

06

Исследование оптических, механических и термических свойств свободновисящих пленок на основе нанокompозитных материалов MoSi_2N_x и ZrSi_2N_y

© С.Ю. Зуев, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, Н.Н. Салащенко, Д.А. Татарский, Н.Н. Цыбин,[✉] Н.И. Чхало

Институт физики микроструктур РАН,
603950 Нижний Новгород, Россия
[✉] e-mail: tsybin@ipmras.ru

Поступило в Редакцию 28 марта 2019 г.

В окончательной редакции 28 марта 2019 г.

Принято к публикации 15 апреля 2019 г.

Исследованы оптические, механические и термические свойства свободновисящих пленочных структур на основе азотированных силицидов молибдена и циркония. Показано, что азотирование силицидов приводит к существенному повышению термической стойкости пленок. Так, если кристаллизация изначально аморфных пленок MoSi_2 или ZrSi_2 наблюдалась при температурах 330–370 °С, то введение азота в пленку позволило повысить температуру, при которой возможна многочасовая эксплуатация MoSi_2N_x и ZrSi_2N_y пленок при нагреве в вакуумных условиях, до 600–700 °С (по крайней мере при $x \geq 0.25$, $y \geq 1.3$). Исследование механической прочности на разрыв показало, что предельная прочность слабо зависит от содержания азота в пленках MoSi_2N_x ($0 \leq x \leq 0.55$). Сравнение свойств пленок MoSi_2N_x и ZrSi_2N_y , полученных магнетронным способом при одинаковом парциальном давлении азота, продемонстрировало, что при близких значениях коэффициента пропускания на длине волны 13.5 нм азотированные пленки ZrSi_2 более эффективны в качестве защитных покрытий (менее подвержены окислению и более устойчивы к деградации при высоких температурах).

Ключевые слова: свободновисящие пленочные структуры, азотированные пленки силицидов молибдена и циркония, термическая стойкость, прочность на разрыв.

DOI: 10.21883/JTF.2019.11.48328.114-19

Введение

Свободновисящие пленочные структуры активно используются в качестве абсорбционных фильтров и защитных пленок в оптических схемах и приборах, работающих в мягком рентгеновском (МР) и экстремальном ультрафиолетовом (ЭУФ) спектральных диапазонах ($\lambda = 1\text{--}100$ нм) [1–3]. Такие пленки пропускают излучение на рабочих длинах волн в МР и ЭУФ диапазонах и подавляют внеполосовое (фоновое) излучение, вышние порядки дифракции в спектральных приборах, а также защищают нижележащую поверхность от попадания пылинок и иных загрязнений (например, защищают поверхность маски-фотошаблона в установках проекционной ЭУФ литографии).

Мощность используемых источников МР и ЭУФ излучения (обычно это излучение нагретой до высокой температуры плазмы) постоянно растет, а вместе с тем возрастают тепловые нагрузки на оптические элементы схемы. Особенно это критично в отношении свободновисящих пленочных структур, которые охлаждаются преимущественно за счет собственного теплового излучения.

Например, достаточно остро стоит проблема термической стойкости пленочных структур, используемых в современных ЭУФ сканерах (защитного экрана для маски — пелликла; пленочного абсорбционного

фильтра, разделяющего вакуумный объем, где происходит засветка кремниевой пластины с нанесенным на ее поверхность ЭУФ резистом, и объем с проекционной оптикой, — так называемого спектрального фильтра DGL) [4]. В настоящее время мощность лазерно-плазменных источников, которые используются в сканерах ASML NXE3400B, в рабочей полосе вблизи длины волны 13.5 нм приближается к значению 250 W в промежуточном фокусе [4]. При этом термическая нагрузка на пелликл и фильтр DGL приближается к предельному значению для используемых структур на основе поликристаллического кремния [5,6] (плотность падающей мощности на пелликл для источника мощностью 250 W в промежуточном фокусе оценивается как ~ 5 W/cm², что с учетом двукратного прохождения через пелликл и поглощения 10–15% за один проход дает примерное значение поглощенной мощности 1–1.5 W/cm² (температура 500–600 °С при характерной степени серости пленки (излучательной способности) $\epsilon = 0.25$, что близко к температурам, при которых начинают происходить процессы перекристаллизации поликристаллического кремния). Тепловые нагрузки на фильтр DGL в 1.5–2 раза меньше (из-за однократного прохода), но тоже существенны.

В мире активно ведутся исследования, направленные на поиск решений, которые позволили бы снизить тепловую нагрузку на кремниевые пелликлы и DGL-фильтры,

а также работы по поиску термически более стойких структур. Проблема здесь в том, что количество прозрачных на рабочей длине волны 13.5 nm материалов крайне ограничено. Кроме того, в качестве пелликов и DGL-фильтров необходимо использовать сверхтонкие пленки (чтобы снизить потери излучения и тепловую нагрузку), которые должны быть механически прочными и сохранять свои свойства при нагреве до высоких температур в водородной среде сканера. Среди перспективных материалов для пелликов и DGL-фильтров рассматриваются, в том числе силициды прозрачных на длине волны 13.5 nm металлов (Zr, Nb, Mo) [6].

Отметим, что термически стойкие пленочные структуры востребованы не только в проекционной ЭУФ литографии и в исследованиях по разработке мощных источников МР и ЭУФ излучения. Термически стойкие абсорбционные фильтры необходимы в космических миссиях по изучению Солнца с близких к нему орбит [7].

1. Кристаллизация силицидов MoSi_2 и ZrSi_2 при вакуумном нагреве

Слои силицида циркония и молибдена использовались нами при разработке термостабильных абсорбционных фильтров для стенов проекционной ЭУФ литографии [8]. Силицид молибдена применялся в качестве защитных покрытий, а силицид циркония — в качестве прослойки (многослойность структуры улучшала механические свойства пленки). В ходе проведенных ранее исследований была найдена многослойная структура — Mo/ZrSi_2 пленки с MoSi_2 защитными покрытиями, которая продемонстрировала высокую термическую стабильность оптических характеристик (оптические свойства пленки сохранялись после вакуумного отжига при плотности мощности до 2.5 W/cm^2 (температура около 750°C)). Однако уже при плотности поглощенной мощности $0.5\text{--}0.7 \text{ W/cm}^2$ визуально наблюдалось натяжение изначально волнистой свободновисящей пленки. Было предположено, что натяжение пленки связано с кристаллизацией силицидных слоев.

Вакуумный нагрев однородных пленок MoSi_2 и ZrSi_2 подтвердил это предположение. В случае 66 nm MoSi_2 , при достижении температуры пленки $\sim 370^\circ\text{C}$ (около 0.7 W/cm^2 поглощенной плотности мощности) происходило резкое (в течение нескольких минут) натяжение пленки. Методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что после такого нагрева в электронограмме пленки наблюдается появление дифракционных колец, соответствующих поликристаллическому гексагональному дисилициду молибдена (рис. 1). Кристаллизация свободновисящей пленки аморфного силицида молибдена также наблюдалась при вакуумном отжиге в течение 16 h при температуре выше 300°C в работе [9].

В случае 68 nm ZrSi_2 пленки заметное натяжение имело место уже при температуре $320\text{--}330^\circ\text{C}$ (около 0.5 W/cm^2 поглощенной плотности мощности) и,

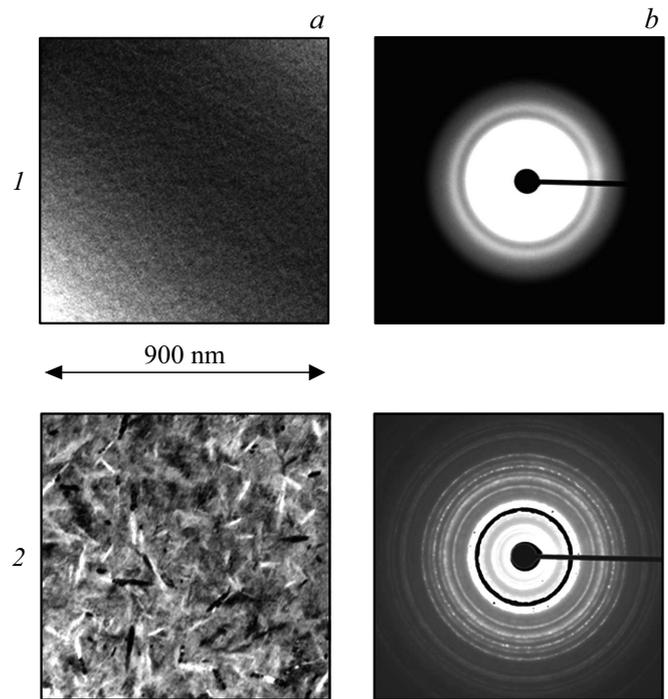


Рис. 1. Полученные на электронном микроскопе LIBRA 200MC изображения MoSi_2 — 66 nm пленки на просвет (a) и электронограммы (b) для исходного (1) и отожженного (2) в вакууме при плотности поглощенной мощности 0.7 W/cm^2 образца. Кольца на электронограмме для отожженного образца соответствуют кристаллитам гексагонального силицида молибдена $h\text{-MoSi}_2$.

по-видимому, также связано с кристаллизацией изначально аморфного силицида.

Вызванное кристаллизацией натяжение пленок силицидов в процессе нагрева до относительно невысоких температур ограничивает их возможное применение. Для того чтобы замедлить процессы кристаллизации, был применен подход, заключающийся во введении в силицидные слои примесей, которые препятствовали бы росту кристаллитов. В настоящей работе применялось азотирование, т. е. добавление атомов азота в пленки MoSi_2 и ZrSi_2 . Азотированные пленки силицидов металлов активно исследуются в мире, так как они обладают высокой стойкостью к окислению и эффективны в качестве разделительных диффузионных барьеров [10–12].

Целью настоящей работы было выяснить, как азотирование повлияет на оптические, термические и механические свойства силицидов молибдена и циркония.

2. Методы исследования

Пленки изготавливались магнетронным способом. Распыление мишеней MoSi_2 и ZrSi_2 чистотой 99.5% проводилось в среде из смеси аргона и азота. Поток каждого из газов контролировался независимо. Парциальные давления азота и аргона в вакуумной камере по отдельности

измерялись с помощью ионизационного преобразователя ПМИ-10-2. Толщина пленок определялась по данным обработки результатов измерения угловых зависимостей рентгеновской дифракции на длине волны $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ (на дифрактометре PANalitical X'Pert PRO).

Измерение пропускания пленок на длине волны 13.5 nm проводилось на рефлектометре с рентгеновской трубкой и с использованием монохроматора РСМ-500 [13]. Пропускание пленок на длине волны 633 nm измерялось на стенде с использованием He–Ne-лазера и кремниевого диода ФД-24К в качестве детектора.

С целью сравнения механической прочности на разрыв пленки высаживались на кремниевые рамки с отверстием 2.5 mm . Образцы помещались на стенд [14], где путем откачки воздуха с одной из сторон пленки создавался перепад давления. Скорость откачки воздуха регулировалась вручную, перепад давления определялся по показаниям манометра.

Для проведения сравнительного тестирования пленок разного состава на термическую стабильность изучалось влияние нагрева пленок в вакууме на их свойства. Отжиг пленочных образцов осуществлялся в вакуумной камере (давление остаточных газов $1\text{--}5 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$) за счет джоулева тепла, выделяющегося в пленке при пропускании через нее электрического тока [8]. Для проведения нагрева исследуемая пленка вылавливалась на кварцевую рамку, на которую предварительно были нанесены контактные площадки. В центре кварцевой рамки располагается сквозное квадратное отверстие размером $8 \times 8 \text{ mm}$. Через вакуумные вводы и прижимные контакты через пленку пропускания электрический ток, нагревающий пленку, и контролировалась выделяемая в пленке мощность.

Температура пленки в центре отверстия измерялась с помощью инфракрасного пирометра Metis MB35. Показания пирометра зависят от установленного значения излучательной способности ϵ . Определение значения ϵ проводилось по методике, описанной в [7]. Для пленки MoSi_2 $\epsilon = 0.45$, для пленки ZrSi_2 $\epsilon = 0.35$, для пленки $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.9}$ $\epsilon = 0.25$. Для остальных нитридных пленок ϵ не измерялась, при измерениях температуры предполагалось, что излучательная способность MoSi_2N_x и $(\text{MoSi}_2\text{N}_x/\text{ZrSi}_2\text{N}_y)$ пленок близка к значению $\epsilon = 0.25$.

2.1. Оптические свойства

Коэффициент пропускания пленок MoSi_2N_x и ZrSi_2N_y на длине волны 13.5 nm зависит от количества атомов азота. Количество азота в пленках приблизительно определялось путем измерения коэффициента пропускания пленки на длине волны 13.5 nm и сравнением его с расчетом. Для этого на основе известных оптических констант моделировалось пропускание структур MoSi_2N_x и ZrSi_2N_y , которые представлялись в виде пленки силицида (MoSi_2 или ZrSi_2) той же толщины, что и азотированная пленка, в которую добавлены

Таблица 1. Коэффициенты пропускания азотированных пленок MoSi_2 толщиной 140 nm на длинах волн 633 и 13.5 nm в зависимости от доли содержания азота

Структура	$p_N, \text{ Torr}$	$T (13.5 \text{ nm}), \%$	$T (633 \text{ nm})$
$\text{MoSi}_2\text{N}_{0.9}$	$1 \cdot 10^{-4}$	35.4	0.027
$\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$	$0.5 \cdot 10^{-4}$	40.3	0.01
$\text{MoSi}_2\text{N}_{0.27}$	$0.25 \cdot 10^{-4}$	45.4	0.0049
MoSi_2	0	54	0.0012

атомы азота. Количество атомов азота подбиралось таким, чтобы расчетное пропускание совпадало с измеренным пропусканием азотированной пленки силицида. При расчете полагалось, что на обеих поверхностях пленок присутствует слой окисла SiO_2 толщиной 1 nm на каждой стороне. Отметим, что вычисленные таким способом значения доли азота могут несколько отличаться от истинных, так как, судя по литературным данным [12], азотированные пленки силицидов имеют большую плотность, чем та, которая использовалась при расчете коэффициента пропускания.

В табл. 1 приведены измеренные коэффициенты пропускания азотированных пленок MoSi_2 толщиной 140 nm при следующих отношениях парциальных давлений: $p_N/p_{\text{Ar}} = 1/5, 1/10, 1/20$. Как и следовало ожидать, с уменьшением содержания азота пропускание на рабочей длине волны растет и постепенно приближается к значению для MoSi_2 без азота. Одновременно со снижением содержания азота пленка становится все менее прозрачной в видимом диапазоне длин волн.

Интерес к азотированным пленкам ZrSi_2N_y обусловлен тем, что теоретически при той же толщине пленки и том же количестве азота в пленке, их пропускание на длине волны 13.5 nm должно быть больше. Однако сравнение пропускания азотированных пленок ZrSi_2N_y и MoSi_2N_x , распыленных при одном и том же парциальном давлении азота ($p_N = 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$), показало, что пропускание пленок ZrSi_2N_y оказалось даже ниже, чем пропускание MoSi_2N_x той же толщины (табл. 2).

Вероятной причиной этого является существенно более высокое содержание азота в пленке ZrSi_2N_y . Оценка содержания азота по коэффициенту пропускания показывает, что при указанном парциальном давлении азота доля азота в пленке ZrSi_2N_y составляет $y \sim 1.3$, в то время как для MoSi_2N_x $x \sim 0.55$. На значительное содержание азота в пленке ZrSi_2N_y указывает также тот факт, что пленка $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ толщиной 140 nm обладает высоким пропусканием ($T = 0.93$) на длине волны 633 nm .

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что для трехслойных структур в случае, когда ZrSi_2N_y слои находятся на поверхности пленки, ее пропускание выше, чем для той же самой по составу пленки в случае, когда внешними слоями являются пленки MoSi_2N_x . Было сделано предположение, что причина заключается

Таблица 2. Коэффициенты пропускания пленок MoSi_2N_x и ZrSi_2N_y , а также трехслойных структур на их основе, напыленных при одинаковом парциальном давлении азота

Структура, nm	p_N , Torr	T (13.5 nm), %
MoSi_2N_x — 140	$0.5 \cdot 10^{-4}$	40.3
ZrSi_2N_y — 140		38.8
ZrSi_2N_y — 35, MoSi_2N_x — 70, ZrSi_2N_y — 35		41.2
MoSi_2N_x — 35, ZrSi_2N_y — 70, MoSi_2N_x — 35		39.9

Таблица 3. Предельные перепады давления между сторонами пленки, при которых пленка повреждается (усредненные значения по 12 попыткам, диаметр отверстия — 2.5 mm)

Структура, nm	Толщина пленки, nm	$\Delta p_{\text{average}}$ (atm)
MoSi_2 — 140	140	0.333
$\text{MoSi}_2\text{N}_{0.27}$ — 140	140	0.306
$\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 3.7, $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ — 133, $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 3.7	140	0.323
$\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ — 140	140	0.334
$\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 140	140	0.075
$\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 3.7, ($\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ — 3.5/ $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 3.7) \times 19	140	0.27
MoSi_2 — 3.5, (Mo — 2.5/ ZrSi_2 — 1.5) \times 11, Mo — 2.5, MoSi_2 — 3.5	54	0.294

в меньшей степени окисления пленок $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ по сравнению с $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$.

Более высокая эффективность пленок $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ по сравнению с $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ в качестве защитных покрытий была продемонстрирована в следующем эксперименте. Были изготовлены трехслойные пленки (толщины в нанометрах) $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 3.5, Al — 145, $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 3.5 и $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ — 3.5, Al — 145, $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ — 3.5 и измерены их коэффициенты пропускания на длине волны 58.4 nm до и после облучения на воздухе в течение 6 h под ультрафиолетовой лампой (для интенсификации процессов окисления). Алюминий — сравнительно активный металл и на воздухе подвержен окислению. Длина волны 58.4 nm была выбрана потому, что пропускание пленок на этой длине волны очень чувствительно к появлению в пленке примесей, в том числе кислорода. Эксперимент показал, что после облучения пропускание на длине волны 58.4 nm пленки $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$, Al, $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ упало с 18.8% до 15.8%, в то время как $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$, Al, $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ с 19.0% до 17.8%.

2.2. Прочность на разрыв

Наиболее важными для свободновисящих пленок являются такие характеристики, как прочность пленок на разрыв и хрупкость. Механическая прочность важна преимущественно при эксплуатации уже готового изделия (пленка, используемая в качестве абсорбционного фильтра, должна выдерживать без разрушения различные манипуляции, в том числе транспортировку, установку в вакуумный объем, откачку вакуумной камеры, обдув газами и т.п.). Вторая характеристика более важна на этапе изготовления свободновисящей пленки (например, на стадии отделения пленки от подложки

при жидкостном травлении). Чем менее хрупка пленка, т.е. чем более она гибкая и пластичная, тем меньше вероятность образования трещин и иных повреждений в процессе изготовления.

В настоящей работе проводилось сравнение прочности пленок на разрыв. Для этого создавался перепад давления между сторонами пленки и измерялся предельный перепад, при котором происходило разрушение пленки.

Результаты испытаний свободновисящих пленок на предельный перепад давления приведены в табл. 3. Отметим, что в таблице приведены средние значения перепада (усреднение проводилось по 12 испытаниям).

Из табл. 3 видно, что предел прочности у всех испытанных пленок на основе MoSi_2N_x близок и не зависит от содержания азота (в пределах $0 \leq x \leq 0.55$). Для сравнения приведены данные для многослойной пленки (Mo/ZrSi_2) толщиной около 54 nm, которая в наших предыдущих исследованиях показала высокую стойкость к окислению при вакуумном отжиге [8]. Так как с ростом толщины прочность существенно возрастает, очевидно, что по прочности нитридные пленки заметно уступают многослойной структуре (Mo/ZrSi_2).

Прочность пленки $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ оказалась заметно меньше прочности пленки $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$, полученной при том же парциальном давлении азота. Однако, как видно из табл. 3, прочность свободновисящих пленок почти не меняется, если использовать слои $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ в качестве тонких защитных покрытий или в качестве прослоек в многослойных пленках. Известно, что многослойные пленки могут превосходить по прочности однослойные [15]. И действительно, как видно из таблицы, многослойная пленка, состоящая из чередующихся пар слоев $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ и $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ (при доле менее прочного материала в пленке около 50%), по прочности лишь незна-

чительно уступает пленкам MoSi_2N_x . По-видимому, снижение прочности пленки, обусловленное наличием в составе менее прочных слоев $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$, было отчасти компенсировано увеличением прочности, связанным с многослойным характером структуры пленки.

2.3. Термическая стойкость

Проводился нагрев свободновисящих пленок в вакууме ($p = 1-5 \cdot 10^{-8}$ Torr) за счет джоулева тепла, выделяющегося при пропускании через пленку электрического тока.

Первые же эксперименты показали, что пленки MoSi_2N_x способны выдержать без натяжения многочасовой вакуумный отжиг при плотности поглощенной мощности 1.5 W/cm^2 , что значительно больше, чем в случае пленки MoSi_2 без азота, которая натягивается при плотности поглощенной мощности 0.7 W/cm^2 . Так, пленка $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.27}$ — 140 nm выдержала суточный вакуумный отжиг при поглощенной мощности 1.5 W/cm^2 .

В полупроводниковых и диэлектрических пленках с уменьшением толщины их излучательная способность (по крайней мере, при комнатных температурах) уменьшается [16]. Поэтому напрямую переносить данные, полученные для пленок толщиной 140 nm, на более тонкие не совсем корректно. Однако считая, что в данном случае уменьшение излучательной способности пленки относительно невелико и с учетом того, что имеется запас по термической стойкости, можно предположить, что и пленка $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.27}$ толщиной 20 nm способна выдержать нагрев при плотности поглощенной мощности 1.5 W/cm^2 . Если пересчитать поглощенную в пленке мощность в мощность излучения источника в промежуточном фокусе ЭУФ литографа, то окажется, что пленка $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.27}$ толщиной 20 nm с коэффициентом пропусканием 80% на рабочей длине волны 13.5 nm, если ее использовать в качестве DGL-фильтра, способна работать при мощности источника 500 W в промежуточном фокусе.

Провести напрямую сравнение термической стойкости азотированных MoSi_2 и ZrSi_2 пленок, используя токовый нагрев, не удалось, так как пленка ZrSi_2N_y оказалась относительно токонепроводящей. Поэтому проводился сравнительный отжиг двух структур (пленки изготавливались при одном и том же парциальном давлении азота): $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ — 140 и $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 35, $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ — 70, $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 35 (толщины в нанометрах). Пленки нагревались в вакууме при плотности мощности 2 W/cm^2 в течение суток. До и после отжига измерялось пропускание образцов на длинах волн 13.5 и 633 nm. В обоих случаях после отжига не наблюдалось существенных изменений во внешнем виде образцов (рис. 2).

Наблюдался рост пропускания на длине волны 633 nm. Так, пропускание трехслойного образца $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$, $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$, $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ выросло с 15.5 до 17.8%, пропускание однослойной пленки $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ — с 1 до 1.34%.

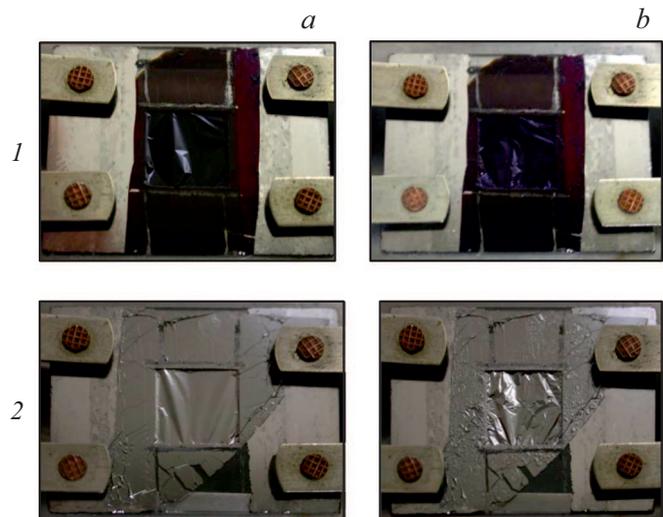


Рис. 2. Фотографии пленочных образцов $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 35, $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ — 70, $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 35 (1) и $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ — 140 (2) на кварцевой рамке с квадратным отверстием (8×8 mm) до отжига (a) и после вакуумного отжига (b) при плотности поглощенной мощности 2 W/cm^2 в течение 24 h.

Рост пропускания в видимом диапазоне обычно связан с проникновением в пленку и взаимодействием с материалом пленки примесей, в первую очередь кислорода. Видно, что в случае $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$, $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$, $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ пленки пропускание на длине волны 633 nm выросло относительно меньше, что может служить подтверждением большей эффективности защитных покрытий на основе азотированного ZrSi_2 .

Оказалось, что пропускание на длине волны 13.5 nm также подросло в обоих случаях (с 39.9 до 40.6% для $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 35, $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ — 70, $\text{ZrSi}_2\text{N}_{1.3}$ — 35 и с 40.3 до 45.6% для $\text{MoSi}_2\text{N}_{0.55}$ — 140), что не типично, так как добавление примесей кислорода и углерода, которые проникают в пленку в процессе отжига, ведет к снижению пропускания в ЭУФ диапазоне. Объяснить рост пропускания пленки на длине волны 13.5 nm можно, предположив, что в процессе отжига пленка теряет азот. На то, что в процессе нагрева в вакууме пленка теряет азот, указывают как литературные данные [17], так и тот факт, что в процессе отжига в стационарном режиме (при выделяемой в пленке мощности 2 W/cm^2) наблюдалось уменьшение сопротивления пленки.

Заключение

Были исследованы оптические, механические и термические свойства свободновисящих азотированных пленок ZrSi_2 и MoSi_2 . Введение в пленку азота позволило существенно замедлить процессы кристаллизации аморфных силицидов. Так, если для однородных пленок ZrSi_2 и MoSi_2 при вакуумном отжиге резкое, в течение нескольких минут, увеличение натяжения пленок, вызванное процессами кристаллизации, наблюдается при

температурах ~ 330 и $\sim 370^\circ\text{C}$ соответственно (плотность поглощенной мощности 0.5 и $0.7\text{W}/\text{cm}^2$), то в случае азотированных пленок ZrSi_2N_y и MoSi_2N_x (при $y = 1.3$ и $x = 0.55$) натяжения пленок не выявлено даже при нагреве в течение суток при температурах выше 600°C (плотность поглощенной мощности $2\text{W}/\text{cm}^2$). Пленки такого состава при толщине 20nm имеют пропускание на длине волны 13.5nm порядка 80% и могут представлять интерес в качестве термически стойких фильтров DGL для установок проекционной ЭУФ литографии с лазерно-плазменными источниками мощностью более 250W в промежуточном фокусе.

Изучение механических свойств MoSi_2N_x пленочных образцов показало, что прочность на разрыв почти не зависит от доли содержания азота в пленке ($x \leq 0.55$). Было выяснено, что пленка ZrSi_2N_y , напыленная при том же парциальном давлении азота, значительно уступает по прочности пленке MoSi_2N_x . Будучи существенно более прозрачной в видимом диапазоне, пленка ZrSi_2N_y менее эффективна в качестве блокирующего фоновое излучение фильтра. Однако при сравнимом пропускании на длине волны 13.5nm , пленка ZrSi_2N_y обладает лучшей стойкостью к окислению, чем MoSi_2N_x . Поэтому представляет интерес использование тонких, нанометровой толщины, ZrSi_2N_y слоев в качестве защитных покрытий. Такие двусторонние покрытия могут использоваться как при разработке термически стойких пленочных структур для установок проекционной ЭУФ литографии, так и, например, при разработке термически стойких фильтров на основе Al для телескопов, работающих на околосолнечных орбитах.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования „Физика и технология микро- и наноструктур“ Института физики микроструктур РАН при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проектов № 18-42-520007 и № 19-07-00173).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Pollentier I., Vanpaemel J., Lee J.U., Adelman C., Zahedmanesh H., Huyghebaert C., Gallagher E.E. // Proc. SPIE. 2016. Vol. 9776. P. 977620.
- [2] Клюенков Е.Б., Лопатин А.Я., Лучин В.И., Салащенко Н.Н., Цыбин Н.Н. // Квант. электрон. 2013. Т. 43. № 4. С. 388–391.
- [3] Chkhalo N.I., Drozdov M.N., Kluev E.B., Kuzin S.V., Lopatin A.Ya., Luchin V.I., Salashchenko N.N., Tsybin N.N., Zuev S.Yu. // Appl. Opt. 2016. Vol. 55. N 17. P. 4683–4690.
- [4] Van de Kerkhof M., Jasper H., Levasier L., Peeters R., van Es R., Bosker J.-W., Zdravkov A., Lenderink E., Evangelista F., Broman P., Bilski B., Last T. // Proc. SPIE. 2017. Vol. 10143. P. 101430D.
- [5] Scholze F., Laubis C., Krumrey M., Timmermans M.Y., Pollentier I., Gallagher E.E. // Proc. SPIE. 2017. Vol. 10451. P. 104510R.
- [6] Van Zwol P.J., Nasalevich M., Voorthuijzen W.P., Kurganova E., Notenboom A., Vles D., Peter M., Symens W., Giesbers A.J.M., Klootwijk J.H., van de Kruijs R.W.E., van der Zande W.J. // Proc. SPIE. 2017. Vol. 10451. P. 104510O.
- [7] Chkhalo N.I., Drozdov M.N., Gusev S.A., Lopatin A.Ya., Luchin V.I., Salashchenko N.N., Tatarskiy D.A., Tsybin N.N., Zuev S.Yu. // Appl. Opt. 2019. Vol. 58. N 1. P. 21–28.
- [8] Chkhalo N.I., Drozdov M.N., Kluev E.B., Lopatin A.Ya., Luchin V.I., Salashchenko N.N., Tsybin N.N., Sjmaenok L.A., Banine V.E., Yakunin A.M. // J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS. 2012. Vol. 11. N 2. P. 021115.
- [9] Chou T.C., Neih T.G. // Thin Solid Films. 1992. Vol. 214. P. 48–57.
- [10] Saladukhin I.A., Abadias G., Uglov V.V., Zlotski S.V., Michel A., van Vuuren J. // Surf. Coat. Technol. 2017. Vol. 332. P. 428–439.
- [11] Govindarajan S., Moore J.J., Disam J., Suryanarayana C. // Metallurgical and Materials Transactions A. 1999. Vol. 30. N 1. P. 799–806.
- [12] Kuchuk A., Kaminska E., Piotrowska A., Golaszewska K., Dynowska E., Lytvyn O.S., Nowicki L., Ratajczak R. // Thin Solid Films. 2004. Vol. 459. N 1–2. P. 292–296.
- [13] Bibishkin M.S., Chekhonadskikh D.P., Chkhalo N.I., Kluyenkov E.B., Pestov A.E., Salashchenko N.N., Shmaenok L.A., Zabrodin I.G., Zuev S.Yu. // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5401. P. 8–15.
- [14] Bibishkin M.S., Chkhalo N.I., Gusev S.A., Kluev E.B., Lopatin A.Ya., Luchin V.I., Pestov A.E., Salashchenko N.N., Shmaenok L.A., Tsybin N.N., Zuev S.Y. // Proc. SPIE. 2008. Vol. 7025. P. 702502.
- [15] Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H. // Surf. Coat. Technol. 2005. Vol. 198. P. 2–8.
- [16] Edalatpour S., Francoeur M. // J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2013. Vol. 118. P. 75–85.
- [17] Reid J.S., Kolawa E., Ruiz R.P., Nicolet M.-A. // Thin Solid Films. 1993. Vol. 236. N 1. P. 319–324.