размер зерен в исследуемой структуре MoSiN составил 22 нм (в работе [12] размер зерен MoSiN, измеренный на просвечивающем электронном микроскопе, составил 20 нм).

Критическое избыточное давление мембранных структур составляет 0.05 ± 0.003 ГПа для 10 образцов. Экспериментальное значение модуля упругости и прочности для исходной структуры составляют 96 и 1.15 ГПа соответственно. В статье [12] упоминается, что модуль Пуассона, который необходим для расчета модуля упругости, для MoSiN находится в диапазоне 0.25–0.30.

Была проведена дополнительная термическая обработка исходной пленки MoSiN при температурах 100, 200, 300 и 400 °C (рис. 6). С увеличением температуры термообработки [13,14] размер зерен увеличивается с 22 до 50 нм, механическая прочность уменьшается с 1.15 до 0.92 ГПа, а величина коэффициента поглощения изменяется в значительно меньшей степени на диапазоне длин волн от 400 до 900 нм.

Из данных работ [15,16] известно, что твердость пленки MoSiN составляет 22 ± 6 ГПа, модуль Юнга варьируется от 214 до 253 ГПа. В других работах [1,17] твердость MoSiN изменялась в диапазоне от 12.63 до 18.83 ГПа, модуль Юнга от 227 до 234 ГПа. Как известно [18], величина механической прочности составляет 1/3 от величины твердости. Таким образом, полу-

ченные результаты хорошо коррелируют с результатами работ других исследователей.

6. Заключение

Установлено, что с увеличением температуры термообработки размер зерен увеличивается с 22 до 50 нм, механическая прочность уменьшается с 1.15 до 0.92 ГПа, величина коэффициента поглощения изменяется в значительно меньшей степени в диапазоне длин волн от 400 до 900 нм. Величина шероховатости возрастает с 1.5 до 3.0 нм. Полученный результат позволяет корректировать оптические свойства материала покрытия MoSiN для конкретных длин волн с незначительным уменьшением механической прочности. Снижение механической прочности возникает из-за увеличения размера зерен, что согласуется с соотношением Холла–Петча.

Благодарности

Работа выполнена на оборудовании МИЭТ в рамках государственного задания 2023–2025 гг., соглашение FSMR-2023-0003.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.J. Price, T. Xu, B. Zhang, L. Lin, K.W. Koch, E.L. Null, K.B. Reiman, C.A. Paulson, C.-G. Kim, S.-Y. Oh, D.-G. Moon, J.-H. Oh, A. Mayolet, C.K. Williams, S. D. Hart. *Coatings*, **11**, 213 (2021).

- [2] J.C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, M.E. Gómez, G. Zambrano, J. Alvarado-Rivera, J. Muñoz-Saldaña, P. Prieto. Appl. Surf. Sci., **256** (20), 5898 (2010).
- [3] C. Jama, R. Delobel. *Multifunctional Barriers for Flexible Structure* (Heidelberg, Springer Berlin, 2007) v. 97, p. 109.
- [4] S. Chandramohan, A. Kanjilal, T. Strache, J.K. Tripathi, S.N. Sarangi, R. Sathyamoorthy, T. Som. Appl. Surf. Sci., **256** (2), 465 (2009).
- [5] Z.-X. Lin, Y.-C. Liu, C.-R. Huang, M. Guillon, F.-B. Wu. Surf. Coat. Technol., **383**, 125222 (2020).
- [6] Y. Choi, S. Suresh. Acta Mater., **50**, 1881 (2002).
- [7] H. Choo, D. Seo, S. Lim. Appl. Surf. Sci., **311**, 831 (2014).
- [8] S.-J. Yang, H.-S. Cha, J. Ahn, K.-S. Nam. Proc. SPIE, **7488**, 74880M (2009).
- [9] P. Torri, A. Mahiout, J. Koskinen, J.-P. Hirvonen, L.-S. Johansson. Scr. Mater., **42** (6), 609 (2000).
- [10] M. Rothschild, R.B. Goodman, M.A. Hartney. J. Vac. Sci. Technol. B, **10**, 2989 (1992).
- [11] С.Ю. Зуев, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, Н.Н. Салашенко, Д.А. Татарский, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало. ЖТФ, **89** (11), 1680 (2019).
- [12] Q. Liu, Q.F. Fang. Surf. Coat. Technol., **201** (3–4), 1894 (2006).
- [13] М.В. Нарыкова, Б.К. Кардашев, А.А. Левин, А.Г. Кадомцев, В.И. Бетехтин, А.И. Лихачев. ФТТ, **66** (6), 1008 (2024).
- [14] А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, В.И. Бетехтин, О.В. Амцова. ФТТ, **65** (11), 1989 (2023).
- [15] C.-K. Jung, S.H. Jeong, Y.-M. Chung, J.-G. Han, J.-H. Boo. Met. Mater. Int., **13**, 463 (2007).
- [16] Y.-C. Liu, B.-H. Liang, C.-R. Huang, F.-B. Wu. Coatings, **10**, 987 (2020).
- [17] B.-H. Liang, F.-S. Hsieh, F.-B. Wu. Surf. Coat. Technol., **436**, 128278 (2022).
- [18] B. M. Clemens, H. Kung, S.A. Barnett. MRS Bulletin, **24** (2), 20 (1999).

Редактор А.Н. Смирнов

Study of mechanical and optical properties of MoSiN membranes

Oh.V. Novikova, E.E. Gusev, A.A. Epichin,
N.A. Djuzhev, I.V. Kushnarev, P.S. Ivanin, E.A. Lebedev

National Research University
of Electronic Technology (MIET),
124498 Zelenograd, Moscow, Russia

Abstract A new correlation has been established between the structural (surface roughness and grain size), mechanical (mechanical strength, elastic modulus), and optical (absorption coefficient) properties of MoSiN at different annealing temperatures. Thin-film MoSiN layers were deposited by magnetron sputtering in a nitrogen-argon gas atmosphere. During the experiment, a circular MoSiN membrane structure was fabricated by group technology. Atomic force microscopy determined the roughness of the as-deposited film to be 1.5 ± 0.1 nm. Using the ImageJ software and SEM images, the average grain size of the initial MoSiN was calculated as 22 nm. The Young's modulus of MoSiN was found to be 96 GPa. Using a mechanical testing setup, the critical pressure was measured as 0.05 ± 0.003 GPa for 10 samples. The mechanical strength of the MoSiN structure was calculated as 1.15 GPa. The absorption coefficient exhibited only minor variation within the wavelength range of 400–900 nm. To study possible changes in the material properties during photolithography, a simulation of the process in the form of additional thermal treatment of MoSiN was carried out.