



# **МИР** **материалов и технологий**

Е. Берлин, Л. Сейдман

**Ионно–плазменные  
процессы  
в тонкопленочной  
технологии**

**ТЕХНОСФЕРА**

**Москва**

**Берлин Е.В., Сейдман Л.А.**

**Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии**

**Москва:**

**Техносфера, 2010. – 528с., 16с. цв. вклейки ISBN: 978-5-94836-222-9**

Настоящая книга представляет собой подробное справочное руководство по основным вакуумным плазмохимическим процессам в тонкопленочной технологии – реактивному магнетронному нанесению тонких пленок и ионно-плазменному травлению. В ней обобщено современное состояние этих процессов.

Книга содержит подробное описание магнетронных напылительных установок и плазмохимических установок для травления тонких пленок. Рассмотрены технологические особенности их использования. Описаны способы управления процессами реактивного нанесения тонких пленок и использования среднечастотных импульсных источников питания. Показаны технологические особенности получения тонких пленок тройных химических соединений методом реактивного магнетронного сораспыления. Описана структура получаемых пленок и ее зависимость от параметров процесса нанесения. Приведены принципы конструирования источника высокочастотного разряда высокой плотности для ионного или плазмохимического прецизионного травления тонких пленок, а также его использования для стимулированного плазмой осаждения тонких пленок. Книга рассчитана на специалистов, занимающихся исследованием, разработкой и изготовлением различных изделий электронной техники и нанотехнологии, совершенствованием технологии их производства и изготовлением специализированного оборудования. Она также будет полезна в качестве учебного пособия для студентов старших курсов и аспирантов соответствующих специализаций.

© 2009, Е.В. Берлин,

Л.А. Сейдман

© 2010, ЗАО «РИЦ «Техносфера»,

оригинал-макет, оформление

**ISBN: 978-5-94836-222-9**

# Содержание

<b>Предисловие</b> .....	<b>11</b>
<b>Введение</b> .....	<b>12</b>
<b>Глава 1. Пробои на катоде магнетрона</b> .....	<b>16</b>
1.1. Что такое пробой.....	16
1.2. Механизм возникновения пробоев на катоде.....	17
1.3. Причины пробоев на катоде при реактивном магнетронном распылении.....	19
1.4. Классификация пробоев по причинам их возникновения.....	29
1.4.1. Естественный окисел и его устранение с поверхности мишени.....	29
1.4.2. Конструктивные способы устранения диэлектрика, возникающего в реактивном процессе.....	34
1.4.3. Устранение диэлектрика, образовавшегося из-за возврата распыленных атомов на мишень.....	36
Литература.....	38
<b>Глава 2. Процесс реактивного магнетронного распыления со среднечастотным источником питания магнетрона</b> .....	<b>42</b>
2.1. Устранение причин пробоев на катоде магнетрона с помощью импульсного СЧ ИП.....	42
2.2. Процессы в плазме среднечастотного разряда.....	45
2.2.1. Форма импульсов тока во время перезарядки поверхности слоя диэлектрика.....	45
2.2.2. Стадии развития разряда во время рабочих импульсов.....	50
2.3. Влияние параметров СЧ импульсов на скорость и механизм осаждения пленки.....	55
2.4. Работа ИП при возникновении дуги.....	69
2.4.1. Способы обнаружения пробоя.....	69

2.4.2. Влияние времени задержки реакции ИП после обнаружения пробоя на стабильность реактивного процесса напыления	71
2.4.3. Влияние времени выключения импульсного СЧ ИП после пробоя на стабильность реактивного процесса напыления	72
2.5. Решение проблемы «исчезающего анода» при реактивном магнетронном разряде	73
2.5.1. Проблема «исчезающего анода»	73
2.5.2. Дуальное магнетронное распыление	76
2.5.3. Мультианодное распыление	87
Литература	88
<b>Глава 3. Процессы в плазме у поверхности растущей пленки</b>	<b>96</b>
3.1. Потоки частиц на подложку из плазмы разряда	96
3.2. Электрическое смещение на подложке	117
3.2.1. Электрически изолированная подложка	117
3.2.2. Отрицательное постоянное смещение	121
3.2.3. Среднечастотное импульсное отрицательное смещение	129
3.2.4. Среднечастотное импульсное положительное смещение	145
3.3. Влияние дополнительного ВЧ поля в импульсном магнетронном распылении	148
3.4. Температура поверхности растущей пленки	159
Литература	168
<b>Глава 4. Особенности реактивного магнетронного распыления</b>	<b>173</b>
4.1. Причины нестабильности реактивного распыления	173
4.2. Стабилизация процесса реактивного магнетронного распыления	179
4.2.1. Способы устранения гистерезиса из характеристик реактивного процесса модификацией конструкции напылительной установки	179
4.2.2. Стабилизация и управление реактивным процессом по парциальному давлению реактивного газа	193
4.3. Измерение парциального давления реактивного газа внешними по отношению к разряду устройствами контроля	195



4.4. Стабилизация процесса реактивного магнетронного распыления по электрическим параметрам разряда .....	203
4.4.1. Причины изменения электрических параметров разряда при напуске реактивного газа .....	203
4.4.2. Особенности вольт-амперных характеристик реактивного магнетронного разряда при фиксированном потоке реактивного газа .....	215
4.4.3. Стабилизация реактивного процесса стабилизацией напряжения разряда и контроль напуска газа по току разряда .....	225
4.4.4. Стабилизация процесса по току разряда и управление напуском реактивного газа по напряжению разряда .....	228
4.5. Достижение долговременной стабильности процесса реактивного магнетронного распыления .....	234
4.6. Влияние температуры мишени на процесс реактивного распыления .....	243
Резюме .....	253
Литература .....	253

<b>Глава 5. Получение пленок тройных и более сложных химических соединений .....</b>	<b>261</b>
5.1. Одновременное реактивное магнетронное распыление различных мишеней .....	261
5.1.1. Особенности процесса реактивного магнетронного сораспыления различных мишеней в среде с кислородом .....	261
5.1.2. Покрытия с повышенной твердостью на основе нитридов переходных металлов .....	266
5.1.3. Твердые покрытия на основе тройных соединений: окислов и карбидов .....	303
5.2. Магнетронное распыление в среде двух реактивных газов .....	307
5.2.1. Оксинитриды .....	307
5.2.2. Получение пленок оксинитридов двух материалов при магнетронном сораспылении .....	327
5.2.3. Другие тройные соединения: карбонитриды и карбоксинитриды .....	331

Литература.....	334
<b>Глава 6. Структура тонких пленок и способы управления ею.....</b>	<b>341</b>
6.1. Развитие микроструктуры и появление предпочтительной ориентации в растущей пленке.....	341
6.2. Модель структурных зон.....	342
6.3. Двухосно ориентированные тонкие пленки и механизмы формирования их структуры на наклоненной подложке.....	348
6.4. Экспериментальное подтверждение модели структурных зон.....	354
6.4.1. Пленки TiN.....	355
6.4.2. Пленки окиси циркония, стабилизированной иттрием (YSZ).....	357
6.4.3. Пленки MgO.....	360
6.4.4. Пленки хрома.....	362
6.4.5. Пленки AlN.....	362
6.5. Влияние параметров нанесения на структуру тонких пленок и степень их биаксиальной ориентации.....	363
6.5.1. Условия возникновения ориентации в плоскости.....	363
6.5.2. Расстояние мишень — подложка.....	364
6.5.3. Величина общего давления в разряде.....	366
6.5.4. Величина угла между мишенью и подложкой — $\alpha$ . Движущиеся подложки.....	367
6.5.5. Ионная бомбардировка.....	373
6.5.6. Толщина пленки.....	374
6.5.7. Остаточные газы.....	375
6.5.8. Легирующие присадки.....	378
6.5.9. Конфигурация магнитной системы магнетронов.....	380
6.5.10. Положительное смещение подложки.....	382
Резюме.....	383
Литература.....	384
<b>Глава 7. Способы равномерного нанесения пленки из протяженного магнетронного источника.....</b>	<b>387</b>
7.1. Факторы, влияющие на неоднородность толщины покрытия при неактивном процессе.....	388

7.1.1. Влияние неоднородности магнитного поля.....	388
7.1.2. Влияние соотношения размеров магнетрона и подложки.....	389
7.1.3. Неоднородности глубины зоны эрозии, возникающие из-за наличия ее закругления на концах мишени протяженного магнетрона.....	391
7.1.4. Влияние положения анодов на равномерность толщины пленки.....	398
7.2. Дополнительные причины неравномерности распыления при реактивном распылении.....	403
7.2.1. Влияние состояния поверхности анода.....	403
7.2.2. Влияние соотношения длин протяженного магнетрона и системы подачи реактивного газа.....	403
7.3. Выравнивание неоднородностей нанесенной пленки локальной регулируемой подачей реактивного газа или аргона.....	404
Литература.....	407
<b>Глава 8. Основы моделирования реактивного разряда.....</b>	<b>409</b>
8.1. Моделирование изменения параметров процесса реактивного нанесения во времени.....	409
8.2. Моделирование установившегося процесса реактивного нанесения.....	413
8.3. Представление вольт-амперных характеристик разряда.....	417
8.4. Моделирование процессов в разряде в течение периода импульса.....	422
8.5. Моделирование процессов при среднечастотном импульсном распылении.....	428
8.6. Моделирование неустановившихся процессов реактивного распыления.....	429
8.6.1. Ход процесса при включении разряда.....	430
8.6.2. Ход процесса во время паузы в разряде.....	432
8.6.3. О быстродействии устройств управления.....	436
8.7. Экспериментальные исследования процессов релаксации в реактивном разряде после каких-либо резких изменений условий разряда.....	439

8.7.1. Самопроизвольные переходы реактивного разряда из одного состояния в другое.....	439
8.7.2. Переходы реактивного разряда из одного состояния в другое под действием систем управления.....	443
8.8. Особенности моделирования процесса реактивного нанесения нитридов кремния и алюминия.....	443
8.9. Примеры применения моделей реактивного распыления.....	445
8.9.1. Пример применения уточненной расчетной модели для процесса реактивного распыления алюминия в смеси аргона и азота.....	445
8.9.2. Пример применения уточненной расчетной модели для процесса реактивного распыления кремния. Сравнение двух процессов реактивного распыления кремния в смеси аргона и одного из реактивных газов: кислорода или азота.....	448
Литература.....	454

## **Глава 9. Вакуумные напылительные установки фирмы**

<b>ООО «ЭСТО-Вакуум».....</b>	<b>457</b>
9.1. Напылительные установки фирмы ООО «ЭСТО-Вакуум», выпускавшиеся до 2004 года.....	457
9.2. Современные напылительные установки серии Caroline D12.....	458
9.2.1. Вакуумная система установок серии Caroline D12.....	460
9.2.2. Унифицированные импульсные ИП, используемые в установках серии Caroline D12.....	461
9.2.3. Установка вакуумного напыления Caroline D12 А.....	467
9.2.4. Установка вакуумного напыления Caroline D12 В.....	470
9.2.5. Установка вакуумного напыления Caroline D12 В2.....	472
9.2.6. Установка вакуумного напыления Caroline D12 С.....	473
9.2.7. Установка вакуумного напыления Caroline D12 В1.....	473
9.3. Технологические особенности применения магнетронных установок серии Caroline D12.....	475
9.3.1. Нанесение резистивного слоя на магнетронной установке.....	475
9.3.2. Нанесение металлизации на магнетронной установке.....	477

9.3.3. Получение чередующихся слоев различных диэлектриков на основе кремния в одном процессе на магнетронной установке.....	478
9.4. Резюме по напылительным установкам серии Caroline D12.....	479
Литература.....	480
<b>Глава 10. ТСП источники плазмы.....</b>	<b>482</b>
<b>Глава 11. Вакуумные установки для ионного и плазмохимического травления фирмы ООО «ЭСТО-Вакуум».....</b>	<b>489</b>
11.1. Установка для реактивного ионноплазменного травления «Каролина PE 4» («Эра-3М», «Эра-4»).....	489
11.2. Шлюзовая установка реактивного ионноплазменного травления Caroline PE 11 («ЭРА 5»).....	494
11.3. Унифицированные установки плазмохимического и ионно-лучевого травления серии Caroline 12.....	498
11.4. Установка ионно-лучевого травления Caroline IE 12.....	499
11.5. Установка плазмохимического травления Caroline PE 12.....	501
11.6. Шлюзовая установка плазмохимического травления Caroline PE 15.....	502
<b>Глава 12. Применения установок плазмохимического травления с устройствами ТСП разряда.....</b>	<b>503</b>
12.1. Травление монокристаллического пьезокварца через нанесенную металлическую маску на глубину более 100 мкм.....	503
12.2. Скоростное анизотропное травление монокристаллического кремния.....	505
12.3. Среднечастотная модуляция ВЧ мощности при плазмохимическом травлении.....	506
12.4. Другие примеры применения установок с ТСП источниками для ионно- и плазмохимического травления.....	507
<b>Глава 13. Установка Caroline PECVD 15 для плазмостимулированного химического осаждения из паров (PECVD) с применением ТСП источника.....</b>	<b>510</b>

Литература к главам 10—13.....	512
<b>Глава 14. Рекомендации по комплектации вакуумных участков для производства различных изделий электронной техники вакуумно- технологическим оборудованием фирмы «ЭСТО-Вакуум».....</b>	<b>515</b>
14.1. Участок производства ГИС.....	515
14.2. Участок производства СВЧ ГИС.....	518
14.3. Производство ГИС с многоуровневой разводкой.....	519
14.4. Участок производства полупроводниковых приборов и ИС.....	520
Резюме.....	522
<b>Приложение</b>	
<b>Общепринятые в иностранной литературе сокращения.....</b>	<b>523</b>

## Предисловие

Настоящая книга представляет собой подробное справочное руководство по основным вакуумным плазмохимическим процессам в тонкопленочной технологии — реактивному магнетронному нанесению тонких пленок и ионно-плазменному травлению. С этими процессами связаны значительные успехи в электронике, нанотехнологии и других областях, где используются тонкопленочные покрытия.

В книге обобщено современное состояние одной из отраслей производства изделий электронной техники — вакуумной технологии нанесения и травления тонких пленок, использующей ионно-плазменные процессы. Книга содержит подробное описание магнетронных напылительных установок и плазмохимических установок для травления тонких пленок. Рассмотрены технологические особенности их использования. Описаны математические модели процессов реактивного нанесения тонких пленок, способы управления этими процессами, примеры использования реактивного магнетронного напыления со среднечастотными источниками питания. Показаны технологические особенности получения тонких пленок тройных химических соединений методом реактивного магнетронного сораспыления. Описана структура получаемых пленок и способы управления ею. Приведены принципы конструирования источника высокочастотного разряда высокой плотности для ионного или плазмохимического прецизионного травления тонких пленок, а также его использования для стимулированного плазмой осаждения тонких пленок.

Книга рассчитана на специалистов научно-исследовательских лабораторий, конструкторских бюро и производственных подразделений предприятий, занимающихся исследованием, разработкой и изготовлением различных изделий электронной техники и нанотехнологии, изготовлением оборудования и совершенствованием технологии для их производства. Она также будет полезна в качестве учебного пособия для студентов старших курсов и аспирантов соответствующих специализаций.

С авторами можно связаться по электронной почте: [berlin@esto-vacuum.ru](mailto:berlin@esto-vacuum.ru) (Берлин Евгений Владимирович) и [seidl@yandex.ru](mailto:seidl@yandex.ru) (Сейдман Лев Александрович).

## Введение

Настоящая книга задумана как подробное справочное руководство по основным вакуумным плазмохимическим процессам в тонкопленочной технологии: реактивному магнетронному нанесению тонких пленок и ионно-плазменному травлению. Эти технологические процессы значительно развились в последние годы. С этими процессами связаны значительные успехи в электронике, нанотехнологии и других областях, где используются тонкопленочные покрытия. Книга предназначена для специалистов, работающих на предприятиях, производящих электронные компоненты, и в исследовательских организациях.

Эта книга написана не для того, чтобы напугать будущего пользователя вакуумной техники непомерной сложностью происходящих внутри вакуумной камеры процессов, а как раз для того, чтобы показать, что производители этой техники, понимающие суть этих процессов, учитывают массу нюансов в конструкции своих установок и в алгоритмах управляющих программ с целью максимального облегчения работы на этом оборудовании пользователей, не всегда имеющих на начальном этапе работы высокую квалификацию в области вакуумных технологий.

Современная электроника давно уже отошла от производства сложных и умных аппаратов на дискретных элементах. Это связано с тем, что дискретные элементы не способны обеспечить достижение часто противоречащих друг другу требований: увеличения сложности аппарата и участия огромного числа компонентов, снижения массы аппарата, повышения его быстродействия и надежности. Совмещение этих противоречивых требований фактически стало возможным только в новой отрасли техники — микроэлектронике. В микроэлектронике с помощью современных научных и технологических достижений создаются миниатюрные высоконадежные и экономически выгодные электронные устройства.

При дальнейшем уменьшении размеров элементов топологии электронных устройств и увеличении размеров схемы существенно снижается воспроизводимость результатов технологических процессов и повышается вероятность появления случайных дефектов. Это приводит к значительному снижению выхода годных изделий. Для повышения выхода годных необходимо создание автоматизированных систем, исключающих непосредственное участие человека в технологическом процессе, что, к сожалению, ведет к удорожанию производственного оборудования.

В данной работе мы подробно рассмотрим технологию и аппаратуру для получения тонких пленок для изделий электронной техники, получаемых с помощью реактивного магнетронного нанесения и ионно-лучевого травления (гла-

вы 1—9), и технологию и аппаратуру для плазмохимического травления тонких пленок (главы 10—13).

Процесс реактивного магнетронного распыления и нанесения тонких пленок — частный случай плазмохимической технологии. При реактивном нанесении реактивный газ реагирует с распыленными атомами материала мишени магнетрона, образуя химическое соединение. В идеале эта реакция должна иметь место на поверхности подложки. Но в действительности эта реакция происходит и на поверхностях мишени, анодов, арматуры, экранов. Химическая реакция на поверхности мишени и анода с образованием химического соединения создает основные проблемы реактивного распыления. Этих проблем, в основном, две: снижение скорости распыления мишени и появление электрических пробоев на ее поверхности, покрытой диэлектрической пленкой. Кроме того, покрытие анодов диэлектрической пленкой изолирует их от разряда, что приводит к проблеме «исчезающего анода».

Проблемы, связанные с устранением электрических пробоев путем использования среднечастотных импульсных источников питания, рассмотрены в главах 1—3. Там же рассмотрены проблемы, возникающие из-за образования химического соединения на поверхности анодов. Гистерезисные явления в характеристиках процесса, связанные с образованием соединения на поверхности мишени, и пути их устранения с целью гибкого управления процессом рассмотрены в главах 4—5.

Свойства получаемых пленок зависят не только от их состава, но и от их структуры. Этому вопросу уделено большое внимание в главе 6. Там же обсуждаются способы управления структурой пленок.

Протяженные магнетроны — это магнетроны, у которых длина зоны эрозии много больше ее ширины. Это могут быть планарные прямоугольные магнетроны или цилиндрические магнетроны с вращающимися мишенями. Протяженные магнетроны применяются в современных лабораторных и особенно в промышленных установках, когда необходимо обеспечить высокую производительность установки напыления. В отличие от круглых планарных магнетронов, в протяженных магнетронах отсутствует центральная симметрия, что усложняет получаемое пространственное распределение интенсивности ионизации газов и соответствующих ей локальных скоростей распыления мишени и нанесения пленки. Поэтому на проблемах их применения и достижения высокой равномерности покрытия мы остановимся более подробно в главе 7.

Существуют цели достижения двух равномерностей: получения равномерного износа мишени магнетрона и получения равномерной толщины покрытия. Этих целей не достигают одновременно. Иногда важнее получить равномерный износ мишени. Для этого нужны долговечность и высокий коэффициент использования мишени. В других случаях важнее получить высокую равномер-

ность толщины покрытия, увеличить полезную площадь подложек и повысить качество продукции. Встречаясь на практике с неравномерностью нанесения покрытия, технологи часто применяют неоптимальные меры для ее выравнивания, например, выравнивающие экраны или сужение рабочей зоны. Поэтому важная задача — определить главную причину неравномерности, чтобы устранить ее, не теряя производительности процесса и не ухудшая качества пленок. Обзор и анализ возможных причин неравномерности будет приведен далее в главе 7.

Реактивное магнетронное распыление — довольно сложный процесс, включающий в себя комплекс явлений, взаимно влияющих друг на друга. Чтобы разобраться в этих явлениях, необходимо использовать их математическое моделирование и исследовать взаимосвязи между ними. Это выполнено в главе 8, что позволило прояснить механизм этого сложного процесса.

Результаты обобщения отечественного и зарубежного опыта по созданию оборудования для получения тонких пленок были использованы в конструировании и серийном выпуске современных вакуумных напылительных установок. Их конструкции и особенности описаны в главе 9.

Сегодня, когда размеры элементов, формируемых на полупроводниковой пластине, уменьшились до 0,06—0,1 мкм даже в серийном производстве, получение заданного рисунка таких малых размеров требует анизотропного травления некоторых специальных материалов, применяемых в полупроводниковых приборах (нитрид кремния, двуокись кремния, нитрид галлия, арсенид галлия и т. д.). Такая задача является практически неразрешимой для процессов традиционного химического травления. С ней успешно справляются процессы ионно-химического травления. В процессах реактивного ионно-химического травления осуществляется бомбардировка материала подложки направленным потоком ионов и ненаправленным потоком радикалов, получаемых из-за диссоциации в плазме технологического газа, содержащего химически активные компоненты. При этом энергия используемых ионов не превышает 20—200 эВ. Такие энергии в большинстве случаев безопасны для кристаллической решетки полупроводника. В настоящее время лидерство по-прежнему удерживают высокоэффективные устройства обработки, использующие плазму, генерируемую в скрещенных электрическом и магнитном полях: ТСР-источники плазмы высокой плотности, иначе именуемые антеннами. Такие источники обеспечивают равномерную обработку используемых подложек размером до 300 мм. Их конструкция и технологическое применение описаны в главах 10—12.

Таким образом, с повышением требований к выпускаемой продукции растут и требования к технологическим процессам, применяемым в производстве. А для новых более совершенных технологических процессов требуется создание принципиально нового вакуумного технологического оборудования,



использующего перспективные физические принципы обработки. Такое оборудование будет проиллюстрировано на примере оборудования, выпускаемого фирмой ООО «ЭСТО-Вакуум», которое будет описано в главе 13.

Это оборудование оснащено компьютерным управлением, позволяющим полностью исключить влияние человеческого фактора. Благодаря этому увеличили воспроизводимость процессов и, соответственно, выход годных изделий, а также облегчили поиск оптимальных режимов проведения этих процессов. При разработке программного обеспечения управляющих компьютеров были использованы основы моделирования реактивных процессов (глава 8), что дало возможность более точно предсказывать возможные отклонения от заданного режима и адекватные реакции компьютера, корректирующие эти отклонения.

В заключение (глава 14) даны рекомендации по комплектованию производственных вакуумных участков различного целевого назначения.

# ГЛАВА I

## ПРОБОИ НА КАТОДЕ МАГНЕТРОНА

При получении диэлектрических пленок в процессе реактивного магнетронного распыления существует характерная неустойчивость, связанная со срывом магнетронного разряда в локальный дуговой разряд (пробой). В это время прерывается процесс роста пленки, и происходит образование в ней дефектов. Причины возникновения пробоев, их протекание и некоторые способы устранения их появления будут рассмотрены в этой главе.

### 1.1. Что такое пробой

Пробой — это резкое неконтролируемое увеличение тока и падение напряжения тлеющего газового разряда. Основу пробоя составляет электрическая дуга. Проблема пробоев (образования дуг) при магнетронном разряде резко обостряется при реактивном распылении. Дело в том, что получение пленок диэлектриков в процессе реактивного распыления сопровождается образованием слоев диэлектрика на поверхности мишени магнетрона. Накопление электрических зарядов на поверхности этих слоев приводит к возникновению большого числа пробоев. В этой главе мы ограничимся рассмотрением пробоев в магнетронных источниках как несамостоятельных разрядов, проявляющихся только при наличии основного магнетронного разряда.

Разряд в магнетроне — это один из видов тлеющего разряда, в котором катод эмитирует электроны в результате индивидуального процесса: удара ускоренного иона. Фундаментальным отличием дугового разряда от тлеющего разряда является характерная для дуги коллективная эмиссия электронов из катода [1], то есть в дуге с поверхности катода эмитируются электроны, не связанные с бомбардировкой отдельными ионами. Эмитированные электроны ионизируют молекулы газа над поверхностью катода, чем резко увеличивают проводимость газового промежутка. В дуге материал катода трансформируется из твердой фазы в фазу плазмы, благодаря чему электрический ток может проходить между электродами при разряде в вакууме. Таким образом, дуга — событие, при котором имеет место внезапное превращение плазмы однородного



тлеющего разряда в локальный ионизированный канал с низким импедансом между анодом и катодом [2]. Отсюда резкое увеличение тока и падение напряжения разряда.

Далее в этой главе мы рассмотрим причины пробоев и некоторые способы их устранения совершенствованием конструкции магнетрона. Для решения проблемы пробоев широко применяются среднечастотные источники питания (СЧ ИП). Их применение и особенности процесса реактивного распыления при использовании СЧ ИП будут рассмотрены в следующих главах.

## 1.2. Механизм возникновения пробоев на катоде

Механизм возникновения пробоев на катоде при ионном распылении различных материалов рассмотрен в ряде работ, обзор которых приведен в работе [1]. Условия быстрого нарастания температуры в катодном пятне и развития дуги согласно [1] возникают следующим образом. У поверхности катода в тлеющем разряде или дуге находится слой положительного пространственного заряда (ППЗ), в котором действует сильное электрическое поле. Почти вся разность потенциалов падает в очень узком зазоре между плазмой и катодом. Поскольку поверхность катода никогда не бывает совершенно плоской и химически однородной, то всегда находятся места с повышенной, по сравнению со средней величиной, напряженностью электрического поля. В этих местах возникает повышенная эмиссия электронов. Таким образом, возникают места (пятна) локального увеличения электронной эмиссии.

Если при магнетронном или диодном разряде для вторичной эмиссии электронов из катода необходима энергия ионов более нескольких сотен электрон-вольт, то для поддержания дуги достаточно всего 50–100 эВ. Даже при малом напряжении, не превышающем сотни вольт, характерном для дугового разряда, локально может возникнуть большая напряженность электрического поля, достаточная для возникновения полевой эмиссии электронов. Ток такой эмиссии очень сильно зависит от величины напряженности электрического поля.

Однако одного этого еще недостаточно для образования дуги. Ток эмиссии, проходя по материалу катода, нагревает его в этом месте и вызывает образование горячего пятна. Плотность тока эмиссии из пятна экспоненциально зависит от температуры пятна. Поэтому при возрастании температуры горячего пятна, образовавшегося на холодной поверхности катода, резко растет эмиссия электронов из него.

Наращение эмиссии с локального участка катода носит лавинообразный характер, поскольку локальное увеличение температуры в пятне уве-

личивает число электронов, которые способны преодолеть работу выхода материала катода. Это еще более увеличивает плотность тока, что, в свою очередь, ведет к увеличению резистивного нагрева в этом месте, что опять увеличивает электронную эмиссию. Энергетически более выгодно, чтобы увеличение тока происходило за счет увеличения температуры в пятне, чем за счет увеличения его площади [1]. Плотность тока в пятне достигает примерно  $10^{12}$  А/м<sup>2</sup>.

Температура места эмиссии (пятна), таким образом, резко растет и быстро, менее чем за 1 мкс, превосходит температуры плавления и кипения материала катода, в котором происходят соответствующие фазовые переходы. В пятне материал катода может находиться в жидкой фазе, а может происходить и его кипение, сопровождающееся вылетом микрочастиц в виде микрокапель. После этого на поверхности остается небольшой кратер. Наиболее значимое провоцирование возникновения новых дуг проводится последствиями самих пятен, то есть выступов, образующихся по ободу кратера. Там наиболее вероятно происходит зажигание нового пятна.

Из-за большой плотности тока электронов над пятном эмиссии из паров материала катода образуется плотная плазма, которая распространяется в доступное ей пространство. Распространение плазмы служит причиной дальнейшего уменьшения величины промежутка между плазмой и катодом. Это приводит к тому, что катодное падение потенциала происходит на меньшем расстоянии. Напряженность электрического поля у поверхности катода вырастает, что может быть причиной образования по соседству новых центров эмиссии, превращающихся в дальнейшем в горячие пятна. Плазма дугового разряда распространяется от пятна со скоростью примерно  $10^4$  м/с и поэтому достигает близко расположенных мест, лежащих на поверхности катода на расстоянии 10 мкм, менее чем через 1 нс.

Площадь первоначального горячего пятна будет расти в течение 10—100 нс из-за процессов теплопроводности. При этом удельная мощность будет уменьшаться из-за уменьшения плотности тока. Кроме того, очень горячий материал катода под пятном будет иметь более высокое, чем исходный объемный материал, сопротивление электрическому току, и поэтому потенциал поверхности пятна будет немного менее отрицательным, чем у окружающей поверхности мишени. Из-за этого новые образующиеся пятна перехватывают ток от первоначального пятна. Первоначальное же пятно будет охлаждаться и резко (примерно за 1 мкс) прекратит эмитировать электроны.

Когда преобладающим видом эмиссии из катода становится термоэлектронная эмиссия, устанавливается самостоятельный дуговой разряд, который может существовать неограниченное время, пока дугу поддерживает источник питания.

### 1.3. Причины пробоев на катоде при реактивном магнетронном распылении

В механизме образования дуг важную роль играют материал и состояние поверхности катода [1]. Величина минимального электрического поля, требующегося для возникновения пятна эмиссии, зависит от материала катода. Для чистых поверхностей она пропорциональна энергии связи атомов материала катода. Например, для алюминия с энергией связи 3,4 эВ/атом пятно эмиссии образуется гораздо легче, чем у тантала с энергией связи 8,1 эВ/атом.

В большинстве процессов реактивного магнетронного распыления на поверхности мишени из-за взаимодействия ее с атомами и ионами реактивного газа образуется слой диэлектрика [2–5]. При бомбардировке положительными ионами из плазмы разряда выросшего слоя диэлектрика на поверхности последнего скапливается положительный заряд (рис. 1.1). Этот заряд притягивает к поверхности раздела диэлектрик-металл электроны из мишени, образуя в диэлектрике сильное электрическое поле [6, 7]. Так образуется конденсатор (рис. 1.1). Напряжение на этом конденсаторе растет со временем и в пределе может сравниться с напряжением ИП. Так как разность потенциалов между мишенью и плазмой задана источником питания, то разность потенциалов между плазмой и поверхностью диэлектрика стремится к нулю. И тогда распыление диэлектрика прекращается.

На практике слой химического соединения, образующегося на мишени, не представляет собой идеальный диэлектрик, поэтому заряд на этом слое не накапливается до такой степени, чтобы распыление прекратилось. В работе [8] показано, что слой химического соединения, обладающего заметной проводимостью,

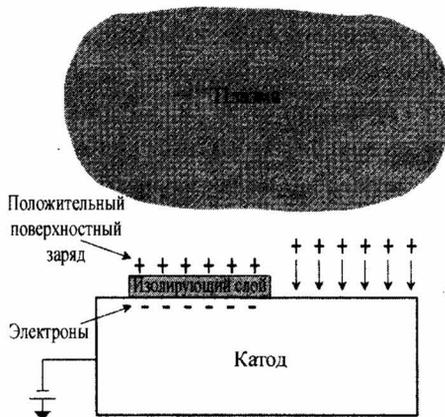


Рис. 1.1. Накопление положительного заряда на поверхности диэлектрического слоя [7]

мостью, не накапливает заряд и не создает пробоев. Это подтверждено экспериментально в процессах получения пленок проводящих соединений  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Слои диэлектриков с очень низкой проводимостью, менее  $10^{-10} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ , такие как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , хорошо накапливают заряд. Оценочный расчет был проведен в той же работе [8] для процесса получения  $\text{SiO}_2$ . Если на слое диэлектрика толщиной 100 нм падает полное напряжение ИП 700 В, то это создаст в нем электрическое поле  $7 \cdot 10^9 \text{ В/м}$ , которое на порядок выше пробивного ( $E_{np} = 7 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ ). В такой ситуации будут иметь место многочисленные пробои слоя диэлектрика, которые обычно называют микропробоями.

Таким образом, когда напряженность поля в диэлектрике превысит пробивную напряженность диэлектрика  $E_{np}$ , то происходят микропробои слоя диэлектрика на поверхности мишени. Интервал между микропробоями  $t_{np}$  определяется временем накопления заряда и равен [6]:

$$t_{np} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot E_{np}}{i}, \quad (1.1)$$

где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon$  — диэлектрические проницаемости вакуума и диэлектрика;  $i$  — плотность тока положительных ионов на мишень.

Более точное рассмотрение процесса накопления заряда проделано в работе [9]. В ней учтено влияние утечки заряда через поверхностную проводимость пленки на поверхности мишени и через ее объемную проводимость. Полученные в работе [9] результаты не противоречат результатам работ [6, 8].

Из формулы (1.1) можно сделать несколько выводов. Первый: при заданной плотности ионного тока количество микропробоев не зависит от толщины диэлектрика. Это связано с тем, что, с одной стороны, чем меньше его толщина, тем ниже напряжение пробоя, но, с другой стороны, соответственно выше емкость конденсатора, образованного этим диэлектриком, и из-за этого ниже скорость роста напряжения. В результате микропробой диэлектрика происходит одновременно на участках с разной толщиной диэлектрика, если плотность ионного тока одинакова. Второй вывод: для снижения количества микропробоев целесообразно снижать плотность тока на мишень, то есть при заданном токе разряда делать зону эрозии больших размеров.

С помощью формулы (1.1) можно оценить частоту возникновения микропробоев  $f_{np}$  на мишени алюминия при получении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6], для которого  $E_{np} = 1 \cdot 10^8 \text{ В/м}$  и  $\epsilon = 10$ , а типичная плотность тока  $450 \text{ А/м}^2$ :

$$f_{np} = 1/t_{np} = \frac{i}{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot E_{np}} = 50 \text{ кГц}. \quad (1.2)$$

Этот оценочный расчет подтверждается тем, что микропробой гасятся при использовании среднечастотного (20—350 кГц) импульсного ИП [10—14].

Кроме градиента потенциала, нормального к поверхности, вблизи границы зоны эрозии возникает поверхностный градиент потенциала. И хотя его величина невелика (примерно  $10^7$  В/м) [1], он может вызвать скачки электронов по поверхности. Такие скачки могут перерасти в поверхностный пробой (искрение), что происходит довольно часто [15]. Иногда в этот процесс может быть вовлечено такое большее количество электронов, что наблюдается «униполярная дуга» между поверхностью диэлектрика и свободной поверхностью мишени [1]. Иногда такие униполярные дуги тоже называют микропробоями [16].

В работе [17] предложена (рис. 1.2) следующая классификация, которой мы тоже будем придерживаться далее.

Микропробой — пробой диэлектрического слоя на поверхности мишени, они разряжают заряд, накопившийся на поверхности диэлектрического слоя. Их частота обычно нарастает во время распыления.

Униполярные дуги — дуги между точкой на металлической части поверхности мишени и точкой на части поверхности мишени, покрытой диэлектрическим слоем.

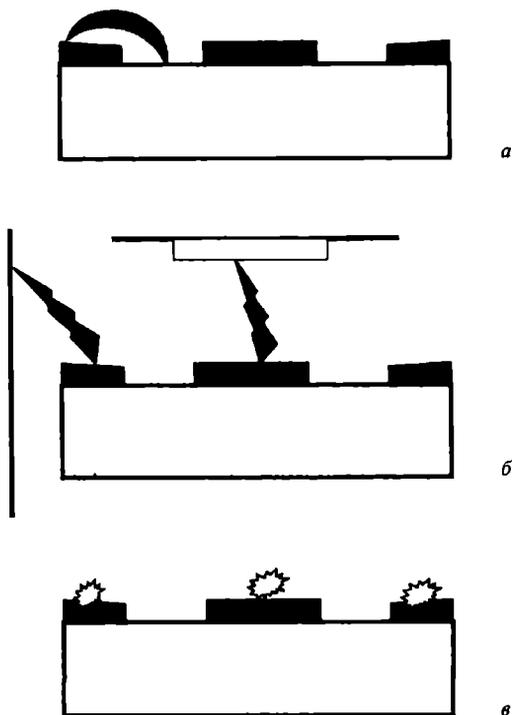


Рис. 1.2. Три вида пробоев: а — униполярная дуга; б — bipolarная дуга; в — микропробой [17]

Биполярные дуги (дуги или пробой) — дуги между мишенью и подложкой или арматурой вакуумной камеры или между мишенью и анодом. При этом наблюдается короткое замыкание ИП.

Энергия указанных явлений нарастает в следующей последовательности: микропробой, униполярные дуги, биполярные дуги [17]. В обратной последовательности нарастает частота их появления. Частоты их появления соотносятся как 100000:10:1, то есть на каждые 100000 микропробоев приходится одна биполярная дуга. Для сильно окисленной поверхности мишени соотношение увеличивается до 10000:1000:10, и процесс становится нестабильным [17].

Сам по себе микропробой не нарушает процесса распыления, но может стать причиной сильных биполярных дуг (пробоев) [18]. В работах [10, 19] со средне-частотным импульсным ИП наблюдали, что далеко не всегда микропробой перерастал в дугу. Иногда же микропробой перерастали в дуговые разряды между мишенью и плазмой или заземленными экранами [10, 19]. Это происходит, если при микропробое диэлектрика образуется большое количество вторичных электронов, достаточное для образования горячего пятна [18]. В этом случае на поверхности катода в результате микропробоя может возникнуть катодное пятно диаметром около 10 мкм [20—22] и даже 300 мкм [19]. Тогда вся мощность ИП концентрируется на площади малого пятна, несопоставимой с площадью катода. Количественные оценки температуры в пятне пробоя на поверхности алюминиевой мишени (примерно 6000 К) сделаны в работе [19]. То есть температура в пятне повышается настолько, что поддерживает высокий ток термоэлектронной эмиссии из катода с типичной плотностью тока  $1 \cdot 10^{12}$  А/м<sup>2</sup>. Ток разряда быстро нарастает и весь концентрируется в возникшей дуге, поддерживая высокую температуру пятна. В момент образования дугового пробоя импе-

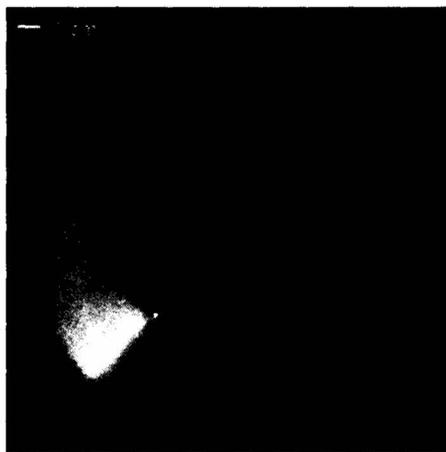


Рис. 1.3. Высокоскоростная съемка движущейся по поверхности мишени электрической дуги. Время экспозиции 100 нс [24]

данс разряда резко снижается: напряжение разряда резко (в течение примерно 0,5 мкс [23]) падает до 80—120 В.

Во время пробоя из-за наличия магнитного поля магнетрона там, где его силовые линии перпендикулярны направлению движения электронов в дуге, дуга смещается, и вместе с ней смещается пятно дуги. Траектория светящегося пятна имеет вид замкнутой кривой, расположенной по центру зоны эрозии (рис. 1.3) [24]. Горячее пятно может передвигаться по поверхности катода со скоростью 60—900 м/с [22] и 71 м/с [19] в случае медного катода, 60 м/с в случае алюминиевого [19]. Если дуга образуется на мишени магнетрона без горячего пятна, а только из-за потенциальной эмиссии электронов, то скорость движения светящейся дуги еще больше и может превышать  $7,4 \cdot 10^5$  м/с [24].

Возникший дуговой разряд будет существовать, пока его поддерживает ИП. Дуговой разряд прекращается только после отключения питающего напряжения, для чего в ИП предусматривают специальные электронные схемы снятия напряжения питания при пробое (см. главу 2).

Величина энергии, выделяемой локально в дуговом пробое за время его существования, определяется электрическими параметрами дуги и свойствами ИП. В этом смысле тиристорным источникам питания, работающим на частоте 50 Гц, свойственен существенный недостаток. Даже если предусмотрены специальные электронные схемы снятия напряжения питания при пробое, то отключение в тиристорных ИП происходит только после истечения полпериода (10 мс). Поэтому в обычном тиристорном ИП длительность дуги 5—10 мс, и, следовательно, типичная энергия пробоя будет 20—200 Дж. Такой энергии достаточно для локального плавления и испарения некоторого количества материала катода, которое осядет в виде пятна на подложке. Возможно даже образование микрокапель или микрочастиц и перенос их на подложку с образованием дефектов в растущей пленке [21, 23, 25]. Образование этих микрочастиц крайне нежелательно для получения бездефектных пленок.

В среднечастотном импульсном ИП длительность дуги не превышает 5—50 мкс (в зависимости от частоты). Энергия пробоя в этом случае будет всего 20—1000 мДж [19]. Это в сто раз меньше, чем при использовании обычного тиристорного ИП. Следовательно, все возможные дефекты в пленке, связанные с пробоями на катоде, будут проявляться во столько же раз меньше [23].

В работе [22] нашли, что дуги на медном катоде имели тенденцию к фрагментации так, чтобы на каждую приходился ток по 10 А. Поэтому частота образования дуг велика, когда ток разряда высокий, то есть когда заданная мощность распыления такова, что ток разряда значительно превышает ток дробления дуги. Длительность развившихся дуг была различной от 0,25 до 25 мс

[19]. Образование видимых раскаленных частиц наблюдалось в 12 случаях из 68 наблюдаемых дуг. Число образовавшихся частиц не коррелировало с длительностью дуги. Причем частицы образовывались в большинстве случаев в конце отрезка времени существования дуги, реже в середине этого отрезка, а иногда и после серии коротких дуг [19]. То есть тогда, когда температура пятна достигала максимума.

Частицы алюминия и меди разлетались с большими скоростями (от 5 до 500 м/с) под различными углами к поверхности мишени, при этом наибольшее их число вылетало под углами  $30\text{--}35^\circ$  [19]. Максимальные скорости для других материалов катода составляли: для золота — 500, палладия — 400 и магния — 300 м/с. В той же работе [19] оценена температура разлетающихся частиц алюминия. Она равна  $3000 \pm 1000$  К. Там же приведены данные других исследователей о температуре частиц, вылетающих из других мишеней: медной —  $2200\text{--}3200$  К, алюминиевой и палладиевой — 2300 К. Это означает, что частицы попадают на поверхность подложки в расплавленном состоянии.

Предыдущие оценки (1.1) и (1.2) были сделаны в предположении, что плотность тока и толщина диэлектрика одинаковы по площади мишени, что для магнетронов неверно. Наоборот, для магнетронов характерно неравномерное распределение тока и слоя диэлектрика по площади мишени [3, 4, 7]. Внутри зоны эрозии толщина диэлектрика близка к нулю, так как там на него приходится максимальная плотность ионного тока. Чем дальше от зоны эрозии к центру мишени или к ее периферии, тем больше толщина диэлектрика [3, 4, 7]. Толщина такого окисла на титановой мишени магнетрона оценивалась в работах [3, 5]. Она может достигать 8 нм [3] или  $5\text{--}6$  нм [5] на периферии и в центре мишени. Она увеличивалась с ростом парциального давления кислорода [3, 5, 7], так как с увеличением парциального давления кислорода увеличивается поток частиц кислорода к мишени (рис. 1.4). В результате равновесное состояние поверхности мишени сдвигается в сторону роста окисла.

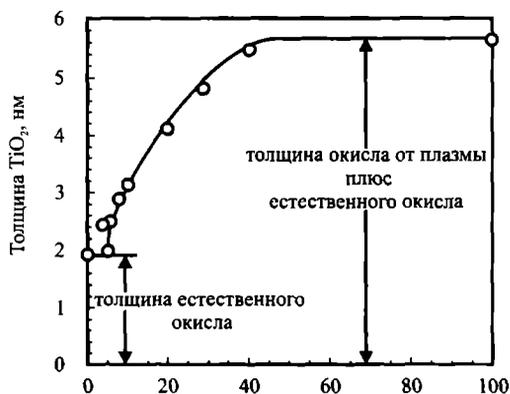


Рис. 1.4. Толщина слоя окисла титана на поверхности титановой мишени в зависимости от процентного содержания потока кислорода в камеру [5]

Первый источник атомов титана на поверхности диэлектрика — возврат распыленных атомов титана из-за их столкновений с молекулами газа. Поэтому чем больше общее давление в камере, тем больше толщина слоя окисла вне зоны эрозии. Второй источник атомов титана для образования окисла — диффузия атомов титана из мишени через слой окисла. В этом случае, чем больше температура мишени, тем больше скорость роста диэлектрика. Действительно, если мишень припаяна к водоохлаждаемому основанию, то толщина окисла значительно меньше, чем в случае, когда мишень только прижата к основанию [3]. То есть повышенная температура мишени способствует увеличению скорости роста окисла из-за диффузии атомов титана из мишени через слой окисла.

По нашему мнению, то, что частота возникновения микропробоев  $f_{np}$  на много порядков превышает частоту возникновения дуговых пробоев на мишени [6, 10], можно объяснить следующим механизмом. Дело в том, что дуга, хотя и провоцируется микропробоем, но не каждым, а только таким, в котором выделяется достаточная энергия для образования горячего катодного пятна на мишени. Плотность энергии микропробоя диэлектрика можно оценить по формуле

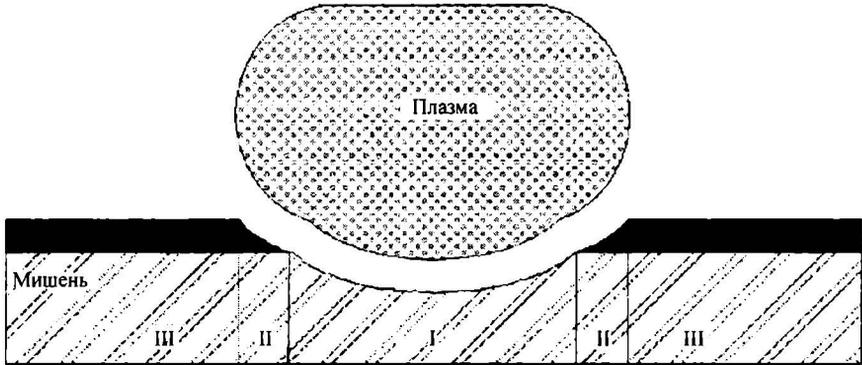
$$W = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon}{2} \cdot \Delta \cdot E_{np}^2. \quad (1.3)$$

Для возникновения катодного пятна необходима критическая плотность энергии  $W_k$ , зависящая от материала катода. Через нее определим необходимую минимальную толщину диэлектрика:

$$\Delta_{\min} = \frac{2 \cdot W_k}{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot E_{np}^2}. \quad (1.4)$$

Таким образом, мы видим, что для перерастания микропробоя в дуговой пробой необходима минимальная толщина диэлектрика, которая зависит только от свойств самого диэлектрика. Возможно, этим объясняется заметная разница в количестве дуговых пробоев в реактивном магнетронном процессе получения разных диэлектриков.

Наиболее тонкий диэлектрик находится у границы зоны эрозии (рис. 1.5). Там велика плотность ионного тока. Поэтому в диэлектрике у границы с поверхностью открытого металла в зоне эрозии резко возрастает напряженность электрического поля [4, 6]. Затем, по мере удаления от зоны эрозии, толщина диэлектрика возрастает, плотность ионного тока уменьшается, и в результате напряженность электрического поля снижается. Поэтому из-за большой неравномерности плотности тока по поверхности мишени в магнетронном источнике достаточная толщина диэлектрика будет иметь место

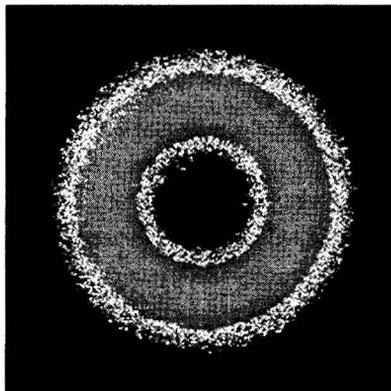


**Рис. 1.5.** Схема окисла вне зоны распыления [26]. Область I: зона распыления. Область II: переходная зона, нестабильный окисел. Область III: зона стабильного роста окисла

не вблизи краев зоны эрозии, а поодаль от нее. И, несмотря на то, что количество микропробоев там ниже, вероятность перерастания каждого из них в дуговые пробои значительно выше. Именно этот сравнительно небольшой по площади участок авторы данной работы и работ [4, 6] считают ответственным за дуговые пробои, и именно там, по нашему мнению, имеет место большинство дуг.

Экспериментально это было подтверждено в работе [26]. Там с помощью телекамеры впрямую наблюдали дуги, возникающие на алюминиевой мишени магнетрона. Основные дуги начинаются на поверхности мишени только вне зоны распыления в узкой зоне, прилегающей к зоне распыления (рис. 1.6). Пробой происходит там, где толщина диэлектрика достигает критической величины.

Это означает, что реактивный процесс вначале будет свободным от пробоев до момента, когда будет достигнута критическая толщина диэлектрика на мишени. Длительность начального свободного от пробоев периода зависит от

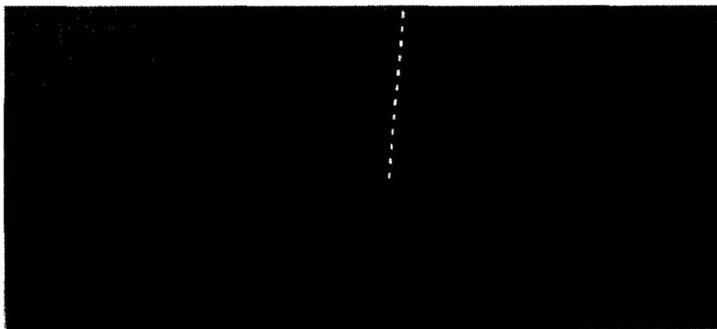


**Рис. 1.6.** Алюминиевая мишень со следами пробоев [26]

мощности разряда. Чем она выше, тем скорее критическая толщина будет достигнута. Это объясняет, почему длительность этого периода обратно пропорциональна мощности разряда. Когда критическая толщина достигнута, процесс переходит в режим установившегося дугообразования. Эти дуги, образуя кратеры, делают поверхность окисла в переходной области шероховатой, усиливая этим механизм дугообразования.

Основываясь на вышеизложенном, в работе [26] было показано, что количество этого вида дуг может быть существенно уменьшено, если поверхность этой переходной области перед распылением прикрыть слоем диэлектрика хорошего качества. Действительно, когда при реактивном распылении алюминия в смеси аргона и кислорода прикрыли переходную область алмазоподобной пленкой толщиной 2 мкм, то предотвратили появление почти всех дуг. Результат показан на рис. 1.7, где на половину поверхности мишени вне зоны эрозии было нанесена алмазоподобная пленка. Как видим, на покрытой области следов пробоев значительно меньше. Такой же эксперимент с мишенью, полностью покрытой алмазоподобной пленкой кроме зоны эрозии, показал полное отсутствие следов пробоев. Эти эксперименты подтвердили, что основной причиной дуг на катоде является электрический пробой слоя окисла в переходной области, а не местные разряды между окислом и непокрытой площадью мишени через газ [26]. Единственный недостаток этого способа состоит в том, что приходится очень точно определять положение зоны эрозии на поверхности мишени при заданной мощности разряда и совмещать с ней защитное покрытие.

Поскольку дуги имеют место в узких полосках вдоль границы зоны эрозии, их частота пропорциональна длине этой переходной области. Так как в цилиндрических магнетронах с вращающимися мишенями переходная зона существует только в виде полуколец на концах магнетронов, а их длина много меньше, чем у планарных магнетронов такой же длины, то при одинаковых размерах



**Рис. 1.7.** Алюминиевая мишень, левая половина которой была покрыта алмазоподобной пленкой, а правая половина не покрыта [26]. Легко видеть, что покрытая половина почти свободна от следов пробоев

и мощностях в цилиндрических магнетронах пробоев значительно меньше, чем в протяженных. Это одна из причин, почему в реактивном процессе цилиндрический магнетрон работает более стабильно.

Описанная картина наблюдается в реактивном процессе с кислородом в качестве реактивного газа. Когда реактивным газом является азот, а в качестве материала мишени — металл, способный взаимодействовать непосредственно с молекулами азота, то описанная выше картина справедлива. Исключением из этой картины является реактивное распыление мишеней из кремния или алюминия в среде, содержащей азот. Дело в том, что эти два материала взаимодействуют не с молекулами азота, а только с его ионами [28, 29]. Плотность тока ионов азота пропорциональна плотности общего тока ионов аргона и азота на мишень. В этом случае в любой точке поверхности мишени скорость распыления нитрида с мишени пропорциональна скорости его образования. В результате распределение нитрида по поверхности мишени однородно по площади мишени, куда попадают бомбардирующие мишень ионы из плазмы. Поэтому может не образоваться слой диэлектрического нитрида, достаточно толстый для возникновения дуг, хотя степень покрытия мишени нитридом может быть высока. В результате возможно получение пленок нитридов практически без пробоев.

Действительно, в нашей работе по получению нитридов кремния и алюминия было показано, что пробои не возникают, если вакуумная камера напылительной установки хорошо герметизирована и предварительно обезгажена, а поверхность мишени очищена от окисла. Например, при получении пленок нитрида алюминия из протяженных магнетронов, когда необезгаженная подложка из лавсана двигалась от одного магнетрона к другому, у первого магнетрона частота пробоев была больше, чем у второго. Это объясняется тем, что под действием нагрева и ионной бомбардировки подложка выделяет у первого магнетрона существенно большее количество окисляющих газов. Если же подложка была подвергнута обезгаживанию путем ионной очистки, то остаточное давление в камере снижалось до  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт ст, и процесс нанесения пленки нитрида алюминия шел с очень низкой частотой пробоев: 0,03 Гц, даже если ток разряда каждого из двух магнетронов увеличивали с 45 до 90 А. При этом частота пробоев у магнетронов не зависела от направления движения подложки. Степень покрытия мишени нитридом, определенная расчетом по модели (глава 8), была довольно высока и составляла 0,6—0,8.

Это подтверждает то, что сам по себе нитрид кремния или алюминия на поверхности мишени не образует достаточно толстого диэлектрика и не вызывает появления дуговых пробоев. В результате возможно получение пленок нитридов алюминия и кремния практически без пробоев даже при питании их ИП постоянного тока [30].

Разное поведение нитрида и окисла алюминия определяется их разными физическими параметрами, что хорошо согласуется с выводами работы [31], и разными механизмами образования соединения алюминия с реактивными газами, в результате чего нитрид и окисел различными способами распределяются по поверхности мишени.

## 1.4. Классификация пробоев по причинам их возникновения

Поскольку причиной пробоев является наличие диэлектрика на поверхности мишени, то классифицировать пробои можно по механизмам образования диэлектрика на поверхности мишени. Существует три типа диэлектрика на поверхности мишени:

- а) естественный окисел,
- б) диэлектрик, возникающий в реактивном процессе,
- в) диэлектрик, образованный атомами металла, возвращающимися на мишень из-за рассеяния на молекулах газа.

В соответствии с этой классификацией рассмотрим три источника пробоев.

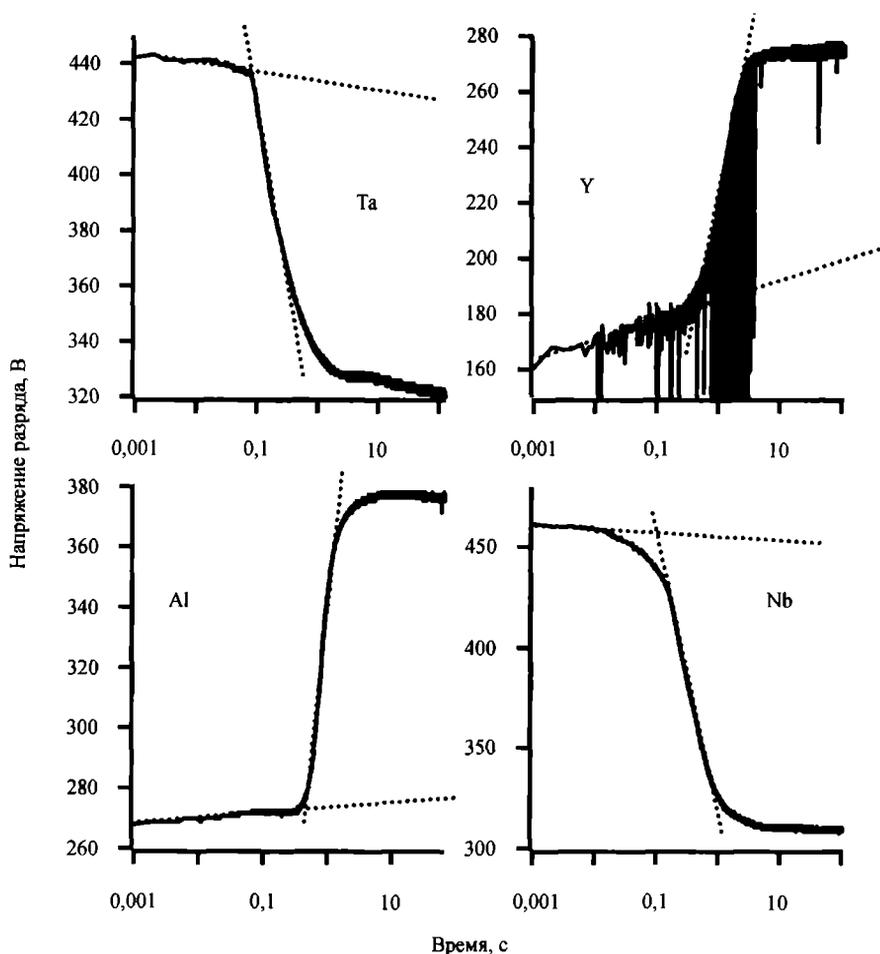
### 1.4.1. Естественный окисел и его устранение с поверхности мишени

Пробои (дуги) при магнетронном разряде имеют место как при неактивном, так и при реактивном распылениях. Дело в том, что во время неактивного распыления велика роль естественного окисла на поверхности мишени и остаточного кислорода в вакуумной камере. Это известно [23] еще с тридцатых годов двадцатого века.

Металлическая мишень перед началом процесса распыления покрыта обычно тонким слоем диэлектрика (окисла). Например, толщина естественного окисла на титановой мишени 2 нм [5]. Для устранения причин пробоев поверхность мишени, как правило, очищается от окислов в зоне эрозии перед каждым процессом нанесения пленок [4, 17, 23, 32, 33]. Это осуществлялось распылением мишени в аргоне при его повышенном в три раза по сравнению с рабочим давлением. Распыление велось в течение 10—30 мин в режиме стабилизированных мощности или тока разряда до достижения постоянной величины напряжения разряда, что указывает на достижение чистой металлической (алюминиевой) поверхности мишени [17]. После окончательной очистки поверхности мишени от естественного окисла пробои прекращаются [23]. При этом во время очистки для увеличения ее эффективности система дугогашения ИП может быть выключена.

В некоторых современных ИП предусмотрены схемы управления, позволяющие регулировать мощность разряда в зависимости от частоты пробоев. Такие схемы особенно полезны во время очистки поверхности мишени разрядом в аргоне. В начале очистки, когда частота пробоев велика, поддерживается небольшая мощность. По мере очистки мишени и снижения частоты пробоев мощность увеличивается, пока не достигнет заданной величины. Если же происходит увеличение числа пробоев, то мощность снижается до предыдущего уровня [34].

Очистка поверхности мишени проходит в три этапа. Первый этап начинается, когда мишень покрыта сплошным слоем окисла. Этот этап характеризуется наибольшей частотой пробоев. Второй этап начинается, когда появились участ-



**Рис. 1.8.** Изменение величины напряжения разряда во время очистки мишени распылением в аргоне после окисления в плазме [35]. Экспериментальная длительность очистки распылением (см. табл. 1.1) определяется точкой пересечения двух аппроксимирующих прямых

ки, свободные от окисла. На этом этапе резко увеличивается или уменьшается напряжение разряда (рис. 1.8), а частота пробоев еще велика. Третий этап начинается, когда на мишени остается только узкая полоска окисла на периферии зоны эрозии, уже свободной от окисла. Пока идет удаление этих остатков окисла и покрытие его металлом за счет возвращения атомов металла из-за их рассеивания на молекулах газа, частота пробоев снижается практически до нуля или до определенного низкого предела, зависящего от парциальных давлений реактивных газов в вакуумной камере.

Таким образом, чистая мишень — это мишень с зоной эрозии, свободной от окисла. Такая мишень обеспечивает минимальную частоту дуговых пробоев в неактивном магнетронном разряде.

Основываясь на величинах коэффициента распыления, плотности окисла и его толщины была расчетным путем определена [35] длительность очистки поверхности мишени от естественного окисла ионным распылением при плотности тока ионов  $300 \text{ А/м}^2$ . Ее величина сравнивается с экспериментальной величиной в табл. 1.1. Совпадение этих величин говорит о правильности допущений проведенного расчета. Проводимость окислов рассматриваемых металлов не имела существенного значения. Поведение напряжения разряда определялось изменением коэффициента вторичной электронной эмиссии очищаемой поверхности мишени (рис. 1.8). У алюминиевой и иттриевой мишеней окисел имеет более высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии, а у танталовой и ниобиевой мишеней — более низкий.

Таблица 1.1. Подсчитанная длительность очистки мишени [35]

Элемент	Коэффициент распыления окисла	Толщина слоя окисла, нм	Расчетное время очистки, с	Время очистки в эксперименте, с
Al	0,05	1,5	0,392	0,347
Nb	0,13	1,9	0,083	0,1
Ta	0,18	1,9	0,064	0,078
Y	0,056	1,8	0,234	0,206

#### *Пример очистки алюминиевой мишени магнетрона*

Алюминиевая мишень — один из наиболее трудных объектов для очистки ее поверхности. Дело в том, что из-за высокой активности алюминия окисел алюминия образуется даже при низких парциальных давлениях кислорода среди остаточных газов, не говоря уже о естественном окисле. Трудности очистки усугубляются тем, что коэффициент распыления окисла алюминия самый низкий и составляет всего 0,02 при энергии ионов 500 В. Кроме того, из-за высокого коэффициента электронной эмиссии из окисла во время очистки напряжение разряда значительно ниже этой величины и составляет 160—250 В, что еще бо-

лее снижает коэффициент распыления окисла алюминия. Далее опишем этот процесс подробнее. Очистку алюминиевых мишеней проводили в режиме стабилизированного тока в установке нанесения пленок на рулонные материалы. Установка была оснащена протяженными магнетронными источниками с длинной мишени 1300 мм и шириной 100 мм.

**Первый этап очистки.** Перед началом работы поверхность мишени покрыта сплошным слоем окисла. После включения источника питания при первых вспышках плазмы на поверхности окисла оседает слой положительных зарядов, который существенно ослабляет электрическое поле перед мишенью. Из-за этого поджиг разряда затруднен, и чтобы преодолеть это, необходимо подавать в камеру поток аргона, увеличенный по сравнению с рабочим. Коэффициент вторичной электронной эмиссии из окисла намного больше, чем из металла, поэтому напряжение разряда вначале довольно низкое. ВАХ разряда представляет собой почти вертикальную линию, соответствующую напряжениям 120—250 В. Из-за низких напряжений разряда и низкого коэффициента распыления окисла это довольно долгий этап очистки.

У поверхности мишени помимо тлеющего магнетронного разряда имеют место частые дуговые разряды (пробои), во время которых напряжение разряда падает до 50—80 В. Замедление и загромождение срабатывания защиты от дуг в СЧ ИП дает возможность более эффективно очищать поверхность мишени от диэлектрика [23], а автоматическая система слежения, управляющая временем срабатывания защиты в зависимости от частоты дуг, позволяет оптимизировать и сократить этот процесс [23]. Здесь полезно увеличивать ток разряда по мере снижения частоты пробоев, для чего применять ИП, содержащие программное устройство [34], либо делать это вручную.

Следует отметить, что длительность обработки мишени до образования первого свободного от окисла участка поверхности мишени зависит не только от режима обработки, но и от распределения тока ионов по площади зоны эрозии. Чем более неравномерно это распределение, тем быстрее заканчивается первый этап очистки.

Во время очистки мишени давление в вакуумной камере может вырастать с  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $(6-8) \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. и даже до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Рост давления тем больше, чем больше ток разряда. Оба процесса — распыление окисла и окисление мишени — конкурируют друг с другом. Поэтому, чем быстрее откачивается кислород вакуумными насосами, тем скорее идет очистка на первом этапе.

В нашей установке со сдвоенными протяженными магнетронами освобождающиеся с поверхности мишени молекулы кислорода и воды откачивались крионасосами. Когда в камере была водяная течь, казалось бы, небольшая, такая, что предельный вакуум вырастал всего на  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст., очистка занимала более 20 минут, и за это время крионасосы перегревались. Особенно-



стью работы крионасосов является то, что они легко справляются с водяной течью до включения магнетронов. Но после включения магнетронов молекулы воды в плазме диссоциируют на водород и кислород. Кислород затрудняет и затягивает очистку, а водород перегревает крионасосы установки. Перегрев тем больше, чем больше течь и мощность разряда, так как растет количество выделяемого водорода. Давление может вырасти до более чем  $4 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. В этом случае перегретые крионасосы после выключения магнетронов уже не возвратятся в исходное состояние, так как водород откачивается ими с низкой скоростью, но при этом он значительно увеличивает теплотери в насосах за счет своей высокой теплопроводности. Насосы приходится регенерировать, что занимает довольно много времени.

**Второй этап** начинается, когда открылся свободный от окисла участок мишени. С него начинает распыляться металл, пленка которого на подложке и экранах эффективно поглощает реактивные газы. Их парциальные давления в камере уменьшаются, и общее давление в камере снижается до исходного давления аргона. Поэтому далее очистка идет значительно быстрее, и за 10—30 с поверхность мишени почти совсем очищается от окисла. Одновременно напряжение разряда вырастает до высоких значений (более 400 В). На этом заканчивается второй этап очистки.

**Третий этап очистки.** По краям зоны эрозии еще осталась полоска неудаленного окисла. Так как там плотность ионного тока мала, очистка от этого окисла идет медленно. Но параллельно идет процесс нанесения слоя алюминия на этот слой окисла за счет обратной диффузии распыленных атомов алюминия. Поэтому, по-видимому, на третьем этапе очистки тоже целесообразно вести очистку при повышенных давлениях аргона. Длительность процесса очистки можно сократить, увеличив ток разряда очистки до максимального для данного ИП. Такой процесс занимает до 10 минут. Во время описанного процесса напряжение разряда растет еще на 10—20 В. В конце третьего этапа напряжение разряда и ширина зоны эрозии достигают своих максимальных величин.

Во время третьего этапа частота пробоев снижается практически до нуля или до определенного низкого предела, зависящего от парциальных давлений реактивных газов в вакуумной камере. При их достаточном давлении даже при напылении металлических пленок в среде аргона на периферии зоны эрозии присутствует кромка диэлектрика, вызывающая пробой.

Скорость очистки мишени зависит также от ее предыстории. Действительно, если мишень после процесса находилась в течение суток в вакууме, то ее повторная очистка происходит всего за несколько секунд. Тогда как после пребывания мишени в комнатной атмосфере очистка занимает не менее 10 минут. Чтобы предотвратить излишнее окисление мишени в атмосфере, целесообразно в конце процесса распыления покрывать мишень слоем нитрида, который за-

щищает ее от окисления и значительно легче удаляется распылением. Для этого достаточно процесс получения пленок распылением алюминиевой мишени заканчивать, добавляя азот в камеру. При этом поверхность мишени покрывается слоем нитрида.

Новые металлические мишени покрыты нарушенным слоем. Этот слой образовался во время механической обработки поверхности мишени. Кроме того, на ее поверхности содержится высокий уровень загрязнений: углерода и окисла металла. Поэтому параметры мишени в начале ее распыления, как известно, обусловлены этим нарушенным слоем и отличаются от параметров объемного материала. Например, на поверхности титановой мишени находится нарушенный слой толщиной примерно 50 мкм [27]. Установлено [27], что, вопреки устоявшемуся мнению, для улучшения параметров мишени в начале ее срока службы необязательно удалять весь нарушенный слой. Оказалось, что очистка поверхности мишени распылением ионами аргона при плотности мощности ионного пучка 4—15 кВт/м<sup>2</sup> в течение 20 минут вполне достаточна для выведения мишени в воспроизводимый рабочий режим. Хотя за это время вместе с поверхностными загрязнениями удаляется только часть нарушенного слоя толщиной 25—75 нм. Объясняется это тем, что в оставшейся части нарушенного слоя под действием бомбардировки ионами аргона образуются новые мелкие кристаллические зерна. Благодаря рекристаллизации оставшийся нарушенный слой становится поликристаллическим, подобным объемному титану, что подтверждено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [27]. Таким образом, очистка поверхности мишени предварительной ионной обработкой — эффективный метод приближения параметров приповерхностных слоев металлической мишени в начале ее срока службы к объемным.

Если в результате аварии на поверхность мишени попадала вода, то может образоваться довольно толстый слой окисла. Тогда первый этап очистки от такого окисла занимает более двух часов. То же происходит после работы магнетронов в газовой среде, содержащей большое количество кислорода (при давлениях более  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.) или углеводородов. В этом случае третий этап очистки может занимать до 10 часов током, превышающим рабочий. Только после этого разряд в смеси газов становится устойчивым при рабочем токе. При таком сильном окислении мишени целесообразно предварительно удалять толстый слой окисла механической обработкой наждачной бумагой [17], после чего мишень легко очищается разрядом.

#### **1.4.2. Конструктивные способы устранения диэлектрика, возникающего в реактивном процессе**

Полное удаление слоя химического соединения с поверхности мишени — один из способов устранить пробой. Существует несколько конструкций магне-

тронов, способных снизить количество пробоев, устранив возможность образования толстого слоя диэлектрика вне зоны эрозии. Рассмотрим здесь такие конструкции магнетронов. Одна из таких конструкций: протяженный прямоугольный магнетрон, содержащий вместо одной несколько магнитных систем, образующих несколько зон эрозии, причем их длинные оси расположены перпендикулярно длинной оси магнетрона. Плохо распыляемые участки поверхности мишени устраняются тем, что магнитные системы постоянно колеблются вдоль длинной оси магнетрона, в результате чего площади, очищаемые движущимися зонами эрозии, перекрываются [36].

С устранением окисла справляется и одна движущаяся магнитная система магнетрона [37, 38]. В этом случае зона эрозии движется за магнитной системой и очищает от окисла практически всю поверхность мишени. Такой способ автоматически реализуется в цилиндрических вращающихся магнетронах [39], где пробои отсутствовали в течение 300 часов работы магнетрона.

Существуют конструкции мишеней магнетронов, исключаящие образование пробоев вне зоны эрозии. В них неработающая область поверхности мишени, где образуются в основном пробои, прикрыта алмазоподобной пленкой толщиной 2 мкм [26] (см. выше) или толстым изолятором, например, кварцевыми пластинами толщиной 2—3 мм, как это было сделано в нашей работе в круглых планарных магнетронах.

Модификация этого способа — прикрыть периферийные участки мишени материалом, слабо взаимодействующим с реактивными газами, что позволяет практически устранить образование диэлектрика вне зоны эрозии. Например, с этой целью можно использовать нержавеющей сталь. На ней толщина образующегося из-за возврата распыленных атомов алюминия диэлектрика слишком мала для возникновения дуг. Действительно, применение рамок из нержавеющей стали, прикрывающих периферийные участки мишени, снизило частоту пробоев почти на порядок. При применении таких рамок очень важно выдерживать определенное соотношение размеров зоны эрозии и отверстия в рамке. Если отверстие в рамке шире зоны эрозии, то между их границами существует площадь, на которой велика вероятность пробоев. Если же отверстие меньше зоны эрозии, то частота пробоев минимальна, но существенно распыляется сама рамка, загрязняя получаемую пленку. Если рамка выступает над поверхностью мишени, то, кроме того, возрастает напряжение разряда. Оптимально, когда размеры зоны эрозии и отверстия в рамке совпадают.

Размеры зоны эрозии оценивались в работах [4, 41]. Ширина зоны эрозии определяется градиентом вертикальной составляющей магнитного поля у поверхности мишени в радиальном направлении и режимом разряда [41]. Граница зоны располагалась по линии, где градиент равен нулю. Недостатком указанного способа является то, что граница зоны эрозии непостоянна, и при заданной

конфигурации магнитной системы зона эрозии расширяется в обоих направлениях к центру и от него при увеличении мощности разряда и при снижении рабочего давления. Экспериментально нами была получена следующая рекомендация: отверстие в рамке, не выступающей над поверхностью мишени (у нас 98 мм), должно быть на 0—2 мм больше внешнего размера магнитной системы магнетрона (у нас 96 мм). Если же рамка возвышается над мишенью, то отверстие должно быть на 6—8 мм больше.

Может быть дана следующая рекомендация: существенно снизить нежелательное распыление нержавеющей рамки можно, опустив ее поверхность на не менее чем 3 мм ниже поверхности мишени. Тогда рамка находится в тени мишени и меньше бомбардируется ионами. Пленки нитрида алюминия, полученные из такого магнетрона, в трехслойной системе  $\text{AlN-Ag-AlN}$  просветляют пленку серебра на 30%, что говорит о высокой прозрачности такого нитрида алюминия.

### **1.4.3. Устранение диэлектрика, образовавшегося из-за возврата распыленных атомов на мишень**

Из-за рассеяния на молекулах газа небольшая доля распыленных атомов возвращается на мишень [31, 41—44]. Их возврат в зону эрозии не оказывает существенного влияния на распыление, так как их доля невелика. Но их возврат на периферийные части мишени может вызвать появление осадка, который в результате взаимодействия с реактивными газами превращается в диэлектрик [4, 31, 43, 45]. То же происходит и в нераспыляемой центральной части мишени. Пробои в этих зонах наблюдали в работе [46] с помощью высокоскоростной кинокамеры.

Вероятность возврата распыленных атомов на мишень прямо пропорциональна давлению газов в разряде и расстоянию между магнетроном и подложкой [41, 42, 44]. Как установлено в [44] связанные с этим явления существенны при произведении давления на расстояние до подложки более 200 Па·м. Однако и при более низких величинах этого произведения, при которых возврат гораздо менее вероятен, при длительном процессе (несколько часов) вырастает диэлектрический осадок.

Диэлектрик, растущий на поверхности мишени вне зоны эрозии, также может быть причиной пробоев. Правда, частота этих пробоев мала по сравнению с другими пробоями, по-видимому, из-за малого на него потока ионов. Частоту описанных в данном разделе пробоев можно еще уменьшить, прикрыв периферийную часть мишени электрически взвешенными или заземленными экранами [43, 45, 47, 48]. Экраны с отверстием устанавливаются на расстоянии 1—3 мм от поверхности мишени (рис. 1.9). Размер отверстия в экране влияет как на ВАХ разряда, так и на частоту пробоев. Чем меньше размер отверстия, тем меньше

пробоев, но выше напряжение разряда. И наоборот. Экспериментально было установлено, что для планарной мишени размер отверстия в экране должен быть на 3—5 мм меньше внешнего размера зоны эрозии, чтобы периферийная часть мишени была надежно прикрыта от возвращающихся атомов. Если же используется мишень с нержавеющей рамкой, то отверстие в экране может быть на 2—4 мм больше отверстия в рамке (у нас было 104 мм). В цилиндрическом магнетроне с вращающейся мишенью размер концевой экрана может превышать размер зоны эрозии на 10—12 мм [43].

Описанный экран принимает на себя возвращающиеся атомы металла. Но поскольку на экране нет высокого отрицательного потенциала, разность потенциалов между плазмой и экраном практически отсутствует, поэтому слой диэлектрика не пробивается и дуговые пробои не возникают. Особенно важно прикрывать экраном нераспыляемую часть поверхности мишени на концах магнетрона у поворота зоны эрозии. Там площадь зоны распыления на единицу длины магнетрона больше, чем в середине. Поэтому там выше скорость распыления и, соответственно, больше возврат атомов на мишень [43].

Описанный механизм образования диэлектрика усугубляется при распылении сдвоенными магнетронами [47]. В этом случае часть распыленных атомов попадает на соседний магнетрон, превращается в диэлектрик, который провоцирует там пробои. Например, в нашей работе с протяженными магнетронами ширина отверстия в экранах была 110 мм вместо требуемых 102—104 мм. На аргоне они работали устойчиво, без пробоев, а на смеси аргона и азота при токах более 30 А число пробоев резко возрастало. То есть отверстия в экранах были слишком большими. Описанный выше экран с шириной отверстия, уменьшенной до 102 мм, предотвращал осаждение диэлектрика на соседнем магнетроне и уменьшал число пробоев практически до нуля.

На частоту пробоев в реактивном разряде существенно влияет и температура мишени. Когда в реактивном процессе распыления используется неохлаждаемая кремниевая мишень, она раскаляется во время работы до оранжевого свечения. Атомы кремния не образуют на ней диэлектрик с молекулами реактивных газов, так как коэффициент прилипания молекул азота или кислорода к горячей поверхности существенно ниже. Кроме того, одновременно идет



Рис. 1.9. Схема расположения диафрагмы над поверхностью мишени и влияние ионной бомбардировки на морфологию растущих пленок [48]

процесс очистки поверхности мишени от окисла за счет его испарения в виде монооксида, имеющей, как известно, высокое давление паров (см. раздел 4.6). Поэтому на неохлаждаемой кремниевой мишени даже в реактивном процессе пробои редки (1–2 шт/час).

Итак, описанные конструктивные способы хоть и достигают в большой мере поставленной цели, имеют существенные недостатки. Движущиеся магнитные системы значительно усложняют конструкцию магнетрона и понижают его надежность. А устройства, прикрывающие нераспыляемые части поверхности мишени, требуют очень точного согласования размеров с размерами зоны эрозии. Причем при изменении режимов разряда, когда меняется ширина зоны эрозии, требуется корректировка размеров этих устройств. Поэтому в настоящее время общепринятым универсальным способом подавления пробоев является использование импульсных среднечастотных ИП. Их использование и особенности работы будут описаны в следующей главе.

## Литература

- [1]. Anders A. Physics of arcing, and implications to sputter deposition. — *Thin Solid Films*, 502 (2006) 22–28.
- [2]. Anderson L., Rettich T., and Wiedemuth P. Process Control Requirements for Uniform Large Area Coatings. — *45th Annual Techn. Conf. Proc.*, (2002), Soc. of Vac. Coaters, p. 148–152.
- [3]. Abe Y., Takamura K., Kawamura M., Sasaki K. Target surface oxide layer by reactive sputtering of Ti target in Ar+O<sub>2</sub> mixed gas. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2005, v. 23, №5, p. 1371–1374.
- [4]. Scherer M. and all. Reactive alternating current magnetron sputtering of dielectric layers. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1992, v. 10, №4, part. 2, p. 1772–1776.
- [5]. Takamura K., Abe Y. and Sasaki K. Influence of oxygen flow ratio on the oxidation of Ti target and the formation process of TiO<sub>2</sub> films by reactive sputtering. — *Vacuum*, 2004, v. 74, p. 397–401.
- [6]. Scholl R. A. Advance in arc handling in reactive and other difficult processes. — *37th Annual Techn. Conf. Proc.*, (1994), Soc. of Vac. Coaters, p. 312–316.
- [7]. Safi I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. — *Surface and Coatings Technology*, 127 (2000) 203–219.
- [8]. Szczyrbowski J. and Teschner G. Reactive sputtering of SiO<sub>2</sub> layer large-scale substrate using an AC twin-magnetron cathode — *38th Annual Techn. Conf. Proc.*, (1995), Soc. of Vac. Coaters, p. 389–394.
- [9]. Oyama T., Shidoji E. and Mashimo T. Theoretical Considerations of Magnetron Discharges with Respect to Arcing and Plasma Structure in DC and AC Sputter-

- ing. — 48th Annual Techn. Conf. Proc., (2005), Soc. of Vac. Coaters, p. 249—253.
- [10]. Schiller S., Goedicke K., Kirchhoff V. Potentials of the pulse magnetron sputter technology. — Proceedings of seventh international conference on vacuum web coatings, Miami, Florida, November 10—12, 1993. Ed. R. Bakish.
- [11]. Kelly P.J. and all. Reactive pulsed magnetron sputtering process for alumina films. — J. Vac. Sci. Technol. A, 2000, v. 18, №6, p. 2890—2896.
- [12]. Belkind A., Freilich A. and Scholl R. Electrical dynamics of pulsed plasmas. — 41st Annual Techn. Conf. Proc., (1998). Soc. of Vac. Coaters, p. 321—326.
- [13]. Belkind A., Freilich A. and Scholl R. Using pulsed direct current power for reactive sputtering of  $Al_2O_3$ . — J. Vac. Sci. Technol. A, 1998, v. 17, №4, p. 1934—1940.
- [14]. Kirchhoff V., Kopte T. High-Power pulsed magnetron sputter technology. — 39th Annual Techn. Conf. Proc., (1996). Soc. of Vac. Coaters, p. 117—122.
- [15]. Hyun S. Myung. Structures and mechanical properties of diamond like carbon films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering. — Thin Solid Films 475 (2005) 303—307.
- [16]. Winkler T. Pulse Magnetron Sputtering — Development and Application Trends. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002). Soc. of Vac. Coaters, p. 315—321.
- [17]. Koski K., Holsa J. and Juliet P. Surface defects and arc generation in reactive magnetron sputtering of aluminium oxide thin films. — Surface and Coatings Technology 115 (1999) 163—171.
- [18]. Кузьмичёв А. И. Магнетронные распылительные системы. Кн.1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. Киев, «Аверс», 2008. 244 с.
- [19]. Wickersham C. E., Poole J. E., Fan J. S. and Zhu L. Video analysis of inclusion induced macroparticle emission from aluminum sputtering targets. — J. Vac. Sci. Technol. A, 2001, v. 19, №6, p. 2741—2750.
- [20]. Schulke T., Siemroth P. Vacuum arc cathode spots as a self-similarity phenomenon. — IEEE Trans. on plasma science, v. 24, №1, 1996, p. 63—64.
- [21]. Milde F. and all. Experience with high power DC supplies with fast arc suppression in large area coating. — 44th Annual Techn. Conf. Proc., (2001) Soc. of Vac. Coaters, p. 375—381.
- [22]. Juttner B. The dynamics of arc cathode spots in vacuum. Part III: measurements with improved resolution and UV radiation. — J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 1728—1736.
- [23]. Christie D. J. Walde H. V., and Ash T. J., Arc handling considerations for DC sputtering power supplies. — 48th Annual Techn. Conf. Proc., (2005) Soc. of Vac. Coaters, p. 39—43.
- [24]. Tomasel F. G. and all. Fast imaging of transient electron injection in planar magnetron discharges. — Plasma Sources Sci. Technol. 2003, v. 12, p. 139—141.

- [25]. Scholl R. A. Reactive PV deposition of insulators. — 39th Annual Techn. Conf. Proc., (1996). Soc. of Vac. Coaters, p. 31—34.
- [26]. Sproul W. D. and all. High rate reactive sputtering in an opposed cathode closed-field unbalanced magnetron sputtering system. — *Surface and Coatings Technology*, 1990, v. 43/44, p. 270—278.
- [27]. Sarkar J., McDonald P., Gilman P. Surface characteristics of titanium targets and their relevance to sputtering performance. — *Thin Solid Films* 517 (2009) 1970—1976.
- [28]. Sproul W. D. and all. Reactive direct current magnetron sputtering of aluminum oxide coatings. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1995, v. 13, №3, p. 1188—1191.
- [29]. Harper J. M. E., Cuomo J. J., Hentzell H. T. G. Synthesis of compound thin films by dual ion beams deposition. 1. Experimental approach. — *J. Appl. Phys.* 1985, v. 58, №1, p. 550—555.
- [30]. Сейдман Л. А. Получение пленок нитрида кремния реактивным распылением на постоянном токе. — *Электронная промышленность*. 1984. Вып. 4(132). С. 15—20.
- [31]. Macak K. and all. Ionized sputter deposition using an extremely high plasma density pulsed magnetron discharge. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, v. 18, №4, p. 1533—1537.
- [32]. Astrand M., Selinder T. I., Sjostrand M. E. Deposition of  $Ti_{1-x}Al_xN$  using bipolar pulsed dual magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 625—629.
- [33]. Yao Zh.Q. and all. Fabrication and surface characterization of pulsed reactive closed-field unbalanced magnetron sputtered amorphous silicon nitride films. — *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4144—4151.
- [34]. Rettich T. and Anderson L. Arc management in DC and MF generators for large area coating systems. — 47th Annual Techn. Conf. Proc., (2004), Soc. of Vac. Coaters, p. 237—240.
- [35]. Depla D., Haemers J., De Gryse R. Discharge voltage measurements during reactive sputtering of oxides. — *Thin Solid Films* 515 (2006) 468—471.
- [36]. Musil J. Rectangular magnetron with full target erosion. — *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (2) (1999) 555—563.
- [37]. Bartzsch H. Energetic Substrate Bombardment in Reactive Sputtering with Flange-Mounted Magnetrons in Different Pulse Modes. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002). Soc. of Vac. Coaters, p. 196—201.
- [38]. Kelly P. J. and all. A comparison of the characteristics of planar and cylindrical magnetrons operating in pulsed DC and AC modes. — *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 952—956.
- [39]. Hill R. J. Reactive sputtering and the use of anodes for optical coatings. — *J. Non-Crystalline Solids*, 218 (1997) 54—57.

- [40]. Fukami T., Shintani F., Naoe M. Observation on the operation of a planar magnetron sputtering system by target erosion patterns. — TSF, 151 (1987) 373—381.
- [41]. Rossnagel S. M. Deposition and redeposition in magnetrons. — J. Vac. Sci. Technol. A, 1988, v. 6, №6, p. 3049—3054.
- [42]. Olsson M. K. and all. High rate reactive dc magnetron sputter deposition of  $Al_2O_3$  films. — J. Vac. Sci. Technol. A, 1998, v. 16, №2, p. 639—643.
- [43]. Hillendahl J. and Newcomb R. Utilization of silicon targets for reactive sputtering from a rotating cylindrical DC magnetron cathode. — 36th Annual Techn. Conf. Proc., (1993), Soc. of Vac. Coaters, p. 491—494.
- [44]. Macak K. and all. Modeling of the deposition of stoichiometric  $Al_2O_3$  using non-arcing direct current magnetron sputtering. — J. Vac. Sci. Technol. A 16(3) (1998) 1286—1292.
- [45]. Fomin A. A., Akhmatov V. and Selishchev S. Magnetron sputtering system stabilisation for high rate deposition of AlN films. — Vacuum 49(3) 1998 247—251.
- [46]. Selwin G. S., Weiss C. A., Sequeda F. and Huang C. Particle contamination formation in magnetron sputtering processes. — J. Vac. Sci. Technol. A, 1997, v. 15, №2, p. 203—202.
- [47]. Lange S., Bartzsch H., Frach P. and Goedicke K. Pulse magnetron sputtering in a reactive gas mixture of variable composition to manufacture multilayer and gradient optical coatings. — Thin Solid Films, 2006, v. 502, p. 29—33.
- [48]. Schutze A. and Quinto D. T. Pulsed plasma-assisted PVD sputter-deposited alumina thin films. — Surface and Coatings Technology 162 (2003) 174—182.

## ГЛАВА 2

# ПРОЦЕСС РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ СО СРЕДНЕЧАСТОТНЫМ ИСТОЧНИКОМ ПИТАНИЯ МАГНЕТРОНА

### 2.1. Устранение причин пробоев на катоде магнетрона с помощью импульсного СЧ ИП

Как было показано в главе 1, причиной микропробоев является положительный заряд, накапливаемый на поверхности слоя диэлектрика, образовавшегося на поверхности мишени при реактивном распылении. Для устранения микропробоев необходимо не допускать этого накопления, то есть периодически устранять этот заряд. Делают это с помощью импульсного распыления (the pulsed magnetron sputtering — PMS), в котором во время периодической паузы распыления (униполярное импульсное распыление) или периодической подачи на мишень кратковременных положительных импульсов (биполярное импульсное распыление) устраняют положительный заряд, привлекая электроны из плазмы разряда.

Для достижения указанной цели применяются импульсные среднечастотные источники питания (СЧ ИП) [1, 2], подающие на мишень магнетрона периодическое импульсное напряжение питания с частотой в диапазоне 10—350 кГц. В каждом периоде имеется отрицательный импульс с электрическими параметрами, необходимыми для распыления мишени и длительностью, не превышающей  $t_{np}$  (1.1), и пауза или положительный реверсный импульс для устранения заряда на поверхности диэлектрика. Используют как синусоидальные импульсы напряжения [3—9], так и импульсы, близкие по форме к прямоугольным [10—13, 15—17].

Влияние величины положительного напряжения во время реверса оценивалась в работе [2]. В ней использовали две величины положительного

напряжения: 10% и 20% от амплитуды отрицательного импульса. Экспериментально было показано, что существенное влияние величина положительного напряжения оказывает лишь при коротких реверсных импульсах (0,4—0,5 мкс) и не оказывает влияния при сравнительно длинных реверсных импульсах (более 0,6 мкс). То есть вероятность возникновения и частота пробоев не зависят от амплитуды положительных импульсов [11], если их длительность более 0,6 мкс. Даже если напряжение между отрицательными импульсами не подается, то есть имеет место пауза, то положительный заряд на поверхности диэлектрика притягивает электроны из плазмы и компенсируется ими, если длительность существования остаточной плазмы достаточна для этого [10]. Поэтому величина положительного импульса обычно лежит в диапазоне 0—20% от величины отрицательного импульса [1, 2, 11, 18—20].

Таким образом, решающим фактором для подавления пробоев является длительность паузы или положительного импульса, которая должна быть больше некоторой минимальной величины [2, 21]. Минимальная длительность определяется достижением равновесия, при котором положительный заряд, накопленный во время отрицательного импульса, успевает компенсироваться зарядом электронов из плазмы во время положительного импульса [2, 11, 18, 22]. Из-за высокой подвижности электронов процесс компенсации заряда занимает всего 0,4—1,0 мкс [2, 18]. Поэтому длительность положительного импульса устанавливают обычно не менее этого времени.

Если же положительный импульс короче, чем нужно, то за время короткого положительного импульса не весь накопленный на поверхности диэлектрика заряд успеет компенсироваться электронами. Тогда величина заряда будет увеличиваться с каждым периодом, и начнутся пробои [21]. Чем меньше длительность положительных импульсов, тем быстрее нарастает число пробоев. В работах [2, 11, 21] отмечают, что достижение установившегося равновесия зарядов — процесс достаточно длительный, так как количество пробоев может медленно нарастать со временем. Поэтому для правильной экспериментальной оценки количества пробоев необходим достаточно длительный процесс, не менее 60—100 минут.

При недостаточной длительности положительного импульса, чтобы предотвратить накопление заряда, необходимо было бы снижать и длительность отрицательного импульса [18, 22], то есть снижать период, увеличивая частоту импульсов до величины, при которой пробоев не будет. Однако повышение частоты, как мы увидим дальше, ведет к снижению скорости распыления, а также к удорожанию оборудования.

Таким образом, кроме частоты большое значение имеет соотношение между длительностями отрицательного импульса и промежутка между ними (поло-

жительного импульса или паузы). Оно выражается так называемым коэффициентом нагрузки —  $\eta$  [18, 22]:

$$\eta = \frac{\tau_-}{\tau_+ + \tau_-} = \frac{\tau_-}{T} = f \cdot \tau_-, \quad (2.1)$$

где  $\tau_-$  — длительность отрицательного импульса,  $\tau_+$  — длительность положительного импульса или паузы,  $T$  и  $f$  — период и частота импульсов.

Если величина  $\eta$  слишком велика, то, как было показано, количество пробоев нарастает со временем. Максимальная величина коэффициента нагрузки, при которой образование пробоев исключено, зависит от частоты импульсов и других условий проведения процесса. Показано, что для устранения пробоев при нанесении окисла алюминия величина  $\eta$  не должна превышать 0,7—0,8 при частоте импульсов 60 кГц [2, 11] или 0,9 при 250 кГц [2] и подбирается для конкретного процесса в конкретной установке.

В работе [23] исследовали влияние величины коэффициента нагрузки на характеристики реактивного разряда. Для распыления алюминия использовали биполярные импульсы с амплитудой напряжения  $\pm 800$  В и частотой в диапазоне 20—30 кГц. Рабочее давление в камере было 0,23 Па при фиксированном потоке аргона 0,32 Вт. Поток кислорода в камеру управляли с помощью системы обратной связи по сигналу оптической эмиссии, таким способом поддерживая устойчивый режим разряда.

Результаты показаны на рис. 2.1. Любое увеличение коэффициента нагрузки, либо за счет увеличения длительности рабочего импульса, либо за счет уменьшения длительности реверсного, приводит к сдвигу характеристик в сторону больших токов и потоков кислорода. Это объясняется тем, что процесс

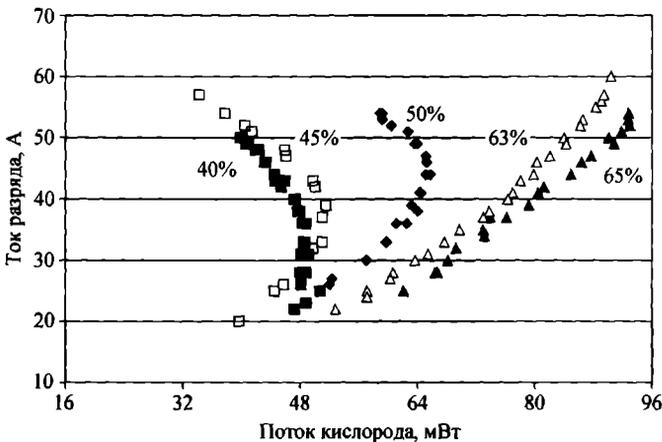


Рис. 2.1. Характеристики разряда при амплитуде биполярных импульсов 800 В

сдвигается в область распыления большего количества металла, поэтому увеличение коэффициента нагрузки требует более высоких потоков кислорода, чтобы удержать установленный рабочий режим роста пленки.

В эксперименте получено, что при одинаковой длительности положительного импульса  $\tau_+$  частота, требуемая для подавления пробоев, у сбалансированного магнетрона ниже, чем у несбалансированного [18]. При прочих равных условиях чем больше рабочее давление, тем ниже критическая частота [22, 24].

В работе [18] даны простые рекомендации по процедуре подбора режима работы ИП при реактивном распылении:

- установить наименьшую частоту, при которой пробоей не видно в течение долгого времени, хотя бы одного часа,
- установить наименьшую допустимую длительность положительного импульса (наибольший коэффициент нагрузки).

Подбирать режим необходимо на наибольшем токе разряда. Тогда и при меньших токах пробоев не будет.

## 2.2. Процессы в плазме среднечастотного разряда

### 2.2.1. Форма импульсов тока во время перезарядки поверхности слоя диэлектрика

Импульсные ИП существуют двух типов: вырабатывающие импульсы постоянного тока (форма импульсов напряжения близка к прямоугольной) или переменного тока (форма импульсов напряжения близка к синусоидальной). Импульсы постоянного тока получают в ИП постоянного тока с помощью электрических ключей, работающих с частотами величиной 20—350 кГц. Импульсы переменного тока получают из синусоидального напряжения, полученного после преобразователя напряжения промышленной частоты 50 Гц в среднечастотное.

Форму импульсов тока и напряжения в реактивном распылении из дуальных магнетронов при использовании импульсов постоянного и переменного тока сравнивали в работе [25]. Ключи в ИП постоянного тока работали с частотами в диапазоне 100—350 кГц. В ИП переменного тока частота импульсов была 40 кГц.

Форма импульса напряжения у импульсных ИП постоянного и переменного тока различна (рис. 2.2). Одним из главных отличий является то, что у импульсного ИП постоянного тока имеется большой выброс положительного напряжения в начале паузы или реверсного импульса (рис. 2.2, а), чего нет у ИП переменного тока (рис. 2.2, б). Эпюры на рис. 2.2 для удобства приведены только для одного из двух магнетронов. Для другого магнетрона они такие же, но их фаза отличается на  $180^\circ$ .

Такой кратковременный (примерно 1 мкс) выброс положительного напряжения 100—200 В в начале положительного импульса наблюдается во многих импульсных ИП [26—32]. Затем следуют затухающие колебания и выход на установившееся значение напряжения. Этот выброс, как показано в [27], не связан со свойствами плазмы, а только со свойствами ИП, так как при подключении ИП к мощному резистору форма импульса не менялась, выброс напряжения сохранялся [27].

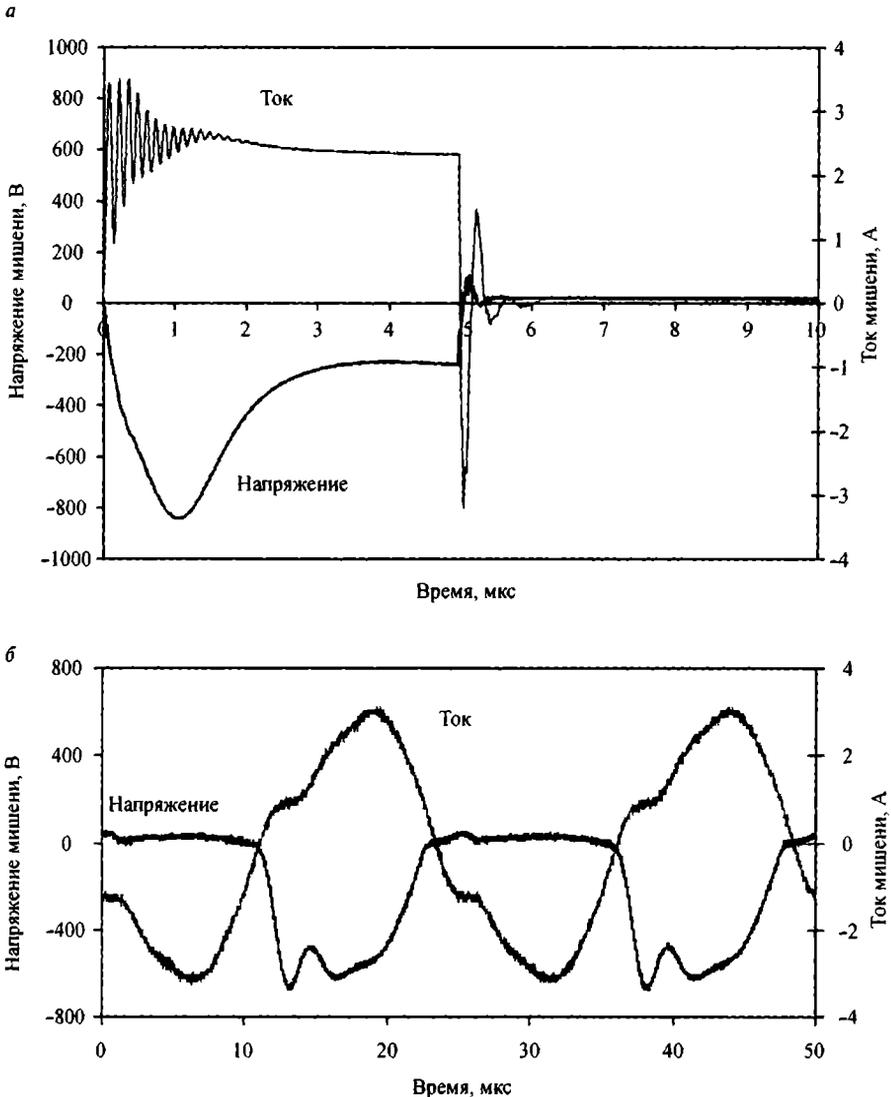


Рис. 2.2. Эпюры тока и напряжения для одной из мишеней дуальных магнетронов при питании их импульсами с коэффициентом нагрузки 50%: а — постоянного тока частотой 100 кГц; б — переменного тока частотой 40 кГц [25]

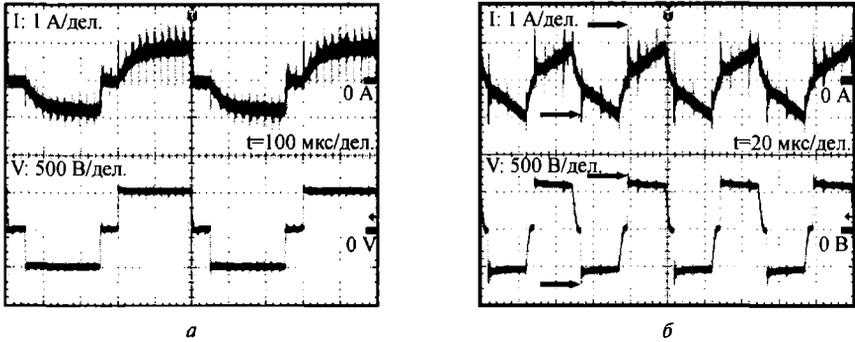


Рис. 2.3. Эпюры напряжения и тока разряда при импульсах частотой (а) 2 кГц и (б) 20 кГц [34]

Существует два типа импульсных СЧ ИП постоянного тока, вырабатывающих униполярные или биполярные импульсы. Биполярные импульсы могут следовать с небольшими паузами между ними (рис. 2.3, а) или непрерывно (рис. 2.3, б). Если биполярные импульсы следуют непрерывно, то процесс переключения с рабочего отрицательного на положительный импульс напряжения длится всего несколько сотых микросекунды [2, 11, 18, 22, 26—29, 32—34] (рис. 2.4).

Во время переключения полярности напряжения на мишени носители тока, идущие на мишень, меняются: вместо ионов идут электроны [29, 32]. Из-за много большей подвижности электронов создается бросок тока малой длительности (0,1 мкс), но по амплитуде этот бросок в несколько раз больше среднего тока разряда (рис. 2.4) [29]. Величина пика тока электронов определяется амплитудой предыдущего отрицательного тока и величиной суммы сопротивлений ИП и плазмы разряда. Последнее сопротивление оценено, например, в работе [11] и составляет для использованной конкретной установки примерно 0,6 Ом.

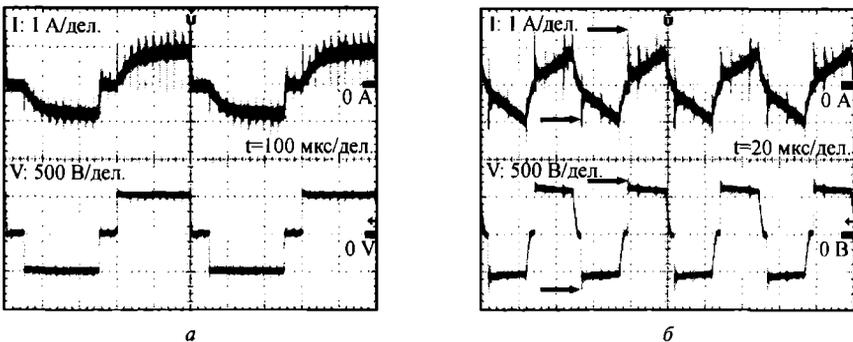


Рис. 2.4. а — эпюра выходного напряжения; б — эпюра выходного тока импульсного ИП с частотой 100 кГц и длительностью реверсного импульса 4,5 мкс [29]. На рисунке отмечены фазы А, В и С и соответствующие им напряжения VA, VB и VC

В начале реверсного импульса после достижения максимума ток электронов экспоненциально снижается [11, 18, 22, 30—32, 34—37]. Объясняется это тем, что во время положительного импульса существование плазмы больше не поддерживается разрядом в газе под действием напряжения ИП. Но плазма существует еще некоторое время, пока ее частицы обоих знаков благодаря диффузии не уйдут на мишень, стенки арматуры или вакуумной камеры, чтобы рекомбинировать там. Такое движение частиц тормозится действием положительного заряда самой плазмы, возникшего из-за ухода из нее части электронов. Таким образом, во время реверсного импульса одновременно со снижением тока электронов быстро уменьшается плотность зарядов в плазме [38, 39].

Постоянная времени снижения тока электронов зависит от формы магнитного поля магнетрона (сбалансированный или несбалансированный магнетрон) и от химического состава плазмы. Она была оценена для несбалансированного магнетрона в работах [18, 35] величиной 15—30 мкс. Для сбалансированного магнетрона снижение плотности плазмы и тока электронов описывается двумя постоянными времени: 3—5 мкс (быстрая начальная стадия) и 30—40 мкс (медленная последующая стадия) [18, 22]. Наличие двух значений постоянной времени объясняется, возможно, наличием в магнетронной плазме электронов с двумя различными температурами [18]. Большая величина постоянной времени у несбалансированного магнетрона получается из-за большего объема, занимаемого его плазмой.

Величину времени рассасывания плазмы, заполняющей первоначально сферу радиусом  $R$ , можно приблизительно оценить [18] по формуле

$$\tau = \frac{R}{1,11} \cdot \sqrt{\frac{M_i}{2 \cdot k \cdot T_e}}, \quad (2.2)$$

где  $M_i$  — масса ионов,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T_e$  — температура электронов.

Например, для ионов кислорода в сфере радиуса 10 см для типичной электронной температуры 3 эВ постоянная времени рассасывания будет 26 мкс, что близко к экспериментальным данным [18, 22, 35].

Еще быстрее, чем ток электронов, исчезает оптическая эмиссия плазмы во время положительного импульса: свечение плазмы практически исчезает в течение нескольких микросекунд [31, 32, 34, 38, 40, 41]. Это свидетельствует о том, что время жизни возбужденных молекул в плазме короче времени диффузии ионов на стенки камеры.

Исследование изменения оптического излучения из плазмы разряда импульсного магнетронного распыления за время импульса провели в работе [32]. Использовали планарный прямоугольный разбалансированный магнетрон

с титановой мишенью. Нереактивные процессы распыления проводили в аргоне, а реактивные процессы получения пленок  $TiO_2$  осуществляли в смеси аргона с кислородом. Импульсный ИП работал в режиме стабилизированного тока 4 А. Частота импульсов была 20 кГц при длительности реверсного импульса 10 мкс, что обеспечивало полное отсутствие каких-либо пробоев. Для контроля оптической эмиссии использовали телекамеру на основе матрицы ПЗС и монохроматор с разрешением по времени 0,2 мкс.

Результаты исследований [32] нереактивного разряда показали, что уменьшение интенсивности излучения аргона на волне 750,39 нм происходило с постоянной времени, равной 0,29 мкс. Существование этого излучения поддерживается основным механизмом возбуждения излучения аргона: ударным возбуждением электронами с энергией более 13 эВ. Такие электроны обнаруживаются в пучке быстрых электронов, который образуется в начале реверсного импульса и пропадает примерно через микросекунду.

Распыление титановых атомов резко кончалось в начале реверсного импульса. Тем не менее, излучение атомов титана еще обнаруживалась во время всего реверсного импульса. Причем затухание излучения атомов титана на волне 399,86 нм во время реверсного импульса происходило с постоянной времени примерно равной 1,76 мкс [32]. Так как для возбуждения атомов титана требуется минимальная энергия электронов чуть более 3 эВ, то снижение интенсивности излучения титана определяется комбинацией двух факторов: уменьшением электронной температуры медленных электронов в плазме и уменьшением плотности атомов титана после выключения рабочего импульса. Диффузия атомов титана из объема плазмы занимает несколько микросекунд в зависимости от их кинетической энергии, которая заключена в диапазоне от нескольких десятых до нескольких электрон-вольт. Наличие излучения титана во время всего реверсного импульса указывает на то, что нанесение титана не останавливается мгновенно, когда выключается рабочий импульс [32].

Изучение оптической эмиссии в реактивном разряде авторы [32] проводили на тех же линиях излучения, что и в нереактивном разряде, исключая ставшую очень слабой линию титана, но добавили линию кислорода 844,63 нм. За время всего периода импульса поведение линии излучения аргона было таким же, как и в нереактивном процессе. И линия излучения кислорода 844,63 нм повторяла форму кривой излучения линии аргона.

Таким образом, после выключения разряда существование излучения из плазмы и возбужденных молекул в плазме поддерживается пучком быстрых электронов и исчезает вместе с ним. Этот процесс, как было найдено в работах [31, 32, 34, 38–41], хорошо описывается экспонентой хотя бы на начальном этапе. Постоянная времени этого процесса была вычислена. Она составляет 0,3–0,5 мкс [31, 32, 38–41]. С точностью до ошибки измере-

ния не было выявлено какой-либо зависимости этой постоянной времени от параметров импульсов [38]. После рабочего отрицательного импульса в объеме, занимаемом плазмой, носители заряда и проводимость еще сохраняются в течение некоторого времени, определяемого временем ухода носителей заряда на электроды. Это определяет возможную длительность паузы между отрицательными импульсами, когда можно не использовать поджигающий разряд [42].

### 2.2.2. Стадии развития разряда во время рабочих импульсов

Различают три стадии разряда в импульсе: 1-я стадия — восстановление плазмы, 2-я стадия — стационарная плазма и 3-я стадия — рассеивание плазмы (рис. 2.5). Третью стадию мы уже рассмотрели в разделе 2.2.1. В этом разделе мы рассмотрим две первые стадии развития разряда в импульсе. Первая — поджиг разряда и восстановление плазмы разряда, вторая — основная стационарная стадия, во время которой происходит распыление материала мишени.

**Первая стадия рабочего импульса.** Если промежуток времени между отрицательными импульсами не превышает двух-трех постоянных времени рассеивания плазмы, то за это время не все носители заряда успевают уйти из плазмы на стенки камеры. Поэтому в момент переключения напряжения на мишени магнетрона с положительного на отрицательное в объеме еще существуют электроны и ионы, но плотность их существенно ниже, чем в конце предыдущего отрицательного импульса. Поэтому начальный ток следующего отрицательного импульса существенно ниже его амплитуды. Далее ток ионов нарастает со временем до амплитудного значения. Время  $\tau_{\text{восст}}$ , необходимое для возрастания тока ионов до амплитудного значения [18, 35], зависит от начального тока ио-

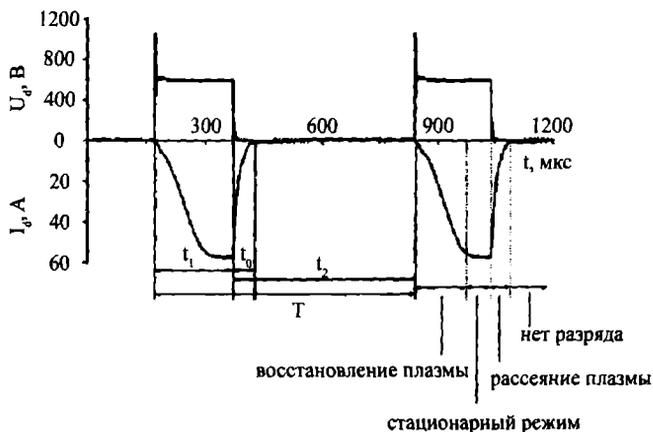


Рис. 2.5. Три стадии магнетронного разряда в импульсе [35]. Стадии иллюстрируются в масштабе реального времени по изменению напряжения и тока разряда при работе ИП в режиме стабилизации напряжения (частота 1 кГц и коэффициент нагрузки 0,2)

нов, который, в свою очередь, зависит от длительности предшествующего положительного импульса. Уменьшение длительности положительного импульса облегчает последующее восстановление плазмы: требуется меньшее  $\tau_{\text{восс}}$  и меньшее напряжение в начале отрицательного импульса [22, 41]. Например, в работах [18, 22, 41] время  $\tau_{\text{восс}}$  не превышало 2 мкс.

Если длительность положительного импульса постоянна, то увеличение тока разряда сокращает время восстановления плазмы [22, 35]. Изменение давления в диапазоне 0,4—1,3 Па и частоты в диапазоне 20—70 кГц не оказывало заметного влияния на время восстановления плазмы [22]. Хотя в работе [35], где использовали длительные (200 мкс) положительные импульсы, увеличение давления аргона в широком диапазоне от 0,1 до 1 Па сокращало время восстановления плазмы.

При питании магнетрона импульсным напряжением осциллограмма тока повторяла бы осциллограмму напряжения, если бы плазма не была нелинейной системой, то есть свойства электронов и ионов были бы одинаковы [3]. На самом деле их подвижности отличаются на несколько порядков. Поэтому осцилло-

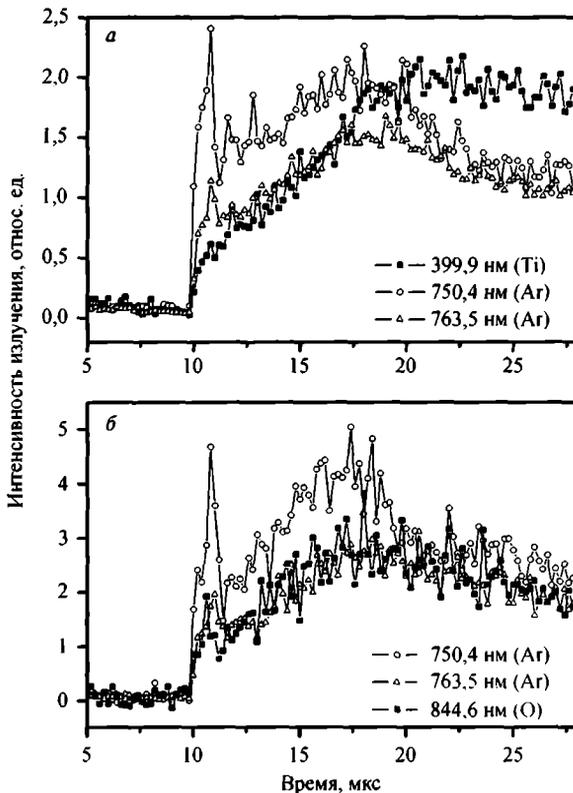


Рис. 2.6. Интенсивности линий излучения во время рабочего импульса при распылении в: а — нереактивном разряде и б — реактивном разряде при окисленной поверхности мишени титана [32]

грамма тока существенно отличается от осциллограммы напряжения. В частности, при питании магнетрона переменным током синусоидальной формы наблюдается отставание по фазе тока относительно напряжения. Оно тем более, чем больше мощность разряда и его рабочее давление [3]. Кроме того, импульс тока значительно уже синусоидального импульса напряжения [1].

При подаче на катод магнетрона отрицательных импульсов примерно прямоугольной формы осциллограмма тока разряда тоже отличается от осциллограммы напряжения [32, 37]. Ток разряда сначала (несколько микросекунд) возрастает со временем, а затем стремится к насыщению.

В работе [32] исследованы зависимости излучения аргона и титана от времени в начале рабочего импульса, когда идет процесс восстановления плазмы разряда, как неактивного, так и реактивного (рис. 2.6).

В неактивном разряде излучение аргона на длине волны 750,39 нм быстро растет и подскакивает даже выше установившегося уровня, достигаемого через 10 мкс. Причем этот выброс не отражается на зависимости тока разряда и плотности плазмы от времени.

Напротив, интенсивность излучения титана увеличивалась значительно медленнее и не демонстрировала подскока выше установившегося уровня. Такое различие в поведении линий излучения может быть понято на основе зависимостей от времени тока и напряжения разряда в период восстановления плазмы [32, 41]. В начале отрицательного рабочего импульса присутствовали выброс напряжения, сопровождаемый быстрым увеличением плотности плазмы за доли микросекунды, и узкий пик электронной температуры. Следом за этим плотность плазмы росла значительно медленнее, что занимало несколько микросекунд в зависимости от остаточной плотности плазмы после реверсного импульса. Таким образом, в противоположность поведению излучения газов интенсивность излучения линий алюминия [41] и титана [32] следует росту тока разряда. Значительное увеличение интенсивности излучения титана 398,19 нм происходило из-за медленного увеличения плотности атомов титана в плазме, которая определялась скоростью, с которой они распылялись с поверхности мишени и летели через плазму [32].

Исследование излучения в реактивном процессе при окисленной мишени (рис. 2.6, б) показало, что его поведение подобно поведению в неактивном процессе (рис. 2.6, а). Линия кислорода 844,63 нм также демонстрировала небольшой выброс в начале рабочего импульса. Снова интенсивность излучения обеих линий аргона и кислорода вначале росла быстрее, чем ток. Это указывает на важную роль пучка быстрых электронов, возникающих в начале рабочего импульса, плотность которых в плазме затем быстро уменьшается. Поэтому начальная часть рабочего импульса более благоприятна для генерации радикалов, чем для распыления мишени [32]. Это подтверждает результаты предыду-

шей работы авторов [41], где исследовали импульсное реактивное распыление алюминия в среде, содержащей кислород.

Достигнет ли ток насыщения, зависит от длительности рабочего импульса. При достаточной длительности импульс тока приближается по форме к прямоугольной. При меньшей длительности форма близка к трапециидальной. А при коротких импульсах импульсы тока становятся треугольными [1, 18, 34, 35, 37, 43, 44]. При снижении давления аргона, когда восстановление плазмы затягивается, форма импульса тока имеет тенденцию изменяться от трапециидальной к треугольной [35].

**Вторая стадия рабочего импульса.** Детальный механизм развития разряда во время действия отрицательного импульса исследовали в работе [39]. Использовали цилиндрический магнетрон с магниевой мишенью. За развитием разряда следили по эюграм напряжения и тока, а также с помощью зонда Лэнгмюра и оптического спектрометра. Одновременно исследовали влияние изменения состава смеси аргона и кислорода на развитие магнетронного разряда в импульсе. Используемый в данной работе ИП подавал на магнетрон импульсы напряжения с максимумом, расположенным примерно на 0,2 ширины импульса. Из-за этого, когда мишень из магния была окислена, во время рабочего отрицательного импульса ток разряда сначала нарастал до максимума, затем снижался [39]. Причем ток достигал максимума позднее, чем имел место максимум напряжения.

Аналогичным образом плотность зарядов в плазме разряда сначала образует первый невысокий максимум, затем спадает и снова нарастает, достигая основного максимума одновременно с током разряда [38, 39]. Кроме того, наблюдали схожую зависимость интенсивности оптической эмиссии возбужденных атомов аргона от времени.

По-другому развивается ток разряда в неактивном разряде, когда мишень из магния была свободна от окисла: во время рабочего отрицательного импульса ток разряда монотонно нарастал [39]. Ток не успевал достичь максимума за время действия отрицательного импульса. Но, тем не менее, плотность зарядов в плазме разряда и интенсивность оптической эмиссии вели себя как при реактивном разряде.

Появление этих двух максимумов плотности зарядов в плазме связано с двумя процессами ионизации газа в объеме разряда: 1) электронами, оставшимися после реверсного импульса, и 2) вторичными электронами из мишени, выбитыми бомбардирующими ее ионами [30, 39]. Первый невысокий максимум ионизации образуется в результате ускорения отрицательным потенциалом мишени электронов, оставшихся в плазме после окончания реверсного импульса. Дело в том, что во время положительного импульса на мишень идет ток электронов [27, 30]. После подачи на мишень отрицательного потенциала

этот поток электронов тормозится им и ускоряется в сторону плазмы. При этом электроны могут приобрести энергию, соответствующую существенной части амплитуды отрицательного импульса, поэтому они способны начать ионизацию атомов газа. Но их поток быстро кончается, поэтому высота максимума ионизации невелика.

Второй более высокий максимум ионизации образуется вторичными электронами из мишени [30, 39]. Но, чтобы они появились, необходимо, чтобы ионы из оставшейся после реверсного импульса плазмы дошли до мишени и выбили из нее вторичные электроны. Необходимое на это время определяет промежуток времени между максимумами. Количество вторичных электронов определяется коэффициентом вторичной электронной эмиссии материала мишени. Существенно более высокий коэффициент у окисленной мишени обеспечивает значительно более быстрое нарастание тока и плотности носителей зарядов в разряде по сравнению со свободной от окисла мишенью. Поэтому максимум плотности носителей зарядов более ярко выражен при реактивном распылении, чем при неактивном, даже несмотря на то, что напряжение реактивного разряда ниже (100 В вместо 175 В при той же мощности) [39]. Это легко понять, так как коэффициент вторичной электронной эмиссии (потенциальной в этом диапазоне энергий) не зависит от энергии ионов.

Высота максимумов ионизации при реактивном разряде, если кислорода в смеси достаточно для полного окисления мишени, не зависела от количества кислорода. Отсюда авторы [39] сделали вывод, что во время импульса состав газовой среды влияет на развитие плазмы скорее через изменение свойств поверхности мишени (ее окисление), чем через влияние на процессы в объеме разряда.

Помимо свойств мишени на динамику электронов в плазме и оптическое излучение из нее существенное влияние оказывает отсутствие или наличие подложки, заземленной или изолированной [30, 31]. В этих работах измеряли оптическую эмиссию из плазмы вблизи алюминиевой подложки при биполярном импульсном распылении титановой мишени в среде аргона. Начало реверсного импульса характеризуется быстрой переменной полярности напряжения: от  $-300$  В до  $+120$  В за  $0,15$  мкс [30]. При этом, как показано выше, возникает излишек положительного напряжения, величина которого определяется параметрами источника питания и числом наблюдаемых осцилляций. Во время действия излишка положительного напряжения около подложки был виден резкий пик излучения аргона на волне  $750,4$  нм. Его появление было связано с тем, что, когда потенциал плазмы вырастает до высокого положительного значения относительно потенциала подложки и стенок камеры, бомбардирующие заземленную подложку ионы вызывают вторичную электронную эмиссию из подложки. Из-за этого потери электронов на заземленных поверхностях уменьшаются, что

приводит к лучшему удержанию электронов в плазме и усиленному возбуждению молекул газа [30, 31]. Расстояние распространения этих электронов превышает 100 мм [30].

Из измерений с помощью зонда Лэнгмюра [31] были вычислены плотность электронов, эффективная электронная температура и потенциал плазмы. Было выяснено, что плотность электронов и эффективная электронная температура растут во время рабочего импульса при изолированной подложке. В случае изолированной подложки плотность электронов выше на 100%, чем при других вариантах устройства подложки. Это связано с тем, что электрическое поле, созданное плавающим потенциалом изолированной подложки, отражает электроны от подложки, увеличивая их плотность в плазме. Это подтверждается увеличением сигнала оптической эмиссии большим, чем при других вариантах подложки.

Результаты исследования плазмы импульсного разряда [31] для разных частот и коэффициентов нагрузки указывают, что увеличенный поток ионов к подложке во время рабочего импульса может быть достигнут увеличением длительности реверсного импульса при фиксированном периоде импульсов, то есть уменьшением коэффициента нагрузки или уменьшением частоты импульсов при постоянном коэффициенте нагрузки.

Как установили в работе [32], во время второй части рабочего импульса интенсивность излучения всех линий в первом приближении пропорциональна току разряда.

### 2.3. Влияние параметров СЧ импульсов на скорость и механизм осаждения пленки

При импульсном СЧ распылении создается импульсный поток распыленных атомов на подложку. Можно было бы ожидать, что импульсное поступление распыленных частиц в пленку изменит механизм ее роста. Авторы работы [45] заинтересовались этим вопросом и проанализировали влияние импульсного распыления на состояние поверхности мишени и рост пленки. Для этого они количественно оценили часть монослоя атомов, удаляющихся с поверхности зоны эрозии мишени за один отрицательный импульс. Оценка показала, что в типичном процессе за один импульс удаляется 0,5% монослоя. Отсюда авторы сделали вывод, что при установившемся процессе распыления отдельные отрицательные импульсы не меняют степень покрытия мишени слоем химического соединения.

Во время пауз мишень может дополнительно взаимодействовать с реактивным газом. При типичном давлении реактивного газа в камере 0,13 Па удель-

ный поток молекул газа на поверхность мишени равен примерно  $5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ . За один положительный импульс или паузу длительностью  $10^{-6}$  секунд с поверхностью мишени может прореагировать количество молекул газа  $5 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ , что образует 0,1% монослоя химического соединения. Отсюда авторы сделали второй вывод, что при стационарном процессе распыления отдельные положительные импульсы не меняют степень покрытия мишени слоем химического соединения.

Обобщая, авторы заключили, что степень покрытия не меняется во время всего периода импульса и она остается постоянной при постоянных условиях разряда (конечно, при достаточно высокой частоте импульсов). Более детальное моделирование импульсного распыления [45] показало, что сделанные выше выводы справедливы при частоте импульсов выше 100 Гц. В этом случае колебания степени покрытия не превышают 0,3%. А его величина равна величине, имеющей место при распылении на постоянном токе при тех же средних электрических параметрах разряда. Вывод авторов тем более справедлив и при СЧ распылении, когда используют частоты 30—300 кГц. Таким образом, после изменения каких-либо условий разряда степень покрытия мишени может меняться только за достаточно большое количество последовательных импульсов.

Далее авторы [45] оценили время пролета распыленных атомов от мишени до подложки. Это время зависит от исходных энергий распыленных атомов, которые показаны на рис. 2.7. Для атомов алюминия это соответствует диапазону скоростей 3—6000 м/с. Из-за различия исходных скоростей распыленных атомов и столкновения их с молекулами газа время пролета до подложки имеет существенную дисперсию. При расстоянии от металлической мишени до подложки 10 см и общем давлении в камере 0,66 Па с учетом столкновений распы-

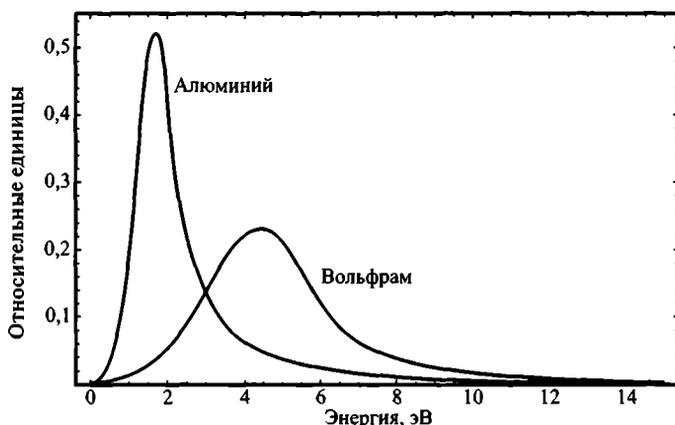


Рис. 2.7. Распределение по энергиям распыленных атомов алюминия и вольфрама [45]. Из-за более высокой энергии связи с поверхностью атомов вольфрама их распределение сдвинуто к более высоким энергиям

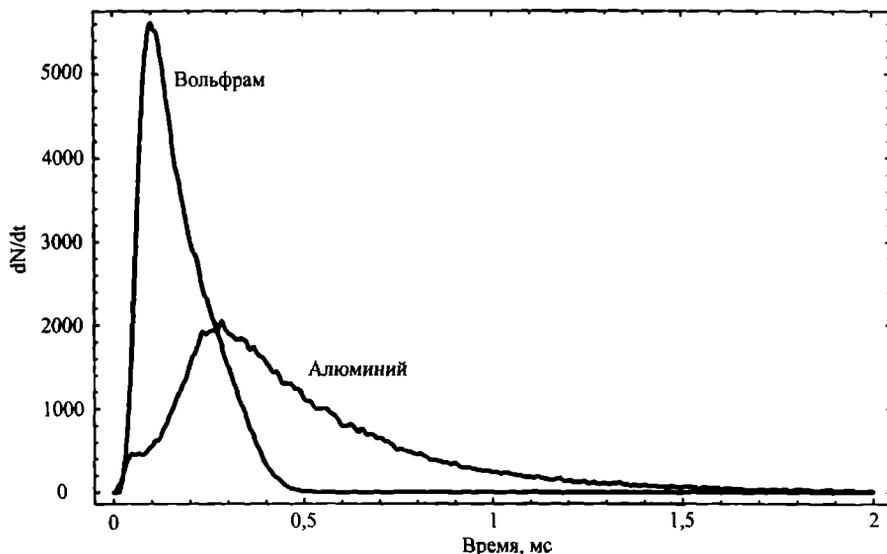


Рис. 2.8. Распределение времен пролета для алюминиевых и вольфрамовых атомов [45]

ленных атомов с молекулами аргона и кислорода их распределение по энергиям показано на рис. 2.8.

Из-за такой дисперсии времена прибытия на поверхность подложки распыленных атомов от отдельных импульсов будут значительно перекрываться (при частотах, при которых период импульса существенно меньше времени пролета).

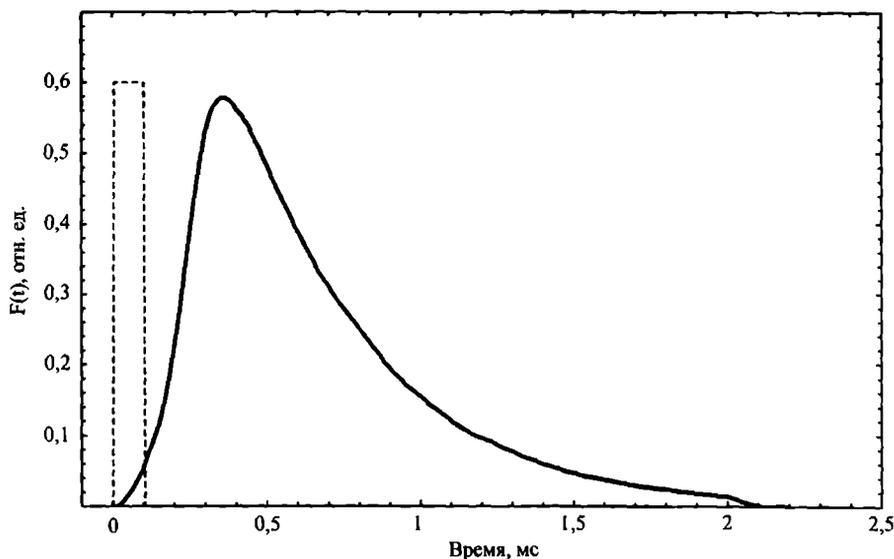
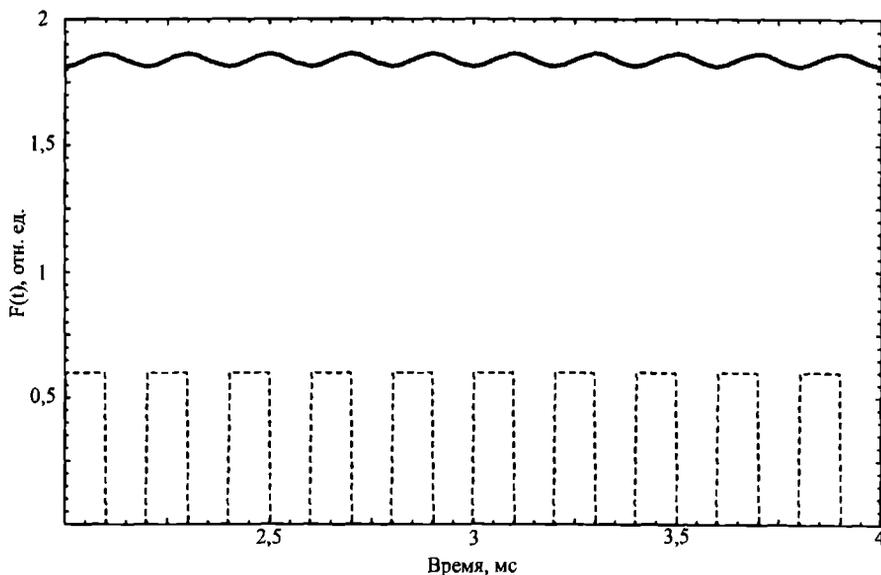


Рис. 2.9. Распределение вероятностей (непрерывная линия) времени пролета распыленных атомов алюминия до подложки после одного короткого (0,1 мс) распыляющего импульса (пунктирная линия) [45]

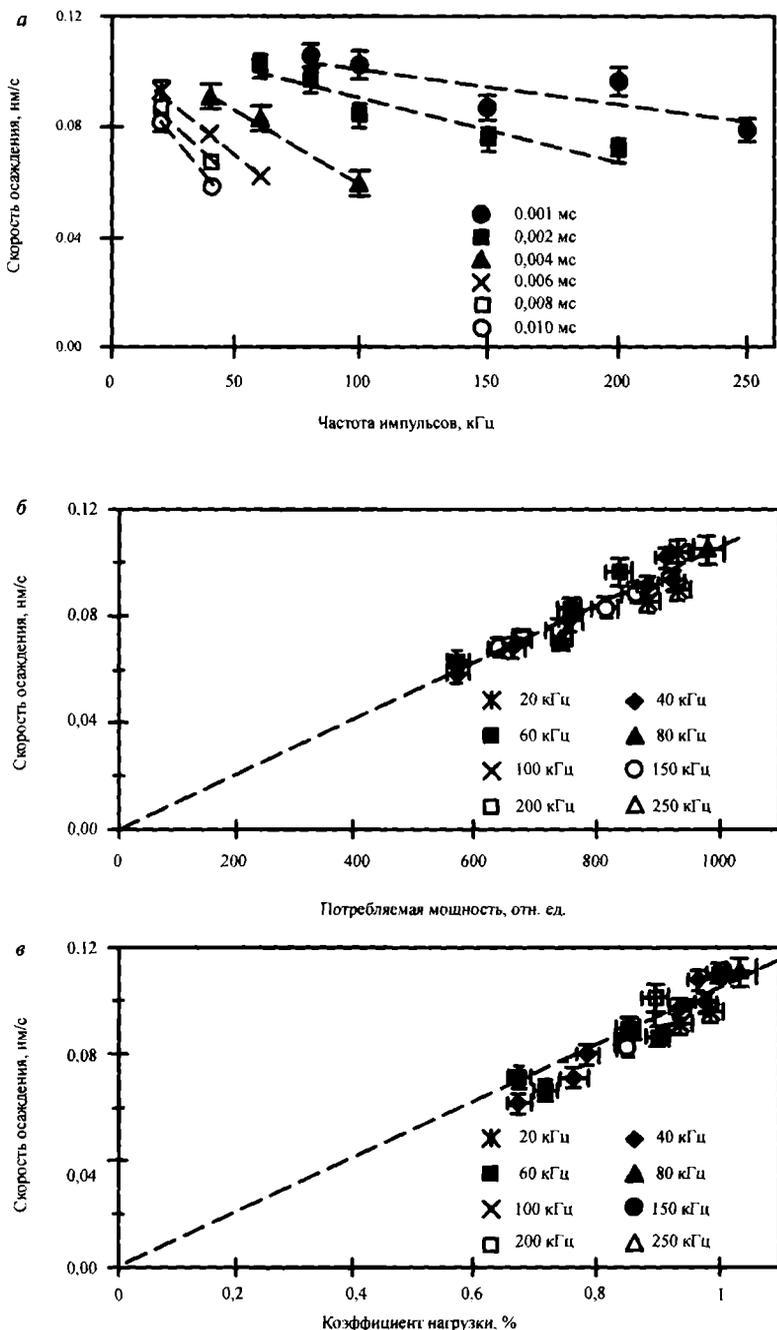


**Рис. 2.10.** Результирующее распределение потока атомов алюминия (сплошная линия), распыленных импульсами с частотой 5 кГц, показанными пунктиром [45]

На рис. 2.9 пунктиром показан распыляющий импульс длительностью 0,1 мс и сплошной линией — распределение вероятностей времени пролета распыленных атомов до подложки с учетом дисперсии. Этот результат показывает, что последовательные импульсы на мишени с частотой более 1 кГц будут поставлять материал на подложку с большим перекрытием (рис. 2.10). Чем больше частота, тем больше перекрытие между следующими друг за другом импульсами. В результате пульсирующий характер распыления будет нивелироваться на подложке. На ней будет происходить непрерывный рост пленки, как и в случае распыления на постоянном токе.

Из вышеизложенного авторы [45] сделали вывод, что импульсное СЧ распыление по состоянию поверхности распыляемой мишени и поступлению распыленных атомов на подложку практически неотличимо от распыления на постоянном токе. В реактивном процессе при частотах несколько десятков килогерц и выше длительность каждого импульса настолько мала, что отдельный импульс не может вызвать изменения степени покрытия мишени слоем химического соединения [45]. К такому же выводу о поведении толщины окисла и степени покрытия окислом поверхностей пленки и мишени пришли авторы работы [46]. Поэтому вывод о том, что рост пленки при импульсном распылении эквивалентен ее росту при постоянном токе разряда той же величины, справедлив и при реактивном распылении [45, 46].

Экспериментально установлено, что при импульсном распылении с увеличением частоты импульсов скорость распыления снижается [2, 15, 19, 25, 35, 43].



**Рис. 2.11.** Скорость осаждения окисла алюминия в зависимости от: *а* — частоты импульсов при различных длительностях импульсов обратной полярности; *б* — мощности, потребляемой разрядом при различных частотах; *в* — коэффициента нагрузки при различных частотах импульсов и длительностях импульсов обратной полярности в мкс [18]. Условия осаждения: ток разряда 9 А, давление аргона 0,4 Па

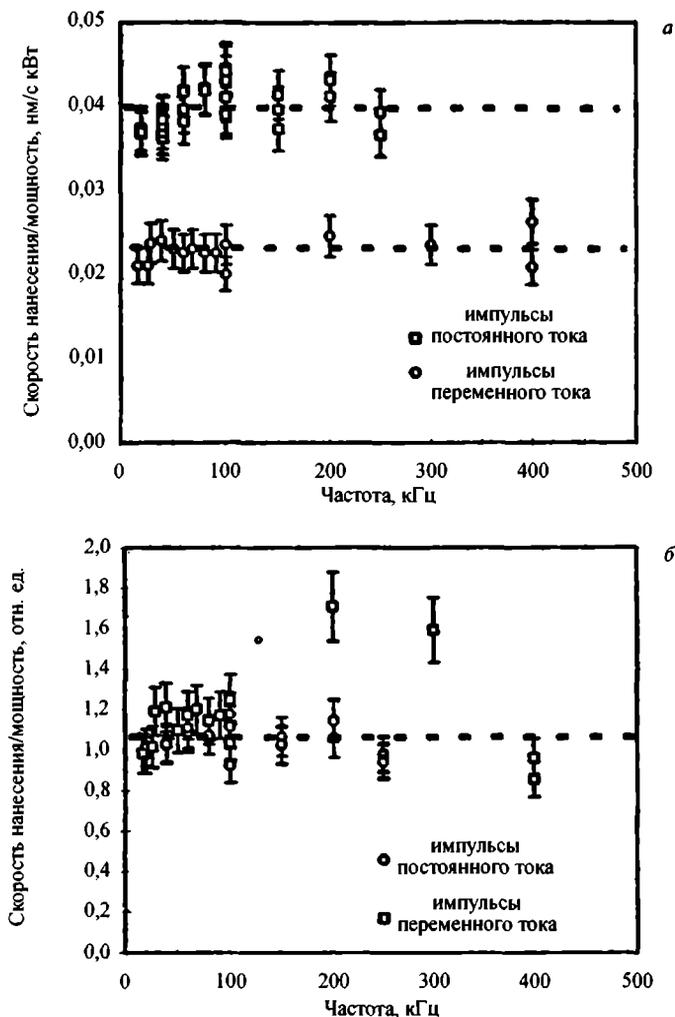
Так, в дуальных магнетронах увеличение частоты импульсов со 100 до 350 кГц уменьшало скорость нанесения в пять раз [15]. Это связано с тем, что в начале рабочего отрицательного импульса, пока плазма не восстановилась, скорость распыления низка и большая доля длительности импульса тратится на восстановление плазмы [47]. Время, затрачиваемое на восстановление плазмы, уменьшает эффективность отрицательного импульса тем сильнее, чем он короче [35]. Поэтому при постоянной величине  $\tau_+$  скорость осаждения снижается с ростом частоты (рис. 2.11, а) [3, 18]. Снижение скорости нанесения с ростом частоты импульсов наблюдается как для планарных, так и для цилиндрических магнетронов [25].

Таким образом, чем больше частота, тем большую долю рабочего импульса занимает время восстановления плазмы. Поэтому для получения максимальных скоростей нанесения необходимо использовать минимальную частоту импульсов, достаточную для подавления пробоев.

Было показано [18, 19, 35], что с уменьшением  $\tau_+$  (увеличением коэффициента нагрузки) растет скорость осаждения. Это естественно, так как распыление приближается к режиму распыления на постоянном токе. Напомним, что величина коэффициента нагрузки не может быть слишком близка к единице, так как в этом случае возрастает число пробоев.

Когда же при постоянной частоте импульсов  $\tau_+$  снижается, увеличиваются не только скорость осаждения, но и одновременно потребляемая мощность. Причем для любой частоты скорость осаждения с точностью 10% прямо пропорциональна мощности разряда, определяемой как произведение энергии одного отрицательного импульса на частоту следования (рис. 2.11) [18]. Такая зависимость обычно справедлива для всех случаев магнетронного распыления, как реактивного, так и неактивного.

Поэтому эффективность осаждения, или удельная скорость осаждения, понимаемая как скорость осаждения, приходящаяся на единицу эффективной (поглощенной разрядом) мощности, практически не меняется при изменении  $\tau_+$ . Точно также она не зависит от частоты импульсов (рис. 2.12, а) [18]. Это же справедливо для распыления на синусоидальном переменном токе. Но эффективность для переменного тока в два раза меньше (рис. 2.12, а) [18], так как в этом случае половину периода распыление отсутствует. Если же учитывать мощность, потребляемую разрядом только во время отрицательных (распыляющих) импульсов, то эффективность распыления импульсами постоянного тока и синусоидального тока оказывается одинаковой (рис. 2.12, б) [18, 35]. Таким образом, если учитывать только мощность рабочих отрицательных импульсов, то эффективность распыления не зависит от вида питающего напряжения и формы импульса (постоянное, импульсное униполярное или биполярное, синусоидальное).



**Рис. 2.12.** Скорость осаждения окисла алюминия, деленная на: *a* — мощность источника питания при различных частотах импульсов постоянного и переменного тока; *б* — мощность, поглощаемую разрядом при различных частотах [18]. Условия осаждения: ток разряда 9 А, давление аргона 0,4 Па

Кроме эффективной (поглощаемой разрядом) мощности при высоких частотах импульсов в цепях питания магнетрона присутствует [48, 49] так называемая циркулирующая мощность — РС. Общая мощность, расходуемая ИП, — это сумма эффективной РЕ и циркулирующей мощностей. Появление циркулирующей мощности связано с тем, что сопротивление магнетронного разряда имеет существенную емкостную составляющую. Она увеличивается при появлении на поверхности мишени диэлектрической пленки в реактивном процессе [48, 49]. Изменения реактивных составляющих мощности очень чув-

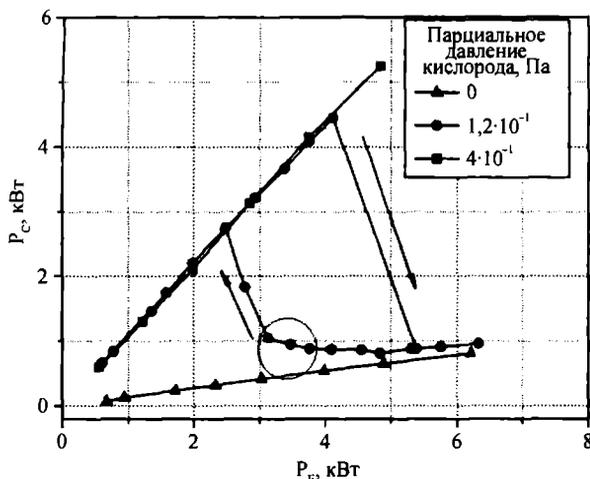
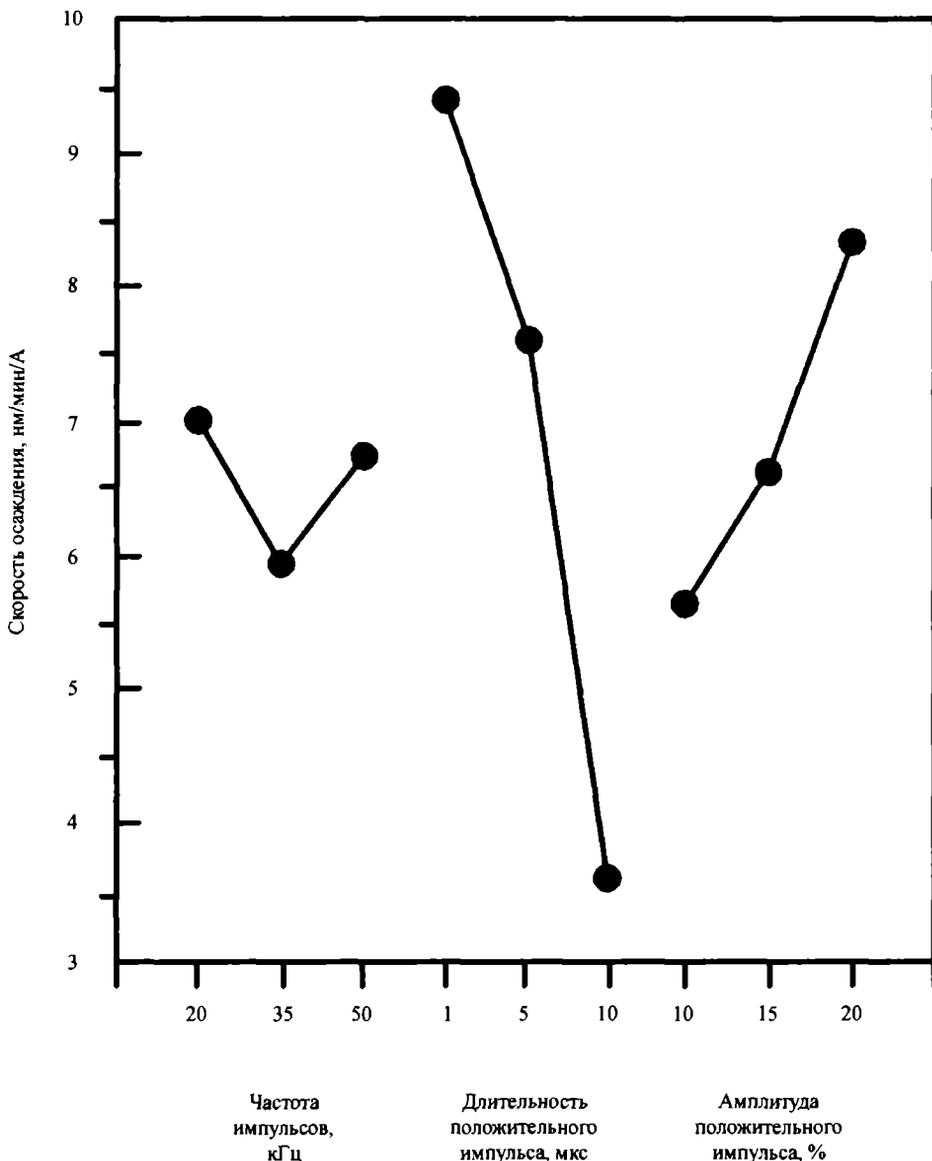


Рис. 2.13. Гистерезис, наблюдаемый в реактивном процессе, в электрических параметрах разряда [49]. Здесь  $P_E$  — эффективная мощность, а  $P_C$  — циркулирующая

ствительны к изменениям параметров разряда, в особенности к изменению состояния поверхности мишени и величине парциального давления реактивного газа. Это дает возможность, измеряя реактивную составляющую мощности и ее соотношение с эффективной мощностью, контролировать процесс и делать его стабильным, например, при реактивном распылении алюминиевой мишени в смеси аргона и кислорода (рис. 2.13) [48, 49].

Зависимость  $P_C = f(P_E)$  была изучена при различных концентрациях кислорода (рис. 2.13). Для каждого парциального давления переходный режим может быть сопоставлен с определенной величиной эффективной мощности. Чем больше концентрация кислорода, тем больше мощность в переходном режиме. В результате при плотности мощности  $200 \text{ Вт/см}^2$  была достигнута скорость нанесения окисла алюминия  $400 \text{ нм/мин}$ , что сравнимо со скоростью нанесения чистого алюминия в среде аргона. Это было достигнуто благодаря тому, что поверхность мишени не была полностью покрыта окислом алюминия. Такие наблюдения позволяют непосредственно в процессе контролировать изменения параметров разряда, используя величину циркулирующей мощности СЧ импульсного ИП. Если в качестве управляющего сигнала используется циркулирующая мощность, то гистерезис на характеристиках разряда отсутствует.

Обычно наблюдается прямая пропорциональность между скоростью нанесения и коэффициентом нагрузки (рис. 2.11, б) [11, 18, 24, 35]. Но оказалось, что при биполярных импульсах на высоких частотах [43, 50] при снижении коэффициента нагрузки до 60% скорость осаждения снижается только до 70% скорости распыления на постоянном токе. То есть существует и обратная тен-



**Рис. 2.14.** Скорость осаждения пленок окиси алюминия, приходящаяся на 1 ампер тока разряда, в нм/мин/А в зависимости от параметров разряда [11]

денция — увеличение скорости осаждения благодаря возникновению режима «предпочтительное распыление», в котором распыление диэлектрика идет с повышенным коэффициентом распыления [1, 50].

Например, когда на мишень подается реверсный импульс +100 В, электроны из плазмы движутся к мишени, закручиваясь вокруг силовых линий магнитного поля, оказываясь в основном вне зоны эрозии на слоях диэлектрика.

Там они не только компенсируют положительный заряд ионов на поверхности диэлектрика, но и заряжают эту поверхность отрицательным зарядом. В результате на поверхности диэлектрика относительно мишени образуется потенциал  $-100$  В. При переключении напряжения на мишени на отрицательное, например на  $-400$  В, потенциал поверхности диэлектрика относительно плазмы достигает  $-500$  В. Этим повышенным потенциалом ионы аргона вытягиваются из плазмы, ускоряются и бомбардируют диэлектрик, более интенсивно распыляя его. Степень покрытия мишени уменьшается, а скорость распыления материала мишени возрастает. Чем выше амплитуда положительного импульса, тем меньше степень покрытия мишени диэлектриком и больше скорость распыления. Так, при увеличении амплитуды с 10 до 20% величины амплитуды отрицательного импульса скорость возрастает в 1,5 раза (рис. 2.14).

Величина положительного импульса должна быть достаточно высокой, чтобы сделать заметным режим «предпочтительное распыление». Это заведомо выполняется при дуальном магнетронном распылении (см. раздел 2.5.2), где амплитуда напряжения положительного импульса равна амплитуде напряжения отрицательного рабочего импульса. При работе одиночного магнетрона амплитуда напряжения положительного импульса не должна превышать величины, вызывающей распыление арматуры. Поэтому обычно используют амплитуду положительного импульса менее 200 В [51].

Так как указанный отрицательный заряд на слое диэлектрика компенсируется ионами в начале отрицательного импульса, то «предпочтительное распыление» имеет место только в начале отрицательного импульса, и его эффективность заметно проявляется только при коротких отрицательных импульсах, то есть на частотах выше 80 кГц. А при частотах 150–180 кГц этот эффект прояв-

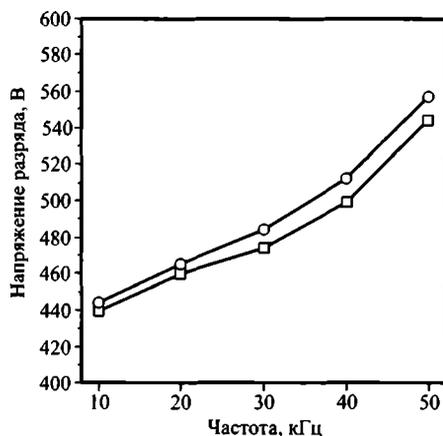


Рис. 2.15. Напряжение разряда как функция частоты импульсов во время нанесения:  $\circ$  — TiN и  $\square$  — Ti [13]

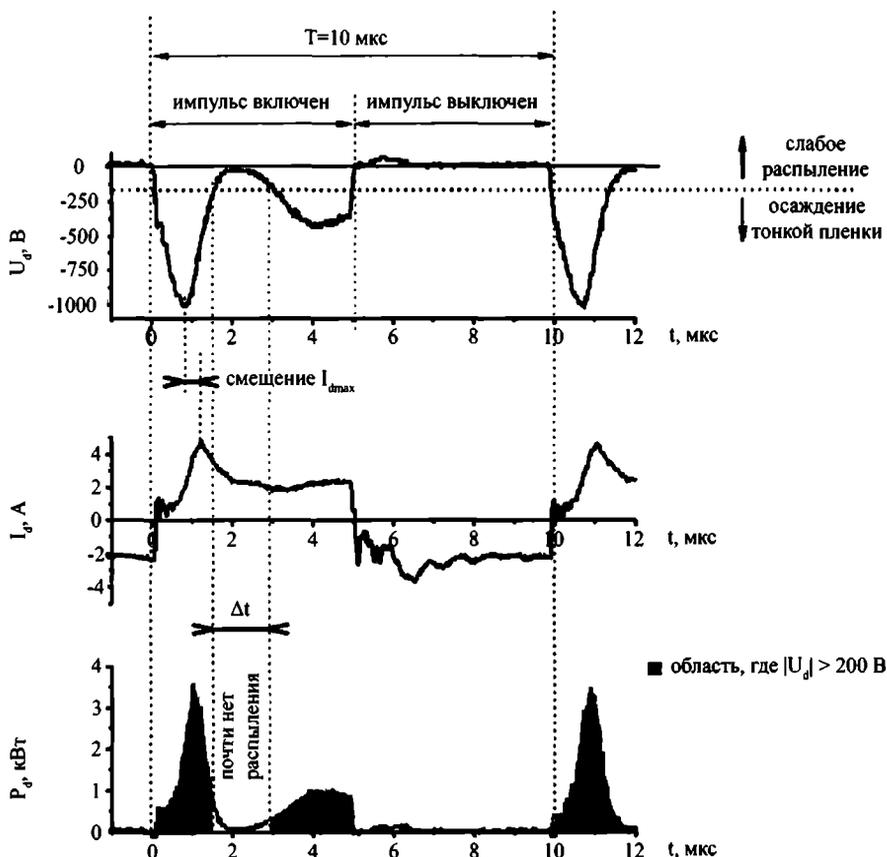


Рис. 2.16. Изменение со временем напряжения, тока и мощности разряда в течение периода импульса при дуальном магнетронном распылении [44]

ляется даже при образовании на поверхности мишени пленок с промежуточной проводимостью, то есть таких соединений, как TiN, TaN, ITO [1, 50].

При работе СЧ ИП в режиме униполярных импульсов и росте частоты от 10 до 50 кГц при постоянном коэффициенте нагрузки для того, чтобы поддержать тот же средний ток разряда, амплитуду напряжения импульсов приходилось увеличивать (рис. 2.15) [13]. То же происходит при уменьшении коэффициента нагрузки при постоянной частоте импульсов [13], и это увеличение напряжения несколько маскирует снижение скорости нанесения с ростом частоты.

Если используемый ИП таков, что форма импульса напряжения сильно отличается от прямоугольной, то распыление происходит во время не всего рабочего импульса (рис. 2.16). Когда напряжение ниже 200 В, распыление практически отсутствует. В случае использования такого ИП целесообразно получать пленки при коротких импульсах длительностью примерно 2 мкс, то есть при высокой частоте 200 кГц. Амплитуда импульсов мощней-

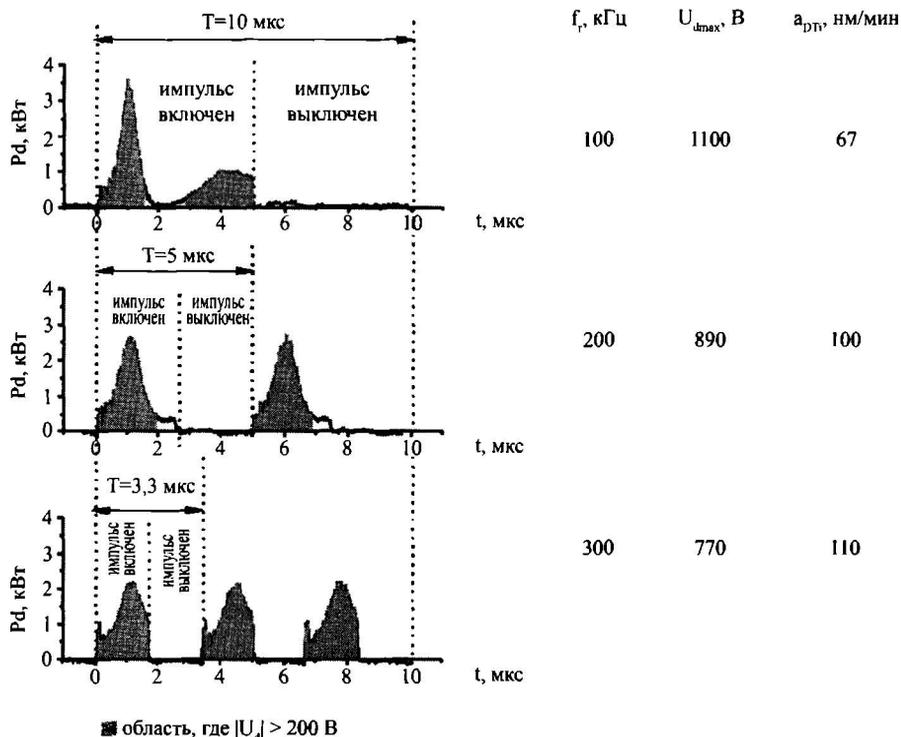


Рис. 2.17. Изменение со временем мощности разряда при дуальном магнетронном распылении с частотами 100, 200 и 300 кГц [44]

шалась из-за приближения их формы к прямоугольной, но средняя мощность увеличивалась. В этом случае получаем увеличение скорости нанесения из-за улучшения формы импульса мощности рабочего импульса (рис. 2.17). Действительно, увеличение частоты с 100 до 300 кГц увеличивало скорость нанесения с 67 до 110 нм/мин, то есть почти в два раза. Этому способствовало уменьшение паузы между импульсами ниже 2 мкс при 200 кГц, из-за чего следующий импульс развивается, начиная с существенной остаточной ионизации в объеме разряда.

Сравнение скоростей нанесения и свойств пленок нитрида титана, получаемых распылением на постоянном токе и биполярном импульсном распылении, проводили в работах [52, 53]. Было показано, что оба способа распыления дают примерно одинаковые результаты. Более существенное влияние на свойства пленки оказывает величина отрицательного электрического смещения подложки, постоянного [52] или импульсного [53] (см. главу 3).

Авторы работ [54, 55] сравнивали свойства пленок титана и двуокиси титана, нанесенных распылением на постоянном токе и импульсном распылении. Титановые пленки получали в атмосфере аргона при его давлении 0,2 Па, пленки двуокиси титана — в смеси аргона и кислорода. Парциальное давление кис-

лорода контролировали по оптическому излучению плазмы и поддерживали его таким, чтобы получать стехиометрические пленки. Мощность, подводимая к магнетрону, была 1 кВт для всех случаев распыления. Время нанесения 2 часа. Импульсное распыление осуществляли биполярными импульсами, у которых реверсный импульс составлял 10% от рабочего. Исследовалось распыление при частотах импульсов до 350 кГц. При частотах выше 100 кГц коэффициент нагрузки был 50%. А при частотах 5 и 50 кГц коэффициент нагрузки был соответственно 97,5% и 75%.

Уже отмечалось, что импульсное распыление значительно влияет на свойства диэлектрических пленок. Это подтвердили в работах [54, 55] для пленок двуокиси титана. Твердость полученных пленок двуокиси титана заключалась в диапазоне 8—10 ГПа и не зависела от частоты импульсов. Их шероховатость не превышала шероховатости используемых стеклянных подложек (менее 0,005 мкм). Только при частотах выше 350 кГц она возрастала до 0,02 мкм. Сопротивление износу пленок, полученных при импульсном распылении при частотах 50—250 кГц, было выше, чем при постоянном токе. Но оно резко падало при дальнейшем увеличении частоты. Коэффициент преломления пленок  $TiO_2$ , полученных при импульсном распылении, был выше, чем при получении на постоянном токе. Он достигал максимума 2,5 при частоте 50 кГц и при более высоких частотах снижался. Авторы объясняют это явление увеличением включения аргона в пленки при высоких частотах.

Таким образом, импульсное распыление улучшает свойства как диэлектрических, так и металлических пленок по сравнению с пленками, полученными на постоянном токе. Однако чрезмерное увеличение частоты при импульсном распылении не обязательно приводит к улучшению свойств получаемых пленок, что, возможно, связано с повышением концентрации аргона в пленке.

Как было указано выше, импульсное распыление может быть двух видов: униполярное и биполярное. Сравнение униполярного и биполярного импульсного распыления при получении пленок  $Al_2O_3$  провели в работе [56]. Таблица 2.1 показывает микротвердость и модуль упругости пленок  $Al_2O_3$ , нанесенных униполярным и биполярным импульсным распылением при различных тем-

**Таблица 2.1.** Микротвердость и модуль Юнга пленок  $Al_2O_3$ , нанесенных униполярным и биполярным импульсным распылением при различных температурах подложки [56]

Вид импульсов	Температура подложки, °С	Микротвердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
Униполярные	250	10,8	147
	500	27,9	337
Биполярные	250	30,2	296
	400	34,7	352

пературах подложки. При униполярном распылении увеличение температуры подложки от 250 до 500 °С с помощью нагревателя, расположенного с обратной стороны подложки, вызывало превращение аморфных пленок  $Al_2O_3$  в нанокристаллические с высокими значениями микротвердости и модуля упругости. В тех же условиях при биполярном распылении даже при низких температурах подложки были получены нанокристаллические пленки  $Al_2O_3$ . Кроме того, были достигнуты более высокие значения микротвердости и модуля упругости, что авторы приписывают влиянию более сильной ионной бомбардировке подложки.

Последующие эксперименты [56] показали, что и структура пленок  $TiO_2$ , полученных в процессе реактивного распыления из дуальных магнетронов, радикально зависела от вида распыляющих импульсов и их коэффициента нагрузки. При изменении этих параметров могли быть получены различные по кристаллической структуре пленки. Кристаллическая структура пленок контролируемо изменялась от чистого анатаза через смесь анатаза и рутила до чистого рутила.

Аналогичные результаты получены в работе [57], где однофазные поликристаллические пленки  $TiN$ ,  $CrN$  и  $TiAlN$  были изготовлены с помощью разбалансированного магнетрона распылением на постоянном токе и импульсном распылении, а пленки  $Si_3N_4$  были нанесены с использованием асимметричных биполярных импульсов. Сравнение параметров режимов нанесения пленок проведено в табл. 2.2.

Из табл. 2.2 видно, что при импульсном распылении ток разряда и ионный ток на подложку выше, а напряжение разряда ниже, чем при распылении на постоянном токе. Это говорит о том, что пульсирующая плазма создает более высокую ионизацию за счет высокочастотных составляющих среднечастотных импульсов. Это, в свою очередь, позволяет использовать более низкие рабочие давления. Более эффективная бомбардировка ионами оказывает влияние на ход химической реакции на поверхности растущей пленки и влияет на структу-

**Таблица 2.2.** Параметры режимов нанесения при получении пленок  $TiN$ ,  $CrN$ ,  $TiAlN$  и  $Si_3N_4$  на постоянном токе (п.т.) и импульсном (и.т.) при напряжении смещения –100 В [57]

Пленка	Мощность разряда, Вт	Ток разряда, А		Напряжение разряда, В		Ток ионов на подложку, мА		Скорость нанесения, мкм/час	
		п.т.	и.т.	п.т.	и.т.	п.т.	и.т.	п.т.	и.т.
$TiN$	225	0,66	0,92	338	244	6,7	10	0,35	0,243
$CrN$	100	0,29	0,48	335	204	3,5	6,4	0,378	0,395
$TiAlN$	225	0,62	0,89	361	251	7,0	9,5	0,342	0,423
$Si_3N_4$	225	-	0,61	-	364	-	9,1	-	0,396

ру получаемых пленок. Пленки TiN, CrN и TiAlN, нанесенные с помощью импульсного распыления, по сравнению с пленками, нанесенными распылением на постоянном токе, имели более гладкую поверхность и более высокую твердость. Кроме того, их пористость была существенно ниже, что увеличивало их химическую стойкость [57].

В табл. 2.2 сравниваются скорости нанесения при двух способах распыления. Интересно отметить, что скорость нанесения пленки TiN при импульсном распылении меньше, чем при распылении на постоянном токе, в то время как для пленок CrN и TiAlN ситуация обратная.

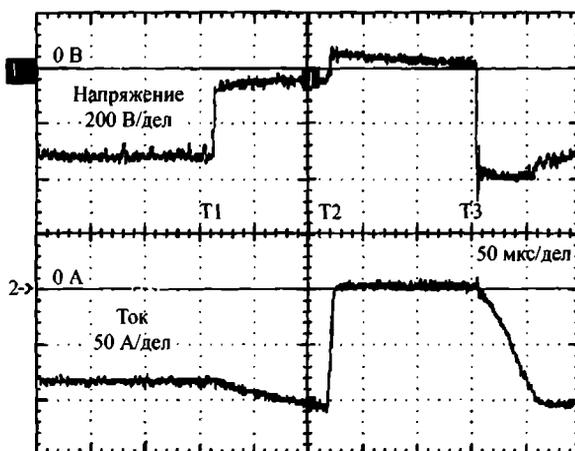
## 2.4. Работа ИП при возникновении дуги

Как было показано в предыдущих разделах, наиболее распространенный способ предотвращения пробоев заключается в использовании среднечастотных импульсов для распыления. Однако применение СЧ ИП не гарантирует исключения возникновения случайных дуг в процессе распыления. При работе современных импульсных СЧ ИП замечено [24, 58], что довольно существенная доля возникающих дуг гаснет во время паузы между рабочими униполярными импульсами или во время реверсного импульса при биполярном распылении. На такие дуги ИП может не реагировать [24].

Однако меньшая часть возникающих дуг из-за образования и сохранения на поверхности катода горячего пятна может длиться дольше: более 4-х импульсов [24]. В этом случае пятно не успевает остыть в промежутке между рабочими импульсами. Такие долгоживущие дуги должны распознаваться ИП и быть им подавлены [24, 59]. Общим способом подавления возникающих дуг является снятие напряжения питания или резкая смена полярности питающего напряжения на время, существенно большее, чем промежуток между рабочими импульсами, и достаточное для подавления дуги. Такой внеочередной реверсный импульс или пауза прерывают дугу и перезаряжают поверхность диэлектрика. Во время паузы в распылении горячее пятно на поверхности мишени успевает остыть, поэтому далее после включения питающего напряжения процесс распыления продолжается обычным образом.

### 2.4.1. Способы обнаружения пробоя

В современных ИП применяют специальные системы обнаружения и подавления возникающих дуг. Параметры таких систем, подавляющих отдельные пробои, обсуждаются в работах [2, 21, 24, 58—62]. Возникновение пробоя проявляется в возрастании тока и в резком падении напряжения разряда (рис. 2.18) [21, 58, 59]. На этих явлениях основаны способы обнаружения пробоя.



**Рис. 2.18.** Форма импульсов напряжения и тока во время процесса подавления дуги в ИП постоянного тока [58]. (T1 — момент обнаружения дуги, T1-T2 — регулируемое время задержки, T2 — момент выключения ИП или подачи реверсного импульса, T2-T3 — регулируемая длительность отключения ИП или реверсного импульса, T3 — момент включения ИП и начала восстановления процесса)

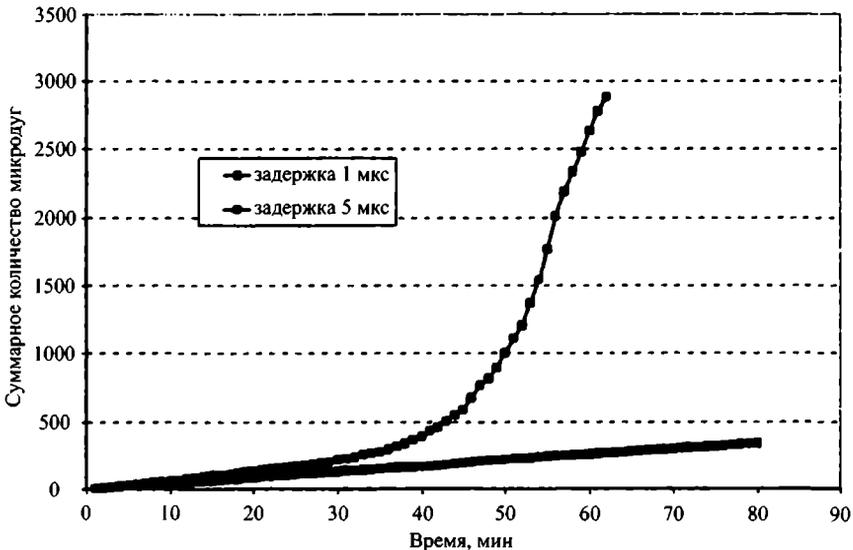
Падение напряжения разряда до величин, соответствующих напряжению существования дуги, происходит практически мгновенно. Фиксация начала пробоя по падению напряжения в современных ИП занимает не более 1 мкс [21]. Таким образом, наиболее надежный способ обнаружения пробоя — это слежение за напряжением разряда и фиксацией падения его ниже заданного уровня. Заданный уровень устанавливается значительно ниже рабочего напряжения и выше напряжения существования дуги. Обычно уровень фиксации напряжения устанавливается в диапазоне 50—150 В [2, 58, 60]. Поскольку напряжение существования дуги различно для разных материалов мишени и реактивных газов, величина заданного уровня фиксации дуги может уточняться при отработке технологии. Электронное устройство в схеме ИП фиксирует падение напряжения ниже заданного уровня и, если при этом ток разряда не равен нулю, дает команду на снятие питающего напряжения.

В тех же условиях скорость нарастания тока при пробое имеет определенную постоянную величину, определяемую индуктивностью выходных цепей ИП (рис. 2.18) [21, 58]. Благодаря этому, задавая различные значения предельного тока, можно менять момент срабатывания схемы защиты. Таким способом можно регулировать величину задержки срабатывания схемы защиты, устанавливая ее оптимальную величину. Это повышает эффективность очистки поверхности мишени и снижает частоту пробоев во время реактивного распыления (глава 1).

### 2.4.2. Влияние времени задержки реакции ИП после обнаружения пробоя на стабильность реактивного процесса напыления

При возникновении дуги, казалось бы, чем быстрее среагирует защита, отключающая напряжение ИП, тем лучше, однако это не всегда так [2, 62]. Некоторые дуги имеют тенденцию часто повторяться, если не устранены причины их возникновения. Поэтому в этих случаях целесообразней позволить дуге длиться некоторое время, чтобы она успела удалить причину своего возникновения на поверхности мишени [58]. Объясняется это тем, что дополнительная энергия, воздействующая локально на мишень в более длительной дуге, может быть полезна, так как очищает поверхность мишени от излишних локальных островков диэлектрика, что уменьшает вероятность образования последующих дуг во время процесса распыления и увеличивает долговременную стабильность реактивного процесса напыления.

Для каждой пары материал мишени — реактивный газ существует оптимальное время задержки выключения ИП с точки зрения стабильности реактивного процесса напыления. Задержка срабатывания особенно полезна при распылении в среде с кислородом металлов, таких как цинк и олово [62]. Например, для цинковой или индиевой мишени с кислородом оптимальное время задержки оказалось 50 мкс [52], и это при том, что использованный в данной работе ИП позволял отключать питающее напряжение через 10 мкс. Для алюминиевой мишени в среде кислорода время задержки 5 мкс дает существенно



**Рис. 2.19.** Общее количество дуг при частоте импульсов 50 кГц, коэффициенте нагрузки 90% и задержке срабатывания после обнаружения дуги 1 и 5 мкс [2]

лучший результат, чем время задержки 1 мкс (рис. 2.19) [2]. Задержка срабатывания защиты ИП, безусловно, полезна во время очистки поверхности мишени распылением ее на заслонку.

Однако в случаях, когда наиболее важно исключить появление дефектов в пленке, вызванных локальными энергичными воздействиями на мишень, время задержки нельзя увеличивать. Особую осторожность надо проявлять при использовании хрупких мишеней, например, из кремния [21]. Такие мишени могут быть разрушены при локальном действии длительной дуги с большой энергией. Для легкоплавких металлов в случае возникновения любой дуги полезно сразу отключать питающее напряжение, чтобы предотвратить попадание микрокапель в пленку [24]. В случае же мишеней из тугоплавких металлов и формирования на них слоев диэлектрика можно было бы допустить существование некоторое время дуги для удаления окисла и для уменьшения количества последующих дуг.

Таким образом, в современном СЧ ИП целесообразно иметь возможность регулировать время задержки срабатывания защиты: устанавливать малое время при использовании хрупких и легкоплавких мишеней и увеличивать это время при использовании тугоплавких мишеней и в режиме очистки поверхности мишени.

### **2.4.3. Влияние времени выключения импульсного СЧ ИП после пробоя на стабильность реактивного процесса напыления**

При обнаружении дуги сразу же или после истечения времени задержки включается защита импульсного СЧ ИП, которая отключает ИП от магнетрона или подает на магнетрон положительный импульс. В результате дуга прекращается, носители заряда рассеиваются, пятно на катоде остывает, и положительный заряд на поверхности диэлектрика компенсируется электронами плазмы [24]. После окончания этих процессов возможно безопасное повторное включение ИП. Чем на большее время отключается ИП, тем больше вероятность, что повторное включение будет безопасным. При нереактивных процессах распыления можно отключать питание магнетрона даже на десятки миллисекунд.

В реактивном процессе распыления время отключения питания не может быть большим, так как оно влияет на стабильность процесса напыления (глава 8) [24, 61]. Чем на большее время отключается ИП, тем больше за это время возрастают степени покрытия поверхностей мишени и растущей пленки. И тем дольше эти параметры будут возвращаться к первоначальным величинам после включения ИП [61], что может сопровождаться колебаниями автоматической системы стабилизации режима [24]. Это, во-первых, приводит к неконтролируемым изменениям свойств пленки, и, во-вторых, может вы-

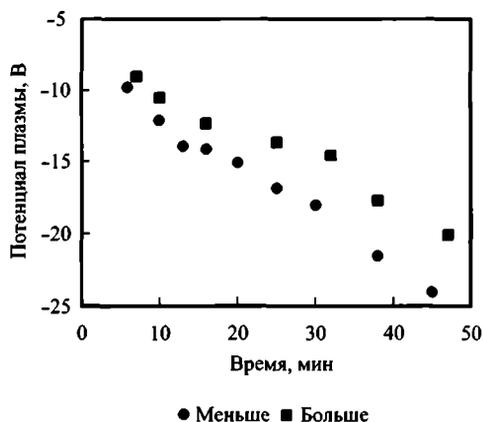
вести процесс из заданной рабочей точки в режим полностью покрытой диэлектриком мишени.

Согласно нашим расчетам (см. главу 8) при длительности пауз не более одной миллисекунды степень покрытия поверхности мишени практически не меняется. Экспериментально было получено при реактивном нанесении пленок окиси титана, что время выключения импульсного СЧ ИП после пробоя не должно превышать 0,8—1,0 мс [61]. В тех же условиях более длительное выключение 5 мс и, особенно 20 мс, сопровождалось заметным увеличением парциального давления кислорода в камере, степеней покрытия окислом поверхностей мишени и пленки, и уменьшением скорости осаждения. Процесс восстановления этих параметров затем занимал несколько десятых долей секунды.

## 2.5. Решение проблемы «исчезающего анода» при реактивном магнетронном разряде

### 2.5.1. Проблема «исчезающего анода»

В процессе реактивного магнетронного нанесения диэлектрических пленок на аноде магнетрона, как и на других деталях арматуры, образуется слой диэлектрика [6, 7, 63—65]. Этот слой затрудняет выполнение задачи анода аккумулялировать потерявшие энергию электроны из плазмы разряда. Эти электроны оседают на поверхности анодного диэлектрика и создают там отрицательный равновесный потенциал. Он может достичь на идеальном диэлектрике потенциала катода, что приведет к прекращению разряда. В более реальных случаях этот потенциал ниже катодного [65, 66]. Он растет по величине со временем на-



**Рис. 2.20.** Потенциал плазмы как функция времени при реактивном нанесении нитрида алюминия на постоянном токе [66]. Были использованы аноды двух различных площадей

несения от  $-6$  до  $-25$  В из-за увеличения толщины диэлектрика и тем быстрее, чем меньше площадь анода (рис. 2.20) [66]. Выключение разряда на несколько часов и повторное его включение воспроизводили ту же величину потенциала плазмы. Это значит, что наблюдаемый эффект не связан с нагревом каких-либо элементов.

Поскольку покрытие анода диэлектриком может быть неоднородным, то и потенциал может распределяться неравномерно [65]. Даже небольшие локальные изменения потенциала поверхности анода вызывают существенные локальные изменения тока через анод, покрытый диэлектриком. Следствием чего будет появление неоднородности скорости распыления.

Кроме того, указанный заряд создает электрическое поле в слое самого диэлектрика. Если напряженность поля в диэлектрике превысит пробивную, то произойдет пробой. Его результатом может быть вылет частиц покрытия, загрязняющих слой, наносимый на подложку, и выделение заметного количества газов, влияющих на режим разряда.

Так как площадь анода, включая стенки камеры, обычно существенно больше площади катода, то указанные нестабильности разряда проявляются на аноде значительно позже, чем на катоде [67]. Поэтому в лабораторных установках за один процесс на аноде может и не образоваться слой достаточной толщины, чтобы влиять на разряд. А после процесса этот слой удаляли механической или химической очисткой поверхности анода [6]. В производственных установках и установках непрерывного действия проблема «исчезающего анода» так просто не решается.

Проблему диэлектрика на аноде можно в какой-то степени решить конструктивно. Например, время работы анодов продлевали [68], существенно усложняя конструкцию анодов магнетронного источника: резко увеличивали площадь анода, выполняя его из набора пластин, прикрывающих друг друга, делали анод из ленты или нити, перематываемых во время работы, применяли вращающиеся цилиндрические аноды, смачиваемые расплавом легкоплавкого металла и т. п. Или защищали анод экранами от осаждения на него диэлектри-

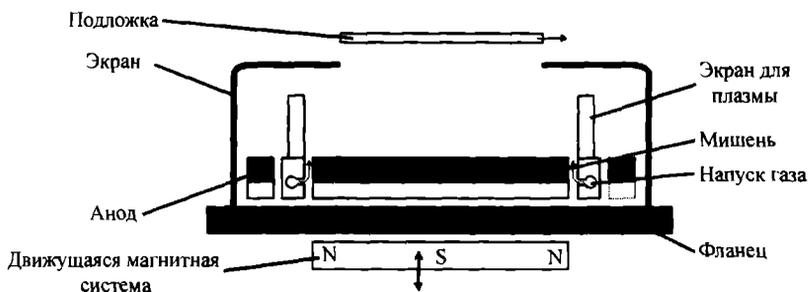


Рис. 2.21. Прямоугольный магнетрон для реактивного распыления с отгороженными от плазмы анодами [16]

ческой пленки и располагали его в таком месте, куда не попадает распыляемый материал (рис. 2.21) [16, 68]. Полностью избежать покрытия анода не удается, так как путь к аноду должен существовать, чтобы электроны из плазмы разряда могли до него дойти. Тем не менее, это позволяет значительно продлить срок работы такого анода до его замены или очистки (рис. 2.21) [16].

Проблемы роста заряда на поверхности слоя анодного диэлектрика и его пробоя частично решаются применением среднечастотных импульсных ИП [63]. В импульсном СЧ разряде отрицательный заряд накапливается на поверхности анодного диэлектрика во время распыляющей части импульса. В это время зазор между анодом и плазмой составляет всего несколько дебаевских радиусов, то есть доли миллиметра.

Накопленный отрицательный заряд должен компенсироваться током ионов из плазмы разряда во время импульса обратной полярности [66]. Во время импульса обратной полярности потенциал плазмы вырастает почти до амплитуды этого импульса. Анод в это время отрицателен по отношению к плазме, и анодный зазор расширяется мгновенно. В захваченном им объеме плазмы собираются все ионы, которые начинают двигаться к аноду под действием электрического поля. Они компенсируют отрицательный заряд, и тогда анод снова работает коллектором электронов. К сожалению, величина этого тока ионов ограничена их низкой подвижностью.

Из-за различия в подвижности ионов и электронов компенсация ионами заряда на анодном диэлектрике происходит существенно менее эффективно, чем компенсация электронами на катоде [66]. Поэтому, как показано в работе [66], для анода, покрытого диэлектриком, существует предельная плотность СЧ тока ( $2\text{--}10\text{ А/м}^2$ ), при превышении которой резко падает способность к компенсации заряда. Эта критическая плотность тока зависит от концентрации ионов и энергии электронов в плазме, а также от частоты импульсов и длительности положительного импульса. Если плотность тока на анод невелика и не превышает критической, то диэлектрик на аноде практически не влияет на работу анода при импульсном распылении. Но если плотность тока превышает критическую, то несмотря на применение импульсного СЧ ИП заряд на анодном диэлектрике не компенсируется. Тогда анод перестает работать коллектором электронов [66], и встает проблема «исчезающего анода» (hidden anode).

Для радикального решения этой проблемы применяют магнетронные устройства, в которых анод очищается от диэлектрика непосредственно во время процесса. Используют два варианта: дуальное магнетронное распыление [Dual Magnetron Sputtering (DMS)] и мультианодное распыление, оно же называется «распыление с дополнительным анодом» [Redundant Anode Sputtering (RAS)].

## 2.5.2. Дуальное магнетронное распыление

### Сдвоенные магнетроны

Сдвоенные магнетроны — это два магнетрона, электрически изолированные друг от друга и установленные рядом в одной вакуумной распылительной камере. Питаются они от одного или от двух независимых источников питания постоянного тока. Эти магнетроны могут иметь одинаковые мишени или мишени из различных металлов [50, 69, 70]. В последнем случае они используются для получения пленок сплавов или при реактивном процессе для получения смеси химических соединений этих металлов [50, 69, 70] (глава 5).

Распыление из сдвоенных магнетронов в варианте «Twin-Mag» фирмы Leybold AG представляет собой расположение мишеней магнетронов в одной плоскости [9, 12, 71]. Развитием системы «Twin-Mag» стала система «Twin-Mag II» [4]. Сравнительно новым в ней было расположение мишеней магнетронов не в одной плоскости, а под углом ( $20-60^\circ$ ) друг к другу (рис. 2.22). Одновременно увеличили ширину мишеней: с 100 до 240 мм [4, 72]. Это, в свою очередь, позволило увеличить подводимую к магнетронам мощность и количество материала в мишени. Коэффициент использования материала мишени возрос в 1,5 раза [73]. Аналогичное расположение зон эрозии используется для круглых планарных магнетронов [14, 74] и для цилиндрических магнетронов с вращающимися мишенями [75].

Схема расположения катодов типа «Twin-Mag II» позволяет решить еще некоторые важные проблемы [76]. Поворот их друг к другу на  $45^\circ$  по отношению к нормали снизил в два раза внутренние напряжения в наносимой пленке нитрида кремния и существенно повысил плотность пленки [76].

Кроме того, в нашей работе, когда в установке для нанесения покрытий на рулонные материалы использовали сдвоенные магнетроны с алюминиевыми

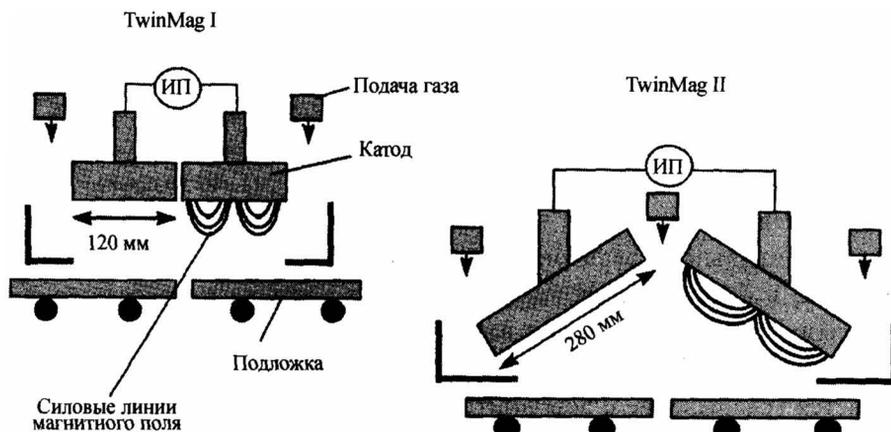


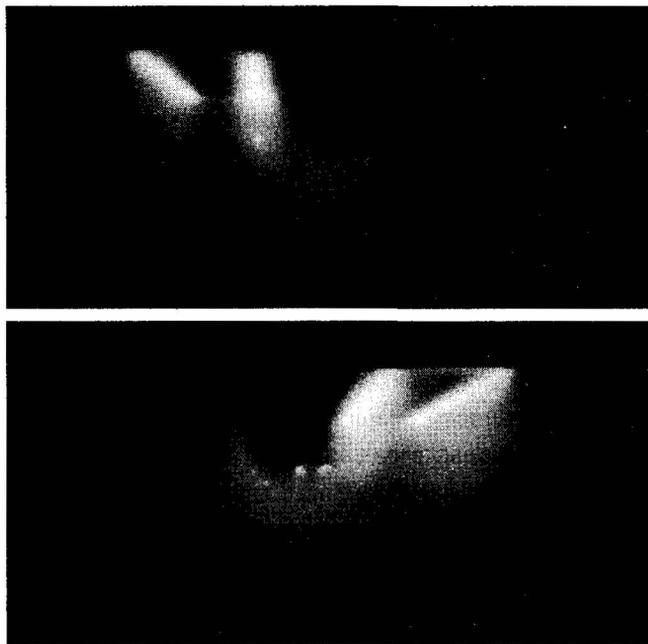
Рис. 2.22. Принципиальное устройство катодов TwinMag I и TwinMag II [4]

мишенями, расположенными в одной плоскости, не весь распыленный материал попадал на подложку через окно в экране. Это в некоторой степени снижало скорость нанесения покрытия. Но, главное, осевший на экране материал, отшелушиваясь от экрана, создавал частички, которые, попадая на подложку, образовывали в ней дефекты. Тогда повернули магнетроны друг к другу так, чтобы весь распыленный материал попадал на подложку. Скорость осаждения возросла на 20—25%.

#### *Дуальное магнетронное распыление*

Дуальное магнетронное распыление (DMS) осуществляется сдвоенными магнетронами, питание которых осуществляется среднечастотными импульсами. Наиболее распространена схема питания дуальных СЧ магнетронов одним ИП, в которой они запитаны в противофазе среднечастотным импульсным биполярным напряжением синусоидальной [3—5, 9, 25, 70, 71, 77] или близкой к прямоугольной [3, 10—12, 14—17, 25] формы. Значительно реже используют и два ИП [16, 74], импульсы которых могут быть как несинхронизированными [50, 74, 78], так и синхронизированными [50].

При питании дуальных магнетронов противофазным среднечастотным импульсным биполярным напряжением одну половину периода один магнетрон работает катодом, а другой — анодом. В другую половину периода — наоборот (рис. 2.13 и 2.23) [36]. В этой ситуации мишень магнетрона, работающего в эту



**Рис. 2.23.** Свечение плазмы в противоположные фазы импульса в дуальных магнетронах [36]

половину периода катодом, очищается от излишнего диэлектрика. Кроме того, вторичные электроны, выбитые из мишени-катода, ускоряются ко второму магнетрону, мишень которого работает анодом, и нейтрализуют там положительный заряд на поверхности диэлектрика, частично покрывающего поверхность мишени, что предотвращает появление пробоев.

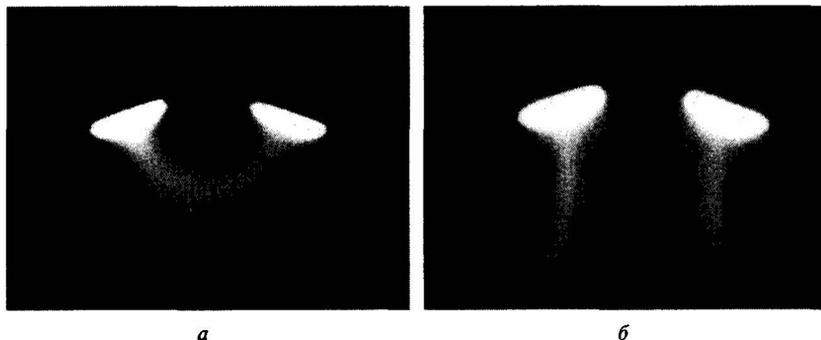
Таким образом, поверхности мишеней поочередно перезаряжаются и очищаются, что не дает вырасти там толстому сплошному слою диэлектрика и большому отрицательному заряду на его поверхности. Это позволяет обойтись без отдельных анодов и предотвратить «исчезновение» анода в процессе распыления.

При дуальном магнетронном распылении используют магнетроны с магнитными системами одинаковой полярности [16, 36], либо магнетроны с магнитными системами противоположной полярности [5, 15, 51, 69]. В работах [51, 67, 79–81] сравнивали обе магнитные системы: 1) Closed-field unbalanced magnetron sputtering (CFUBMS), в которой применены магнитные системы противоположной полярности, и 2) Mifigored-field unbalanced magnetron sputtering (MFUBMS), в которой применены магнитные системы одинаковой полярности.

Когда основной целью было получение наибольшей плотности ионного тока на изделие, наилучшим вариантом была признана система CFUBMS. Объясняется это тем, что в системе CFUBMS образуется общая ловушка для электронов, которая не дает им уйти на стенки камеры. В этом случае плотность электронов велика у подложки, поэтому там увеличивается концентрация ионов, и растет ионный ток на подложку [67]. В результате ток ионов на подложку в 2–3 раза выше, чем при магнетронах с одинаковой полярностью магнитной системы MFUBMS. Этот эффект проявляется сильнее при использовании разбалансированных магнетронов с более сильным магнитным полем у внешних полюсов.

Было отмечено [81] небольшое превышение примерно на 20% скорости нанесения пленки из дуальных магнетронов с противоположными магнитными системами, чем у той же пары с одинаковыми магнитными системами при одинаковой мощности, приходящейся на каждый магнетрон. Авторы объясняют это тем, что в дуальных магнетронах с магнитными системами противоположной полярности разряды удерживаются между магнетронами (рис. 2.24, а), а в магнетронах с одинаковыми магнитными системами разряды разделены и отталкиваются друг от друга (рис. 2.24, б). Поэтому в последнем случае распыление идет на несколько большую площадь, и пленка получается тоньше.

Для того чтобы электроны и ионы могли проходить от одного магнетрона к другому, мишени должны «видеть» друг друга, то есть путь заряженных частиц должен быть максимально коротким [4, 60]. Кроме того, магнитное поле не



**Рис. 2.24.** Фотографии разрядов в дуальных магнетронах: *а* — с замкнутым магнитным полем (противоположная полярность магнитов); *б* — с зеркальными магнитными полями (одинаковая полярность магнитов) [81]. Питание магнетронов симметричными биполярными импульсами с частотой 100 кГц

должно существенно тормозить электроны при их движении между мишенями. С этой точки зрения, тоже, оказалось, более целесообразно использовать систему CFUBMS [51].

При работе дуальных магнетронов зажигание разряда несколько затруднено тем, что максимальная плотность электронов и ионов находится у мишени первого магнетрона, который уже отработал катодом, а у второго магнетрона, который должен стать катодом, плотность заряженных частиц понижена (рис. 2.23). Поэтому здесь, в отличие от импульсного распыления, в одном магнетроне нарастание тока при каждом импульсе происходит с большей по величине задержкой. Длительность задержки определяется временем, необходимым для распространения ионов из плазмы одного магнетрона к мишени другого.

Из-за затруднения зажигания разряда в дуальных магнетронах иногда применяют специальный поджиг разряда, для чего в начале каждого импульса кратковременно подают повышенное напряжение (около одного киловольта). В результате в начале каждого импульса возникают увеличенные потоки энергичных электронов и ионов, бомбардирующих подложку. При частоте импульсов, например, 40 кГц, это происходит 80 тысяч раз в секунду. Кроме того, сильное магнитное поле около поверхности мишени, работающей в эту половину периода анодом, захватывает электроны и отражает их поток в сторону подложки [82]. Из-за этого подложка подвергается повышенной бомбардировке заряженными частицами, проявляющейся в повышенной плотности ионного тока на подложку и в повышенном ее плавающем потенциале [83]. Плотность тока на подложку при импульсном СЧ распылении из дуальных магнетронов в 10 раз выше, чем при распылении на постоянном токе из тех же магнетронов [9]. Это приводит к увеличению тепловой нагрузки на подложку в 1,5–3 раза (в зависимости от материала

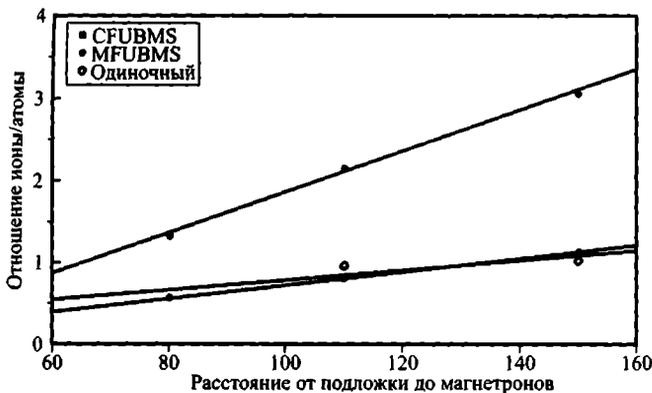


Рис. 2.25. Отношение ионы/атомы при различных расстояниях от подложки до: дуальных магнетронов систем CFUBMS и MFUBMS и одиночного магнетрона [51]

мишени и реактивного газа) по сравнению с распылением униполярными импульсами такой же мощности [16, 84].

Таким образом, процессу распыления в дуальных магнетронах с поджигом разряда свойственен повышенный нагрев подложек, рост более упорядоченных и плотных пленок и возможное их радиационное повреждение (подробнее см. главу 3).

Далее рассмотрим различные варианты использования дуальных магнетронов, их преимущества и недостатки. В работе [73] сравнивали эффективность работы дуальных магнетронов с катодами TwinMag I и TwinMag II длиной 3,75 м при питании их противофазным напряжением с частотой 30 и 70 кГц. Полученные результаты, говорящие о преимуществах катодов TwinMag II при получении различных диэлектрических покрытий, наносимых на движущуюся подложку, представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Типичные сравнительные результаты для катодов TwinMag I и TwinMag II длиной 3,75 м [73]

Материал пленки	Коэффициент преломления	TwinMag I			TwinMag II		
		Динамическая скорость нанесения пленки, нм·м/мин	Удельная мощность, Вт/см <sup>2</sup>	Коэффициент использования мишени, %	Динамическая скорость нанесения пленки, нм·м/мин	Удельная мощность, Вт/см <sup>2</sup>	Коэффициент использования мишени, %
TiO <sub>2</sub>	2,3—2,55	30	13	23	37	7,7	35
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,0—2,1	40	9,3	26	75	6,1	37
SnO <sub>2</sub>	1,95—2,05	80	8	25	140	5	33
SiO <sub>2</sub>	1,46	45	6	24			

В работе [9] сравнивали эффективность работы дуальных магнетронов TwinMag I при их импульсном СЧ питании с распылением из тех же магнетронов на постоянном токе. При импульсном питании отсутствовали пробои в течение 300 часов работы, что дало возможность подводить к магнетронам более высокую мощность. Поэтому скорость нанесения  $R_{\text{дуал}}$  оказалась от 2 до 6 раз выше, чем при распылении на постоянном токе  $R_{\text{пост}}$  для следующих материалов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  (табл. 2.4). Это достигнуто не только увеличением подводимой мощности, но также более правильным выбором стабильного рабочего режима. С помощью дуальных магнетронов получены пленки с более плотной структурой и гладкой поверхностью, чем при распылении на постоянном токе. Это объясняется тем, что плотность ионного тока на подложку была в 10 раз выше при более высокой их энергии.

В работе [16] сравнивали эффективность работы дуальных магнетронов в различных импульсных режимах. Использовали два способа питания двух магнетронов: униполярный, когда магнетроны подключены к отдельным ИП, выдающим униполярные импульсы, и биполярный, когда магнетроны подключены к одному биполярному ИП. Их сравнение проводили при одинаковом коэффициенте нагрузки, типичном для биполярного распыления — 47%. Частота импульсов в обоих случаях была 50 кГц при постоянной плотности мощности на мишени 9,1 Вт/см<sup>2</sup>. Измерялась скорость неактивного нанесения пленок Si и максимальные скорости реактивного нанесения прозрачных пленок  $\text{SiO}_2$ .

Оказалось, что влияние способа импульсного питания различно при получении пленок кремния и его окисла. Скорость нанесения кремния униполярными импульсами составляла 102% скорости при биполярных импульсах, то есть практически той же самой. Напротив, при нанесении окисла кремния униполярными импульсами скорость достигала 120% скорости при биполярных импульсах. Таким образом, чтобы получить те же скорости при биполярном распылении, надо было увеличивать мощность разряда по сравнению с униполярным распылением. Аналогичные превышения

**Таблица 2.4.** Скорость нанесения пленок из дуальных магнетронов длиной 3750 мм на движущуюся подложку [9]

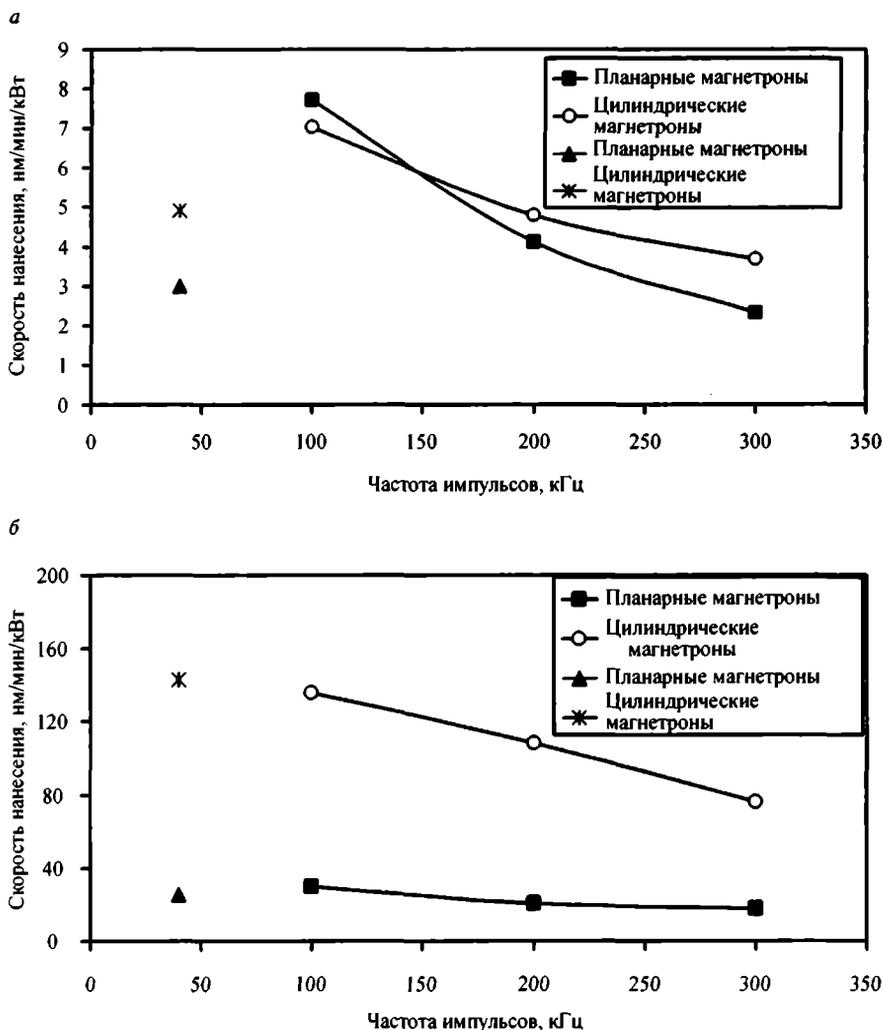
Материал пленки	Толщина пленки при скорости движения подложки 1 м/мин, нм	Соотношение скоростей нанесения пленок $R_{\text{дуал}}/R_{\text{пост}}$	Коэффициент преломления для 550 нм
$\text{SiO}_2$	50	6	1,46
$\text{Si}_3\text{N}_4$	40	2	2,05
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	100	2	2,18
$\text{TiO}_2$	50	6	2,65
$\text{SnO}_2$	100	2	2,11

скорости при униполярном распылении были получены и при получении нитрида кремния (126%) и окисла титана (131%) [16]. Объясняется это, по-видимому, тем, что при биполярном распылении большая доля импульса затрачивается на восстановление плазмы. Эти результаты были подтверждены теми же авторами в работе [85] при распылении окисла кремния и при распылении окисла алюминия. Одновременно исследовался термический поток на подложку. Он оказался в 3 раза выше у биполярного распыления по сравнению с униполярным [16]. Поэтому, по мнению авторов, твердость пленок, полученных при биполярном распылении, оказалась выше, чем при униполярном.

Целью работы [25] было сравнить влияние конструкции магнетронов и вида ИП на характеристики реактивного разряда при импульсном магнетронном нанесении окислов титана и кремния. В этой работе пленки окислов титана и кремния наносили на стеклянные подложки с помощью дуального реактивного магнетронного распыления. Использовали два типа магнетронных источника: планарные с мишенью размером  $375 \times 175$  мм<sup>2</sup> и цилиндрические с вращающейся мишенью длиной 400 мм и диаметром 75 мм. В планарных магнетронах центральный полюс магнитной системы непрерывно колебался так, что центральная нераспыляемая часть мишени внутри зоны эрозии была устранена. В качестве ИП магнетронов сравнивали импульсные СЧ ИП постоянного и переменного тока. Импульсы постоянного тока имели частоты в диапазоне 100—350 кГц. Импульсы переменного тока имели частоту 40 кГц.

Подложки непрерывно двигались со скоростью 0,068 м/мин на расстоянии 100 мм от магнетронов. Скорость нанесения пленки была оценена по измерению высоты ступеньки в пленке и приведена к мощности разряда 1 кВт, чтобы компенсировать различия в условиях проведения различных процессов. Результаты приведены на рис. 2.26, *a* для пленок окисла титана и на рис. 2.26, *б* для пленок окисла кремния. На рис. 2.26, *a* видно, что для пленок окисла титана нет значительного влияния вида магнетрона при распылении импульсами постоянного тока. Общей закономерностью является снижение скорости нанесения пленок при увеличении частоты импульсов, что наблюдалось многими исследователями. При работе с импульсами переменного тока результаты похожи на результаты, полученные при работе с импульсами постоянного тока, но скорость нанесения из цилиндрического магнетрона примерно в 1,67 раз больше.

В то же время на рис. 2.26, *б* видно, что выбор магнетрона значительно влиял на скорости нанесения пленок окисла кремния. Скорость нанесения пленки из цилиндрического магнетрона в 4—5 раз выше, чем из планарного. В этих условиях при работе с импульсами переменного тока скорость нанесе-



**Рис. 2.26.** Изменение скорости нанесения в зависимости от конфигурации дуальных магнетронов, вида источника питания и частоты импульсов: *а* — при получении пленок окислов титана; *б* — при получении пленок окислов кремния [25]. Квадраты и кружки — распыление импульсами постоянного тока, треугольник и крестик — распыление импульсами переменного тока

ния равна максимальным скоростям, полученным при работе с импульсами постоянного тока.

Основной вывод из работы [25]: выбор вида ИП мало влияет на характеристики процесса, поэтому его выбор должен определяться вопросами стоимости и надежности ИП.

Как бы тщательно ни изготавливались магнетроны, им неизбежно свойственны различия, нарушающие симметрию дуальных магнетронов. Нежела-

тельную асимметрию магнетронов, работающих дуально, можно компенсировать, изменяя баланс мощностей, подводимых к магнетронам [3]. Это можно делать, подключив отдельный дополнительный ИП постоянного тока к одному из магнетронов, или независимо меняя длительность рабочих импульсов, входящих на каждый магнетрон [3].

*Противоположно (оппозитно) расположенные магнетроны*

Магнетроны с магнитными системами, образующими замкнутое магнитное поле (CFUBMS), могут устанавливаться в камеру в количестве и более двух штук, но обязательно четном: [17, 50, 71, 78, 86—89], 6 или 8 шт. [69, 70], причем полярность их магнитных систем должна чередоваться. Тогда они образуют замкнутую магнитную ловушку, препятствующую уходу электронов на стенки камеры, из-за чего значительно увеличиваются плотность плазмы и ионный ток на подложку. При этом они могут работать все вместе [70, 87—89] или попарно [50, 69, 70, 78]. Попарно могут работать как противоположащие [17, 70], так и соседние магнетроны [50, 78]. Если число магнетронов нечетное, то требуются дополнительные магнитные системы, делающие магнитное поле в рабочей камере установленки замкнутым [86].

Предельным расположением дуальных магнетронов является их расположение друг против друга [5, 51, 67, 80, 81, 87, 90, 91]. Такое оппозитное располо-

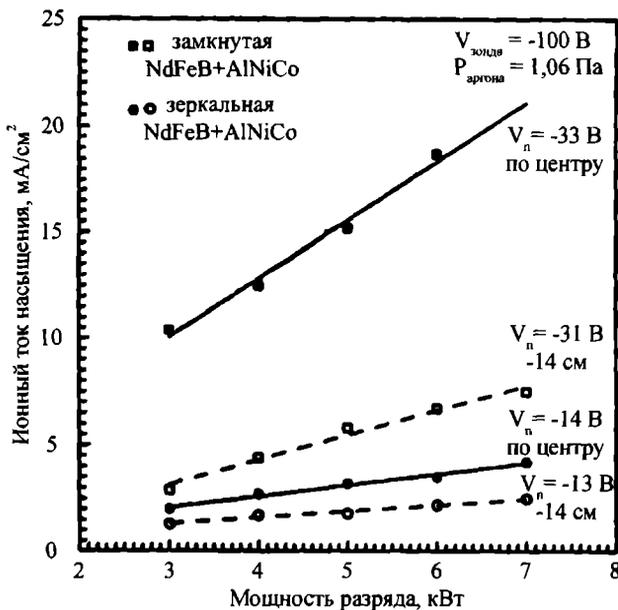


Рис. 2.27. Ионный ток насыщения в зависимости от мощности разряда для двух магнитных систем магнетрона и двух позиций датчика относительно вертикали из центра мишени [80]. Указанный для каждой зависимости плавающий потенциал был почти неизменным во всем диапазоне мощности разряда

жение дает возможность осаждать покрытие с двух сторон на объемные детали, расположенные между магнетронами [67, 87].

В работе [80] сравнивали работу пары магнетронов, расположенных друг против друга, с CFUBM и MFUBMS магнитными системами. Как и ожидалось, большая в 2—3 раза степень ионизации была получена с дуальными магнетронами с замкнутым магнитным полем между магнетронами по сравнению с дуальными магнетронами с зеркальными магнитными полями (рис. 2.27). Объясняется это тем, что между центральными участками мишеней имеет место поток электронов, который существенно усиливает ионизацию частиц газов и распыленных частиц вблизи подложки. Это отражается в более высокой твердости полученных пленок окисла титана.

Как было показано выше, дуальное магнетронное распыление (DMS) с импульсными СЧ ИП успешно решает проблемы «исчезающего анода» и пробоев на катоде. Этот метод получил широкое распространение, и с его помощью успешно получали пленки диэлектриков. Но ему свойственны свои недостатки [6, 7]:

1. Требуется два магнетрона, что усложняет и удорожает оборудование. Такую систему невозможно встроить в существующие установки, так как там не предусмотрено достаточно места для второго магнетрона.
2. В то время когда мишень работает анодом, плотность плазмы, находящаяся перед ней, значительно снижается. Из-за этого для восстановления плотности плазмы часто необходимо подавать высокое поджигающее напряжение в начале следующего распыляющего отрицательного полупериода.
3. Износ каждой мишени неравномерен: износ плавно нарастает к одному из концов мишени (глава 7).

#### *Пакетное импульсное распыление*

Недостатки дуального распыления устраняются в пакетном импульсном распылении [24, 36, 47, 48, 83, 84, 92]. При таком распылении на каждый из двоянных магнетронов подается не единичный импульс, а пакет униполярных импульсов. Во время подачи пакета импульсов один магнетрон работает как одиночный катод, а второй служит анодом. Поверхность мишени второго магнетрона покрывается диэлектриком, но достаточно медленно, чтобы было возможно подать на первый магнетрон от 2 до 1000 импульсов без заметной изоляции мишени второго магнетрона. Затем такой же пакет импульсов подается на второй магнетрон, а первый в это время служит анодом. Таким образом, решаются обе проблемы: подавления дугообразования на катоде за счет импульсного распыления и «исчезающего анода» за счет чередования полярности пакетов импульсов.

Преимуществом данного метода по сравнению с одиночными импульсами чередующейся полярности является то, что во время паузы между униполярными импульсами плазма не успевает рассеяться и ток разряда быстро нарастает, даже без применения поджигающего напряжения. Форма импульса тока становится ближе к прямоугольной, что позволяет эффективно использовать ИП. При пакетном распылении повышенное напряжение (около одного киловольта) для поджига может потребоваться только в начале пакета (рис. 2.28). Из-за этого подложка подвергается меньшей бомбардировке заряженными частицами, и поэтому ее температура ниже, чем при распылении одиночными биполярными импульсами [83].

Отмечено [24], что при пакетном распылении снижается количество случайных дуг. Дело в том, что частота дугообразования зависит и от величины поджигающего напряжения. При пакетном импульсном распылении повышение напряжения для поджига разряда имеет место только в начале пакета. Поэтому чем длиннее пакет, тем меньше частота пробоев.

При пакетном распылении может быть несколько изменена схема ИП за счет исключения из нее схемы обработки случайных пробоев. Вместо нее при обнаружении пробоя срабатывает схема, изменяющая полярность пакета импульсов. Тогда мишень, на которой возник пробой, на время пакета импульсов противоположной полярности становится анодом. Дуга прерывается, пятно пробоя остывает, а другая мишень в это время работает катодом. Процесс нанесения пленки, таким образом, не прерывается, что значительно увеличивает стабильность реактивного процесса распыления [24, 36].

При пакетном импульсном распылении первые токовые импульсы могут существенно отличаться от последующих [42, 83, 93]. У первого токового импульса пакета без поджигающего напряжения время восстановления больше, чем у других токовых импульсов пакета [42, 83]. При низких давлениях иногда

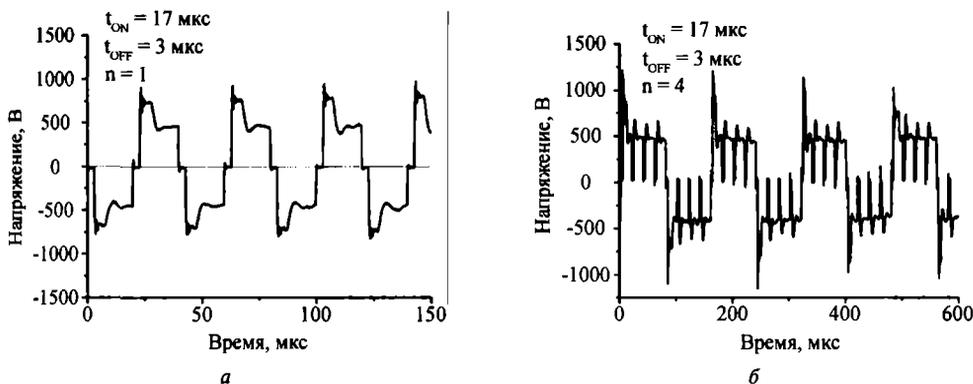
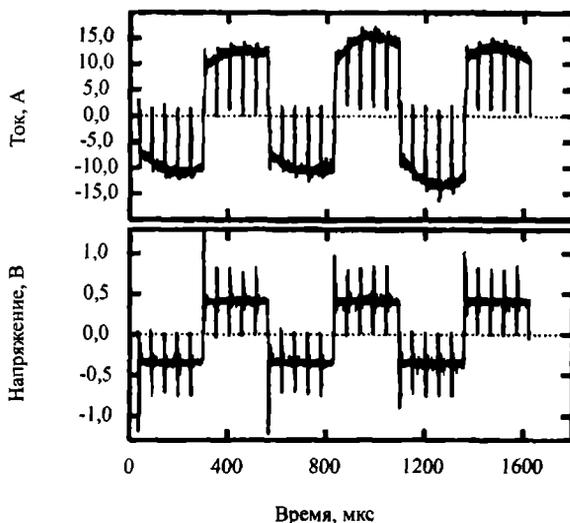


Рис. 2.28. Осциллограмма напряжения реактивного разряда при: а — питании одиночными биполярными импульсами и б — пакетами из 4 импульсов [83]



**Рис. 2.29.** Осциллограмма пакетов импульсов длительностью 50 мкс с паузами 3 мкс [93]

наблюдается даже пропуск первого токового импульса пакета. Это происходит из-за слишком большой паузы между пакетами импульсов и практически полного исчезновения плазмы у магнетрона во время такой паузы. При достаточно малой паузе (3 мкс) в импульсах, следующих после первых, не обнаруживалось различий, связанных с наличием или отсутствием поджигающего разряда (рис. 2.29) [93]. Это было связано с тем, что нарастание каждого последующего импульса тока начиналось, когда полное рассеивание плазмы за время между импульсами пакета еще не произошло.

Как уже отмечалось, при биполярном импульсном распылении в дуальных магнетронах скорость распыления снижается из-за того, что в начале рабочего отрицательного импульса, пока плазма не восстановилась, скорость распыления низка [47]. При пакетном импульсном распылении описанный эффект заметно действует только во время первых импульсов в пакете. Поэтому чем больше длина (количество импульсов в пакете) пакета импульсов, тем больше скорость нанесения пленки [47]. В то же время увеличение скорости небольшое, всего 10%, при увеличении количества импульсов в пакете с 3 до 50 шт. [47].

### 2.5.3. Мультианодное распыление

Распыление с дополнительными анодами (РДА) — альтернатива дуальному импульсному магнетронному распылению при решении проблемы «исчезающего анода». Оно конструктивно проще и не имеет недостатков, присущих дуальному магнетронному распылению. В РДА используется всего один магнетрон [то есть

Singly-Magnetron-Sputter-System (SMS)], два анода или более и среднечастотный импульсный ИП, имеющий на выходе трансформатор, вторичная обмотка которого имеет среднюю точку, соединенную с катодным узлом магнетрона, а ее выводы присоединены к анодам [6, 7, 63].

Система работает следующим образом. Каждую половину периода один из анодов имеет положительный потенциал относительно катодного узла, а другой — отрицательный. Поэтому нет препятствий для движения электронов к положительному аноду. В эту половину периода он работает коллектором электронов. Площадь анодов достаточно велика, магнитное поле около анодов отсутствует. Поэтому анодное падение потенциала пренебрежимо мало, и плазма имеет потенциал, близкий потенциалу положительного анода. Катодный узел всегда имеет отрицательный относительно плазмы потенциал, под действием которого мишень распыляется. Второй анод в это время имеет вдвое больший отрицательный потенциал, чем катод, благодаря чему он тоже распыляется и очищается от диэлектрика. Во время второго полупериода катод также распыляется, а очищается другой анод. В результате катод распыляется все время, а аноды, чередуясь, очищаются от попавшего на них диэлектрика.

Поскольку время переключения напряжения между двумя полупериодами мало, плазма не гаснет, и ее плотность не снижается. При включении каждого следующего полупериода не требуется повышенного напряжения для поджига плазмы. Однако отрезок времени переключения играет важную роль. В это время все электроды имеют почти одинаковый потенциал, равный потенциалу плазмы, а поверхность диэлектрика, покрывающего электроды, имеет положительный относительно плазмы потенциал. Он вытягивает электроны из плазмы. Заряд на поверхности диэлектрика компенсируется, и причина пробоев устраняется.

Возможные загрязнения пленки материалом анодов исключаются изготовлением анодов из того же материала, что и катод. Другой способ — расположение экранов между подложкой и анодами [6].

Преимуществом мультианодного распыления, в отличие от дуального распыления, является равномерный износ мишеней вдоль длинной оси протяженных магнетронов, так как аноды расположены симметрично относительно катодного узла (глава 7).

## Литература

- [1]. Seller J. C. Asymmetric bipolar pulse DC — an enabling technology for reactive PVD. — 39st Annual Techn. Conf. Proc., (1996), Soc. of Vac. Coaters, p. 123—127.



- [2]. Carter D. and all. Parameter optimization in pulsed DC reactive sputter deposition of aluminum oxide. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002), Soc. of Vac. Coaters, p. 570—577.
- [3]. Kirchhoff V., Kopte T. High-Power pulsed magnetron sputter technology. — 39th Annual Techn. Conf. Proc., (1996), Soc. of Vac. Coaters, p. 117—122.
- [4]. Heister U. and all. TwinMagTMП: attempts to improve an excellent sputter tool. — Thin Solid Films, 1999, v. 351, p. 27—31.
- [5]. Belkind A. and all. Biased dual magnetron sputter deposition of alumina. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002), Soc. of Vac. Coaters, p. 184—189.
- [6]. Scholl R., Belkind A. and Zhao Z. Anod problems in pulsed power reactive sputtering of dielectrics. — 42th Annual Techn. Conf. Proc., (1999), Soc. of Vac. Coaters, p. 169—175.
- [7]. Belkind A. and all. Reactive sputtering using a dual-anode magnetron system. — 44th Annual Techn. Conf. Proc., (2001), Soc. of Vac. Coaters, p. 130—135.
- [8]. Cremer R. and all. Sputter deposition of crystalline alumina coatings. — Surface and Coatings Technology 163—164 (2003) 157—163.
- [9]. Bräuer G. and all. Mid frequency sputtering with TwinMag — a survey of recent results. — Vacuum 51 (1998) 655—659.
- [10]. Schiller S., Goedicke K., Kirchhoff V. Potentials of the pulse magnetron sputter technology. — Proceedings of seventh international conference on vacuum web coatings, Miami, Florida, November 10—12, 1993. Ed. R. Bakish.
- [11]. Kelly P.J. and all. Reactive pulsed magnetron sputtering process for alumina films. — J. Vac. Sci. Technol. A, 2000, v. 18, №6, p. 2890—2896.
- [12]. Brauer G., Szczyrbowski J. and Teschner G. New approaches for reactive sputtering of dielectric materials on large scale substrates. — J. Non-Crystalline Solids, 1997, v. 218, p. 19—24.
- [13]. Kim Y.M. and all. Spatially resolved optical emission spectroscopy of pulse magnetron sputtering discharge. — Thin Solid Films 475 (2005) 91—96.
- [14]. Baroch P. and all. Reactive magnetron sputtering of TiO<sub>x</sub> films. — Surface & Coatings Technology 193 (2005) 107—111.
- [15]. Onifade A.A., Kelly P.J. The influence of deposition parameters on the structure and properties of magnetron-sputtered titania coatings. — Thin Solid Films 494 (2006) 8—12.
- [16]. Frach P., Goedicke K., Gottfried C., Bartzsch H. A versatile coating tool for reactive in-line sputtering in different pulse modes. — Surface and Coatings Technology 142—144, (2001) 628—634.
- [17]. Yao Zh.Q. and all. Fabrication and surface characterization of pulsed reactive closed-field unbalanced magnetron sputtered amorphous silicon nitride films. — Surface & Coatings Technology 200 (2006) 4144—4151.

- [18]. Belkind A., Freilich A. and Scholl R. Using pulsed direct current power for reactive sputtering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, v. 17, №4, p. 1934—1940.
- [19]. Muratore C., Moore J.J., Rees J.A. Electrostatic quadrupole plasma mass spectrometer and Langmuir probe measurements of mid-frequency pulsed DC magnetron discharges. — *Surface and Coatings Technology* 163—164 (2003) 12—18.
- [20]. Koski K., Holsa J. and Juliet P. Surface defects and arc generation in reactive magnetron sputtering of aluminium oxide thin films. — *Surface and Coatings Technology* 115 (1999) 163—171.
- [21]. Christie D.J., Walde H.V. and Ash T.J. Arc handling considerations for DC sputtering power supplies. — 48th Annual Techn. Conf. Proc., (2005), Soc. of Vac. Coaters, p. 39—43.
- [22]. Belkind A., Freilich A. and Scholl R. Electrical dynamics of pulsed plasmas. — 41st Annual Techn. Conf. Proc., (1998), Soc. of Vac. Coaters, p. 321—326.
- [23]. Astrand M., Selinder T.I., Fietzke F., Klostermann H.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated cemented carbide cutting tools. — *Surface & Coatings Technology* 188—189 (2004) 186—192.
- [24]. Nyderle R., Winkler T. and Labitzke R. Pulse Packet Switching for Reactive Magnetron Sputtering — A New Method to Control the Process. — 46th Annual Techn. Conf. Proc., (2003), Soc. of Vac. Coaters, p. 491—496.
- [25]. Kelly P.J. and all. A comparison of the characteristics of planar and cylindrical magnetrons operating in pulsed DC and AC modes. — *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 952—956.
- [26]. Arnell R. D., Kelly P.J. and J. W. Bradley. Recent developments in pulsed magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology* 188—189 (2004) 158—163.
- [27]. Bradley J.W. and all. Time-resolved Langmuir probe measurements at the substrate position in a pulsed mid-frequency DC magnetron plasma. — *Surface and Coatings Technology* 135\_ (2001) 221—228.
- [28]. Bradley J.W. and all. Space and time resolved Langmuir probe measurements in a 100 kHz pulsed rectangular magnetron system. — *Surface and Coatings Technology* 142—144 (2001) 337—341.
- [29]. Bradley J.W. and all. The distribution of ion energies at the substrate in an asymmetric bi-polar pulsed DC magnetron discharge. — *Plasma Sources Sci. Technol.* 11 (2002) 165—174.
- [30]. Swindells I., Kelly P.J. and Bradley J.W. Spatially-resolved optical emission from a bi-polar pulsed DC magnetron discharge. — *Surface & Coatings Technology* 203 (2008) 391—395.
- [31]. Swindells I., Kelly P.J. and Bradley J.W. Influence of substrate conditions on the temporal behaviour of plasma parameters in a pulsed dc magnetron discharge. — *New Journal of Physics* 8 (2006) 47 2—17.



- [32]. Belkind A., Zhu W., Lopez J. and Becker K. Time-resolved optical emission spectroscopy during pulsed dc magnetron sputter deposition of Ti and TiO<sub>2</sub> thin films. — *Plasma Sources Sci. Technol.* 15 (2006) S17—S25.
- [33]. Lee J.-W., Tien S.-K. and Kuo Y.-C. The effects of pulse frequency and substrate bias to the mechanical properties of CrN coatings deposited by pulsed DC magnetron sputtering. — *Thin Solid Films* 494 (2006) 161 — 167.
- [34]. Ohsaki E. and all. High-rate deposition of SiO<sub>2</sub> by modulated DC reactive sputtering in the transition mode without a feedback system. — *Thin Solid Films*, 1996, v. 281—282, p. 213—217.
- [35]. Musil J. and all. Pulsed dc magnetron discharge for high-rate sputtering of thin films. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, v. 19, №2, p. 420—424.
- [36]. Winkler T. Pulse Magnetron Sputtering — Development and Application Trends. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002), Soc. of Vac. Coaters, p. 315—321.
- [37]. Bradley J.W. and Backer H. Evidence for a propagating density structure in a pulsed DC magnetron discharge. — *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 616—619.
- [38]. Welzel Th. and all. Studies of the temporal behaviour of a pulsed magnetron deposition discharge. — *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 630—633.
- [39]. Welzel Th, Dunger Th. and Richter F. Reactive gas effects in pulsed magnetron sputtering: Time-resolved investigation. — *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3959—3963.
- [40]. Lopez J., Zhu W., Freilich A., Belkind A., Becker K. Time-resolved optical emission spectroscopy of pulsed DC magnetron sputtering plasmas. — *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 1769—1780.
- [41]. Belkind A., Freilich A., Lopez J., Zhao Z., Zhu W. and K Becker. Characterization of pulsed dc magnetron sputtering plasmas. — *New Journal of Physics* 7 (2005) 90 1—16.
- [42]. Kuzmichev A. and all. Investigation of a pulsed magnetron sputtering discharge with a vacuum pentode modulator power supply. — *Vacuum* 72 (2004) 59—69.
- [43]. Graham M.E. and Sproul W.D. Pulsed-DC reactive sputtering — new opportunities. — 37th Annual Techn. Conf. Proc., (1994), Soc. Of Vac. Coaters, p. 275—279.
- [44]. Musil J. and all. Role of energy in low-temperature high-rate formation of hydrophilic TiO<sub>2</sub> thin films using pulsed magnetron sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A* 25(4), 2007, p. 666—674.
- [45]. Jonsson L. B., Nyberg T., Katardjiev I., Berg S. Frequency response in pulsed DC reactive sputtering processes. — *Thin Solid Films* 365 (2000) 43—48.
- [46]. Jonsson L. B., Nyberg T. and Berg S. Dynamic simulations of pulsed reactive sputtering processes. — *J. Vac. Sci. Technol. A* 18(2) 2000, p. 503—506.

- [47]. Nyderle R. and all. Reactive Pulsed Magnetron Sputtering of SiO<sub>2</sub>-Influence of Process Parameters on Layer Properties. — 47th Annual Techn. Conf. Proc., (2004), Soc. of Vac. Coaters, p. 209—214.
- [48]. Posadowski W. M. Pulsed magnetron sputtering of reactive compounds. — Thin Solid Films, 1999, v. 343—344, p. 85—89.
- [49]. Posadowski W. M., Wiatrowski A., Dora J., Radzimski Z. J. Magnetron sputtering process control by medium-frequency power supply parameter. — Thin Solid Films 516 (2008) 4478—4482.
- [50]. Lin J. and all. Examination of the pulsing phenomena in pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS) of Cr-Al-N thin films. — Surface Coating Technology 201 (2007) 4640—4652.
- [51]. Kelly P. J. and Arnell R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. — Vacuum, 2000, v. 56, №3, p. 159—172.
- [52]. Benegra M., Lamas D. G., Fernandez de Rapp M. E., Mingolo N., Kunrath A. O., Souza R. M. Residual stresses in titanium nitride thin films deposited by direct current and pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering. — Thin Solid Films 494 (2006) 146 — 150.
- [53]. Kelly P. J. and all. Pulsed DC titanium nitride coatings for improved tribological performance and tool life. — Surface and Coatings Technology 202 (2007) 774—780.
- [54]. Henderson P. S., Kelly P. J., Arnell R. D., Backer H., Bradley J. W. Investigation into the properties of titanium based films deposited using pulsed magnetron sputtering. — Surface and Coatings Technology 174—175 (2003) 779—783.
- [55]. Backer H., Henderson P. S., Bradley J. W., Kelly P. J. Time-resolved investigation of plasma parameters during deposit ion of Ti and TiO<sub>2</sub> thin films. — Surface and Coatings Technology 174—175 (2003) 909—913.
- [56]. Bartzsch H. Energetic Substrate Bombardment in Reactive Sputtering with Flange-Mounted Magnetrons in Different Pulse Modes. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002), Soc. of Vac. Coaters, p. 196—201.
- [57]. Barshilia H. C. and Rajam K. S. Reactive sputtering of hard nitride coatings using asymmetric-bipolar pulsed DC generator. — Surface & Coatings Technology 201 (2006) 1827—1835.
- [58]. Anderson L., Rettich T. and Wiedemuth P. Process Control Requirements for Uniform Large Area Coatings. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002), Soc. of Vac. Coaters, p. 148—152.
- [59]. Rettich T. and Anderson L. Arc management in DC and MF generators for large area coating systems. — 47th Annual Techn. Conf. Proc., (2004), Soc. of Vac. Coaters, p. 237—240.
- [60]. Scholl R. A. Reactive PV deposition of insulators. — 39th Annual Techn. Conf. Proc., (1996), Soc. of Vac. Coaters, p. 31—34.

- [61]. Christie D.J. and Seymour E. A. Power system requirements for enhanced mid-frequency process stability. — 46th Annual Techn. Conf. Proc., (2003), Soc. of Vac. Coaters, p. 257—262.
- [62]. Milde F. and all. Experience with high power DC supplies with fast arc suppression in large area coating. — 44th Annual Techn. Conf. Proc., (2001), Soc. of Vac. Coaters, p. 375—381.
- [63]. Scholl R. Anode problems in pulsed power reactive sputtering of dielectrics. — 42th Annual Techn. Conf. Proc., (1999), Soc. Of Vac. Coaters, p. 169—175.
- [64]. Hill R. J. Reactive sputtering and the use of anodes for optical coatings. — *J. Non-Crystalline Solids*, 218 (1997) 54—57.
- [65]. Shidoji E, Nakano N. and Makabe T. Numerical simulation of the discharge in d.c. magnetron sputtering. — *Thin Solid Films* 351 (1999) 37—41.
- [66]. Glocker D.A. An estimate of the potentials developed on coated anodes during pulsed DC reactive sputtering. — 42th Annual Techn. Conf. Proc., (1999), Soc. Of Vac. Coaters, p. 87—90.
- [67]. Sproul W.D. and all. High rate reactive sputtering in an opposed cathode closed-field unbalanced magnetron sputtering system. — *Surface and Coatings Technology*, 1990, v. 43/44, p. 270—278.
- [68]. Dickey E. R., Bjornard E.J. and Hoffman J.J. Anode structures for magnetron sputtering apparatus. — United States Patent, #5106474, 21.04.1992.
- [69]. Astrand M., Selinder T.I., Sjostrand M. E. Deposition of  $Ti_{1-x}Al_xN$  using bipolar pulsed dual magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 625—629.
- [70]. Xiang Y. and all. Investigation on preparation and properties of thick DLC film in medium-frequency dual-magnetron sputtering. — *Vacuum* 80 (2005) 324—331.
- [71]. Scherer M. and all. Reactive alternating current magnetron sputtering of dielectric layers. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1992, v. 10, №4, part 2, p. 1772—1776.
- [72]. Heister U. and all. Recent developments on optical coatings sputtered by dual magnetron using a process regulation system. — 42th Annual Techn. Conf. Proc., (1999), Soc. of Vac. Coaters, p. 34—38.
- [73]. Heister U. and all. TwinMag II: Improving an advanced sputtering tool. — *Vacuum* 59 (2000) 424—430.
- [74]. Barshilia H.C., Deepthi B. and Rajam K.S. Growth and characterization of aluminum nitride coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering. — *Thin Solid Films* 516 (2008) 4168—4174.
- [75]. Greene P., Nadel S., and Ceelen P. Flexibility and Productivity Improvements in a New Coating System Design. — 48th Annual Techn. Conf. Proc., (2005), Soc. of Vac. Coaters, p. 260—264.

- [76]. Laird R. E. and Wolfe J. D. The evolution of durable, silver-based, low emissivity films deposited by D. C. magnetron sputtering ( $\text{ZnO}$  to  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). — 37th Annual Techn. Conf. Proc., (1994), Soc. of Vac. Coaters, p. 428—431.
- [77]. Cheng Y. H. and all. Influence of  $\text{O}_2$  flow rate on the structural properties of  $\text{MgO}$  films deposited by dual magnetron sputtering. — Surface and Coatings Technology 177—178 (2004) 784—788.
- [78]. Lin J. and all. Effect of asynchronous pulsing parameters on the structure and properties of  $\text{CrAlN}$  films deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS). — Surface & Coatings Technology 202 (2008) 1418—1436.
- [79]. Ronde S. L. and all. Effects of an unbalanced magnetron in a unique dual-cathode, high rate reactive sputtering system. — Thin Solid Films, 1990, v. 193/194, p. 117—126.
- [80]. Ronde S. L., Sproul W. D. and Ronde J. R. Correlations of plasma properties and magnetic field characteristics to  $\text{TiN}$  film properties formed using a dual unbalanced magnetron system. — J. Vac. Sci. Technol. A, 1991, v. 9, №3, p. 1178—1183.
- [81]. Musil J. and all. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. — Thin Solid Films 475 (2005) 208—218.
- [82]. Felmetsger V., Laptev P. Dual cathode DC-RF and MF-RF coupled S-Guns for reactive sputtering. — Vacuum 74 (2004) 403—408.
- [83]. Frach P. and all. High rate deposition of insulating  $\text{TiO}_2$  and conducting ITO films for optical and display applications. — Thin Solid Films 445 (2003) 251—258.
- [84]. Frach P. and all. Deposition of photocatalytic  $\text{TiO}_2$  layers by pulse magnetron sputtering and by plasma-activated evaporation. — Vacuum, 2006, v. 80, p. 679—683.
- [85]. Bartzsch H., Glob D., Bocher B., Frach P., Goedicke K. Properties of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films for electrical insulation applications deposited by reactive pulse magnetron sputtering. — Surface and Coatings Technology 174—175 (2003) 774—778.
- [86]. Сайт фирмы «Teer Coatings Ltd.»: <http://www.teercoatings.co.uk>.
- [87]. Barshilia H. C., Yogesh K., Rajam K. S. Deposition of  $\text{TiAlN}$  coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering. — Vacuum 83 (2009) 427—434.
- [88]. Walls J. M. and all. Closed field magnetron sputtering: a new strategy for multilayer optical coatings. — 46th Annual Techn. Conf. Proc., (2003), Soc. of Vac. Coaters, p. 387—392.
- [89]. Kyung H. Nam, Jeon G. Han. Microstructure and optical properties of  $\text{MgO}$  films synthesized by closed-field unbalanced magnetron sputtering with additional electron emission. — Surface and Coatings Technology 171 (2003) 51—58.

- [90]. O'Brien J, Kelly P.J. Characterisation studies of the pulsed dual cathode magnetron sputtering process for oxide films. — *Surface and Coatings Technology* 142—144 (2001) 621—627.
- [91]. Hyun S. Myung. Structures and mechanical properties of diamond like carbon films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering. — *Thin Solid Films* 475 (2005) 303—307.
- [92]. Кузьмичёв А. И. Магнетронные распылительные системы. Кн.1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. Киев, «Аверс», 2008. 244 с.
- [93]. Gnehr W.-M., Hartung U. and Kopte T. Pulsed Plasmas for Reactive Deposition of ITO Layers. — 48th Annual Techn. Conf. Proc., (2005), Soc. of Vac. Coaters, p. 312—316.

## ГЛАВА 3

# ПРОЦЕССЫ В ПЛАЗМЕ У ПОВЕРХНОСТИ РАСТУЩЕЙ ПЛЕНКИ

### 3.1. Поток частиц на подложку из плазмы разряда

Молекулы инертного, реактивного и остаточных газов поступают на поверхность подложки из объема камеры независимо от наличия разряда. После включения разряда поток частиц становится значительно разнообразней из-за образования в плазме разряда различных ионов и радикалов. Частицами, образующими поток на подложку из плазмы разряда, являются ионы аргона, реактивного газа и распыляемого вещества, нейтральные атомы распыляемого вещества и энергичные частицы газов, отраженные от поверхности мишени. Кроме того, необходимо еще учитывать поток отрицательных ионов и электронов.

#### *Нейтральные атомы аргона в объеме разряда*

В подавляющем большинстве случаев реактивного разряда основным газом в рабочей камере является рабочий неактивный газ (аргон). Присутствуя в объеме разряда в виде нейтральных атомов, он может оказывать три воздействия на процесс нанесения пленки:

- поступать к поверхности пленки и включаться в растущую пленку, образуя ее загрязнение,
- нарушать угловое и пространственное распределение распыленного материала (см. главу 6) за счет соударений с частицами распыленного вещества,
- одновременно за счет неупругих соударений уменьшать энергию распыленных частиц, долетающих до подложки. Влияние этого процесса будет более подробно рассмотрено далее.

#### *Нейтральные атомы аргона, отраженные от мишени*

Ускоренные ионы аргона, бомбардирующие мишень, могут терять свой заряд и отражаться при ударе по мишени, долетая затем до растущей пленки со значительной энергией. Вклад энергии отраженных нейтральных атомов аргона

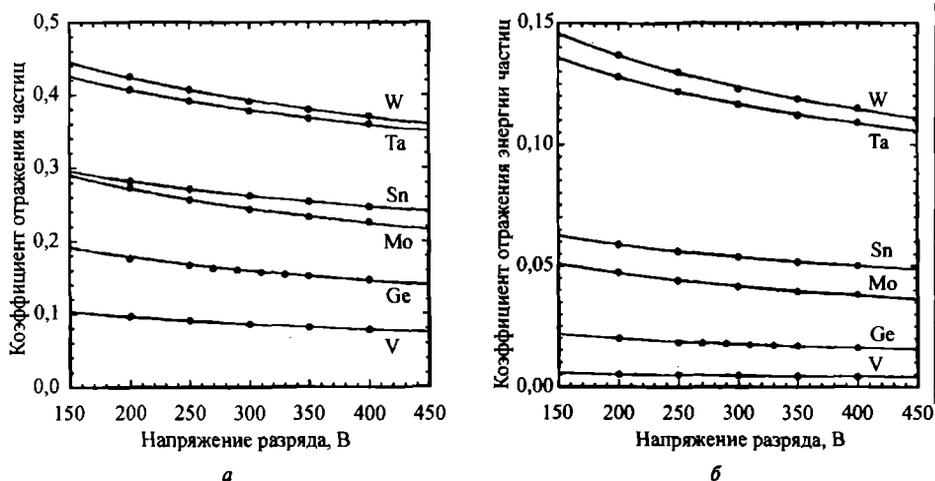


Рис. 3.1. Коэффициенты отражения частиц (а) и их энергии (б) для нейтральных частиц аргона как функция напряжения магнетронного разряда при различных металлических мишенях [1]

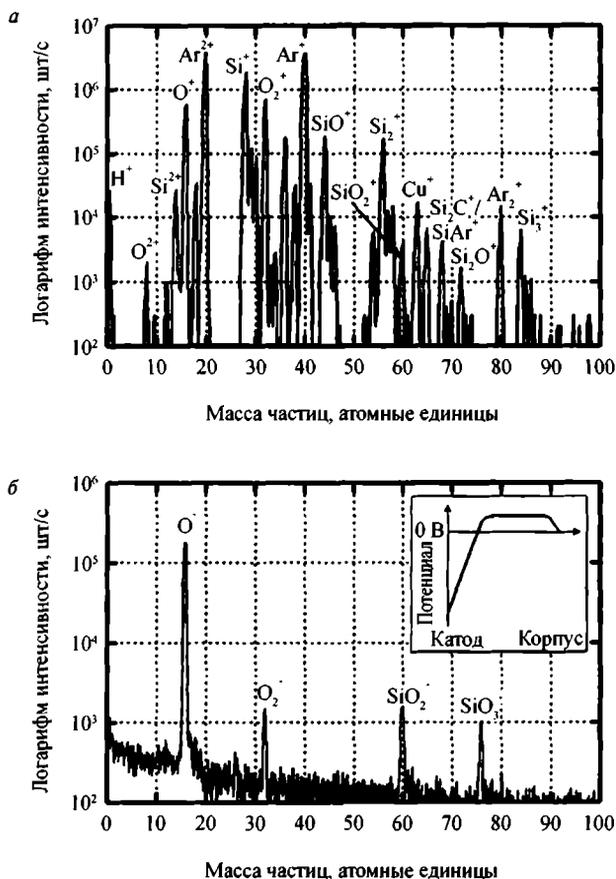
(нейтралей) в общий поток энергии к растущей пленке становится особенно заметным для тяжелых элементов. Для них в работе [1] были рассчитаны коэффициенты отражения потока атомов аргона и их энергии при различных напряжениях разряда (рис. 3.1). Было выяснено, что уменьшение коэффициентов отражения с увеличением напряжения разряда — явная тенденция при распылении инертными газами [1]. Это следует из того факта, что вероятность отражения уменьшается с увеличением глубины проникновения бомбардирующих мишень атомов аргона, которая растет при увеличении их энергии. Кроме того, когда мишень изготовлена из легких элементов, глубина проникновения аргона в мишень возрастает. По этим причинам вклад энергии отраженных нейтральных атомов аргона при распылении легких элементов, таких как алюминий, незначителен.

#### *Нейтральные атомы распыляемого вещества*

При ионном распылении основная масса распыленных частиц мишени представляет собой нейтральные атомы или молекулы. Из-за низких рабочих давлений в магнетронном разряде длина свободного пробега распыленных частиц обычно превышает расстояние до подложки. Поэтому значительная доля их количества и их кинетическая энергия будут доставляться без потерь в растущую пленку.

#### *Положительно заряженные ионы*

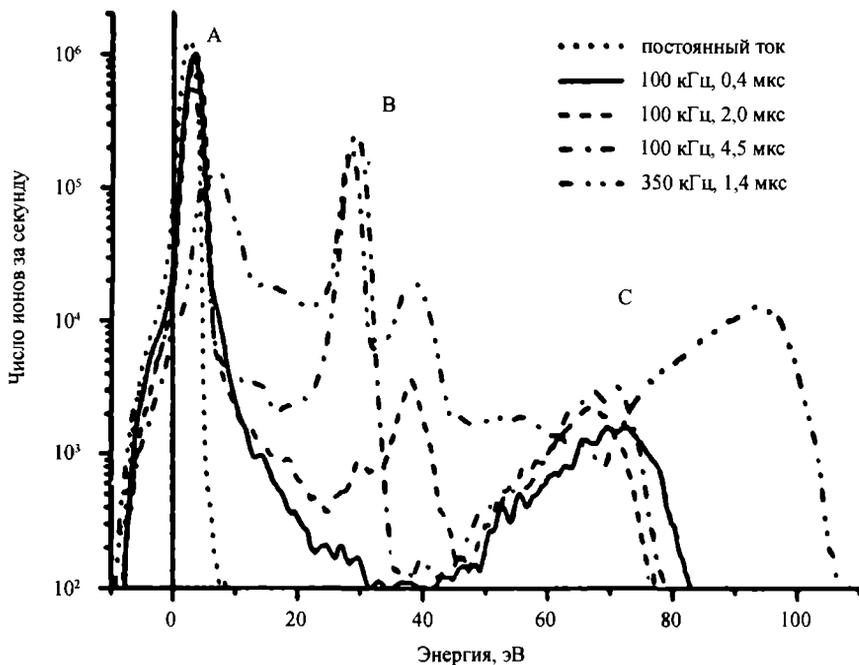
В работе [2] исследовали распределение ионов по их энергиям при магнетронном распылении кремния в смеси аргона и кислорода на постоянном токе. Для этого использовали квадрупольный масспектрометр с дифференциальной откачкой,



**Рис. 3.2.** Распределение ионов по их массам во время магнетронного распыления кремния в смеси аргона и кислорода: *а* — положительно заряженных и *б* — отрицательно заряженных [2]. Вставка на рис. 3.2, *б* показывает распределение потенциала вдоль оси разряда

установленный по оси разряда за заземленным анодом. Полученные результаты представлены на рис. 3.2, где показаны спектры положительно и отрицательно заряженных ионов. Спектр положительно заряженных ионов сравнительно плотно заполнен. Основные положительные ионы — это ионы частиц газов и их изотопов, ионы кремния, его кластеров и его соединений с кислородом. Все положительные ионы образуются уже в объеме плазмы, иначе они в темном катодном пространстве ускорились бы обратно к мишени. Частицы, содержащие кремний, распыляются с поверхности мишени. Обнаруженные в спектре ионы меди образуются при распылении основания, на котором установлена кремниевая мишень, и присутствуют в спектре как примесь.

Энергетический спектр положительно заряженных ионов при питании магнетронов **СЧ импульсами** исследовался многими авторами для случаев одиночного [3–5] и дуальных магнетронов [6, 7]. В обоих этих случаях спектр распре-



**Рис. 3.3.** Спектр энергий ионов аргона при частоте импульсов 100 кГц и длительности реверсного импульса 0,4, 2,0 и 4,5 мкс и частоте 350 кГц с длительностью реверсного импульса 1,4 [4]

ления ионов по энергиям при импульсном распылении имеет одинаковый вид, который значительно отличается от спектра, полученного при распылении на постоянном токе [2]. Спектр положительно заряженных ионов при импульсном распылении содержит три части: низкоэнергетический пик (менее 15 эВ), среднеэнергетический пик (20—60 эВ) и высокоэнергетический шлейф (70—150 эВ) (рис. 3.3 и 3.4).

Ионы, соответствующие различным частям спектра, обнаруживаются в различные моменты времени. Из графика на рис. 3.3, 3.4 и 3.6 можно увидеть, что эпюра потенциала мишени содержит три области: область А — рабочий отрицательный импульс, область С — пик напряжения в начале реверсного импульса и область В — реверсный импульс. Объяснить сложную форму спектра можно, предположив, что ионы выходят из плазмы с энергией, зависящей от потенциала плазмы. Потенциал плазмы во время положительного импульса на мишени, в свою очередь, следует за потенциалом мишени и выше его на несколько вольт. Установлено, что при изменении потенциала мишени потенциал плазмы меняется во всем объеме плазмы за время не более 1 мкс [3].

Низкоэнергетический пик соответствует по времени отрицательному импульсу, когда плазма поддерживается ИП и ее потенциал примерно на несколько вольт выше потенциала заземленных стенок камеры. Среднеэнергетический

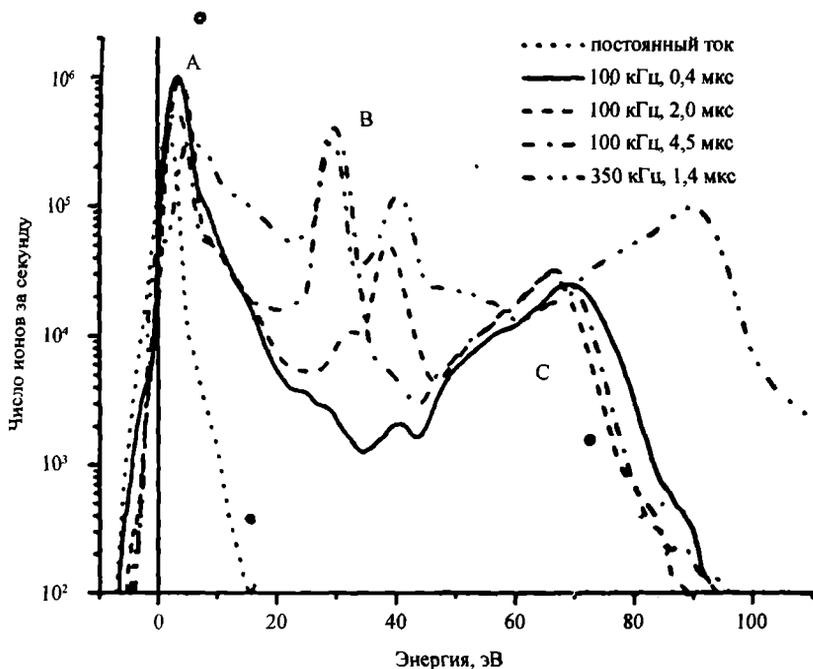


Рис. 3.4. Спектр энергий ионов титана при: частоте импульсов 100 кГц и длительности реверсного импульса 0,4, 2,0 и 4,5 мкс и частоте 350 кГц с длительностью реверсного импульса 1,4 [4]

пик возникает, когда положительный импульс на катоде поднимает потенциал плазмы примерно до 50 В, то есть во время положительного импульса. Высокоэнергетический шлейф связан с коротким выбросом напряжения большой амплитуды в начале положительного импульса. Действительно, в рассматриваемых случаях [3, 4] типичная эпюра потенциала катода содержит короткий выброс большой амплитуды в начале положительного импульса (рис. 3.5). Замечено, что высокоэнергетический шлейф зависит от массы ионов: более тяжелые ионы приобретают меньшую энергию [3], в то время как низкоэнергетический пик от массы ионов не зависит [3].

Энергетические спектры положительных ионов из импульсного разряда в одиночном магнетроне подробно исследованы в работе [4]. Использовались импульсы с частотами от 100 до 350 кГц с длительностью реверсного импульса 0,4, 2,0 и 4,5 мкс. Амплитуда напряжения различных фаз импульса и соответствующие им потенциалы подложки представлены в табл. 3.1. Там же проведено сравнение этих спектров со спектрами, полученными при распылении на постоянном токе (рис. 3.3 и 3.4 и табл. 3.2).

Из сравнения рис. 3.3 и 3.4 следует, что спектры ионов различных элементов (аргона и титана) очень схожи. В спектре энергий ионов  $Ag^+$  из одиночного магнетрона видно, что спектр распространяется до энергии более 100 эВ. Анализ

**Таблица 3.1.** Амплитуда напряжения различных фаз импульса  $V_A$ ,  $V_B$  и  $V_C$  и соответствующие им потенциалы подложки  $V_{fA}$ ,  $V_{fB}$  и  $V_{fC}$  [4]

Частота импульсов, кГц	Длительность реверсного импульса, мкс	$V_A$	$V_B$	$V_C$	$V_{fA}$	$V_{fB}$	$V_{fC}$
Пост. ток	-	-258	-	-	-14,4	-	-
	0,4	-320	-	140	-14,5	-	-14,5
100	2	-330	22	133	-14,5	21	14
	4,5	-365	17	140	-14,5	18	7,5
350	1,4	-420	11	159	-12,5	13,5	-12,5

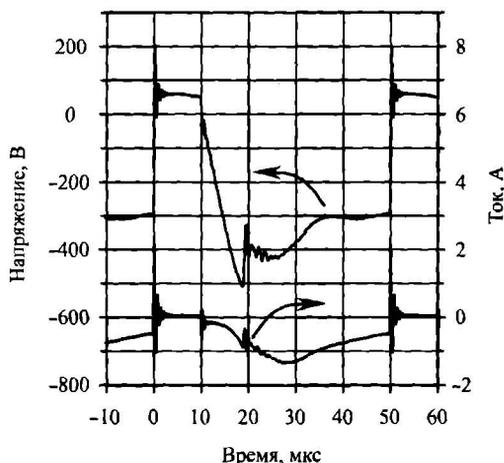
распределения ионов по времени подтверждает [3, 4, 8], что эти высокоэнергичные ионы появляются только в начале реверсного импульса, когда имеет место пик положительного напряжения. Ионы со средней энергией появляются только во время установившейся части положительного импульса. Ионы с низкой энергией образуются во время отрицательного импульса.

Установлено, что суммарная мощность, поступающая на подложку, растет с ростом частоты импульсов и на 50% выше, чем при распылении на постоянном токе [4]. Из табл. 3.2 следует, что вклад высокоэнергичных ионов сравнительно невелик (несколько процентов), так как время существования их потока чрезвычайно мало. Однако при очень высоких частотах (350 кГц) их доля в мощности, поступающей на подложку, вырастает до 28% [4].

Усредненный по времени спектр распределения положительно заряженных ионов систематически был исследован в работе [3] для **одиночного планарного магнетрона с круглой мишенью при импульсном распылении в аргоне и в смеси аргона и кислорода**. Типичная эпюра импульса напряжения на катоде содержала высокие пики напряжения в начале реверсного импульса, сам реверсный импульс и рабочий отрицательный импульс (рис. 3.5). Было показано, что уве-

**Таблица 3.2.** Энергии ионов  $E_1$  и  $E_2$ , разделяющие спектр ионов на потоки, соответствующие трем фазам импульса, и процентное содержание потоков ионов с энергиями в диапазонах: 0- $E_1$ ,  $E_1$ - $E_2$  и выше  $E_2$  в общем потоке ионов [4]

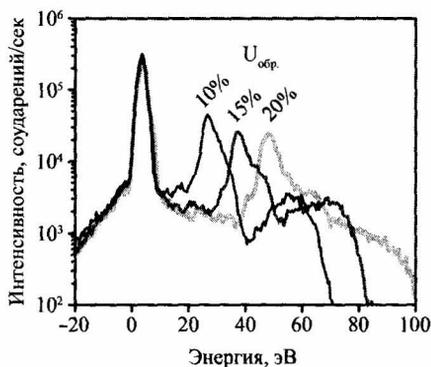
Частота импульсов, кГц	Длительность реверсного импульса, мкс	$E_1$ , эВ	$E_2$ , эВ	$\Gamma_A/\Gamma_{total}$ , %	$\Gamma_B/\Gamma_{total}$ , %	$\Gamma_C/\Gamma_{total}$ , %
Пост. ток	-	20	-	100,0	0,0	0,0
	0,4	40	40	95,2	0,0	4,8
100	2	25	48	92,9	2,7	4,4
	4,5	18	42	35,8	59,7	4,6
350	1,4	20	55	28,7	47,3	24,0



**Рис. 3.5.** Эпюры напряжения и тока разряда в смеси аргона и кислорода для импульсов длительностью 10 мкс, составляющих 20% от отрицательного [3]. Частота импульсов 20 кГц, мощность 300 Вт, давление аргона 0,53 Па

личение амплитуды положительного импульса расширяет диапазон энергий ионов (рис. 3.6).

В работе [3] был исследован и реактивный разряд. Полученная интенсивность потоков различных ионов в зависимости от потока кислорода приведена на рис. 3.7. Гистерезис ясно виден на этих зависимостях. Интенсивность потока ионов  $TiO^+$  круто растет с ростом потока кислорода, пока степень покрытия мишени строго зависит от потока кислорода к мишени. Когда же мишень полностью покрыта окислом, интенсивность ионов  $TiO^+$  становится более или менее постоянной, поскольку поток распыленных молекул  $TiO$  меняется медленно из-за малых изменений потенциала катода, то есть энергии ионов у катода, или

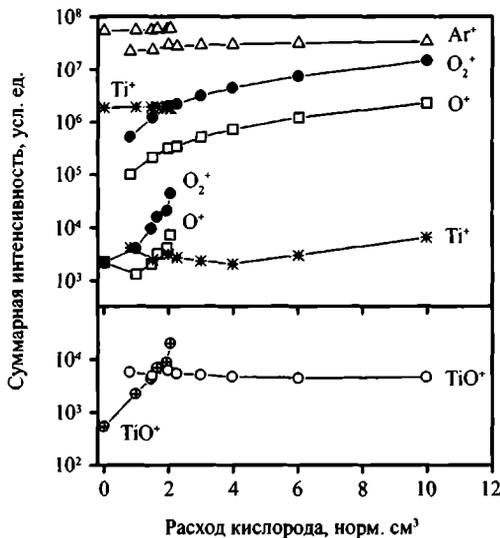


**Рис. 3.6.** Распределение ионов аргона по энергиям для положительных импульсов длительностью 5 мкс, составляющих 10%, 15% и 20% от амплитуды отрицательного импульса [3]. Частота импульсов 50 кГц, мощность 300 Вт, давление аргона 0,53 Па

из-за изменений состава потока ионов. Значительного количества ионов  $TiO^+$  не было обнаружено.

То, что при распылении из одиночного магнетрона высокоэнергичные ионы образуются только в начале положительных импульсов, подтверждается тем, что они наблюдались только при распылении биполярными импульсами и отсутствовали при распылении униполярными импульсами [9]. Если при распылении униполярными импульсами максимум распределения их энергии приходился на 12 эВ и самые энергичные имели энергию не более 17 эВ, то при импульсном биполярном распылении в тех же условиях появляются максимумы распределения энергии в диапазоне 45–75 эВ ( $\tau_+ = 6$  мкс) и 112–140 эВ ( $\tau_+ = 1$  мкс) [9]. То есть при биполярном распылении значительно растет энергия поступающих на подложку ионов. Повышение энергии ионов связано с увеличением потенциала плазмы, следующим за увеличением потенциала мишени во время положительного импульса, особенно в его начале.

Повышенную бомбардировку подложки ионами при импульсном СЧ распылении титановых мишеней из дуальных магнетронов подтвердили в работе [10]. Оказалось, что спектр ионов, поступающих на подложку при распылении из дуальных магнетронов, аналогичен спектру при биполярном распылении из одиночного магнетрона. По сравнению с распылением из тех же магнетронов на постоянном токе получена плотность ионного тока на подложке в 10 раз выше. Распределение ионов по энергиям показывает максимум при 50 эВ и высокоэ-



**Рис. 3.7.** Интенсивность различных ионов в зависимости от потока кислорода [3]. Мощность разряда 300 Вт, частота импульсов 20 кГц, длительность положительных импульсов 10 мкс и их амплитуда 20% от амплитуды отрицательного импульса, давление аргона 0,53 Па

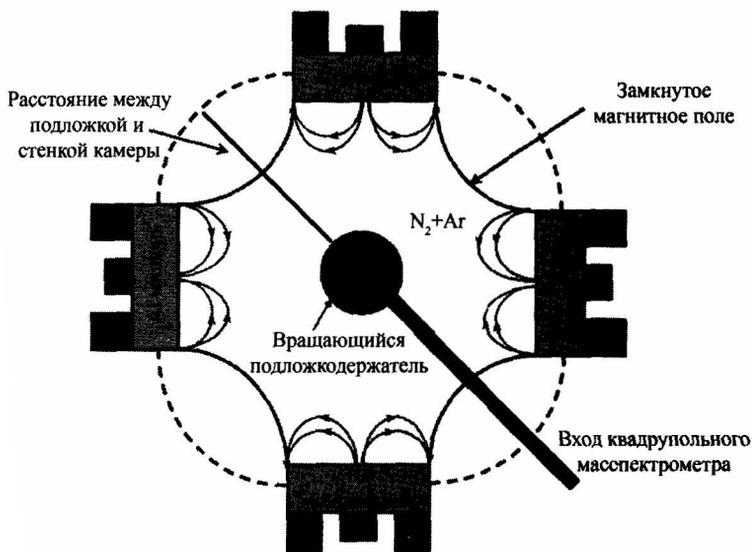


Рис. 3.8. Схема рабочей камеры с разбалансированными магнетронами с замкнутыми магнитными полями [6]

нергичный хвост до 200 эВ. В тех же условиях при распылении на постоянном токе максимум распределения энергии ионов приходится на 5 эВ.

Условия осаждения и параметры импульсов сильно влияют на энергию положительно заряженных ионов и их поток на подложку [6, 7]. Авторы исследовали процесс реактивного сораспыления двух мишеней из хрома и алюминия с целью получить пленки тройной системы Cr-Al-N. Покртия получали в установке с цилиндрической рабочей камерой, в которой были установлены четыре разбалансированных магнетрона, образующие замкнутые магнитные поля. Мишени были установлены в два соседних магнетрона (рис. 3.8).

Наблюдаемый спектр положительно заряженных ионов в работе [6] при распылении из дуальных магнетронов с различными мишенями аналогичен спектру, полученному в работе [10]. Как видно из рис. 3.9, дуальное распыление характеризуется как большим потоком ионов на подложку, так и их большей энергией (в диапазоне 120—170 эВ) по сравнению с распылением из одиночного магнетрона [6]. Даже максимум распределения низкоэнергичных ионов сдвинут с 10 эВ до 30—40 эВ. Для других ионов ( $^{36}\text{Ar}^+$ ,  $^{27}\text{Al}^+$  и  $^{52}\text{Cr}^+$ ) картина аналогичная, не зависящая от частоты импульсов и коэффициента нагрузки [6].

Наличие коротких выбросов напряжения в начале положительного импульса увеличивало величину потока и энергии ионов. Увеличение рабочего давления и потока азота в камеру приводило к уменьшению диапазона энергий ионов в плазме. Когда расстояние от подложки до магнетронов было увеличено с 127 до 203 мм, поток ионов значительно возрос. Таким образом, авторы по-

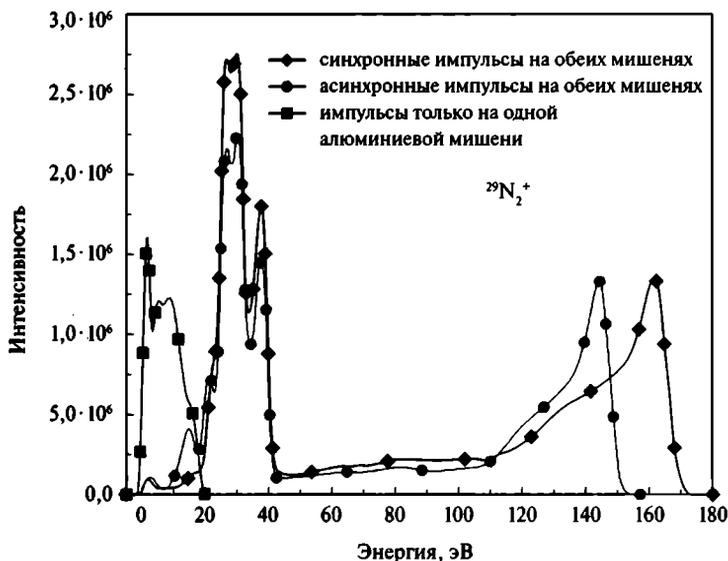


Рис. 3.9. Распределение ионов  $^{29}\text{N}_2^+$  (число ионов в секунду) по энергиям при импульсном распылении с частотой 350 кГц одной алюминиевой мишени и дуальном синхронном и асинхронном импульсном распылении [6]

казали [6], что все параметры плазмы должны строго контролироваться, чтобы получить высокую воспроизводимость состава, свойств и структуры пленок.

Продолжая свои исследования [7], авторы работы [6] на том же оборудовании исследовали влияние режимов импульсного несинхронного распыления на энергию ионов и величину их потока на подложку, а затем и на изменение структуры и свойств получаемых пленок  $\text{Cr-Al-N}$  (см. главу 4). Несинхронное распыление, в отличие от синхронного, осуществляли, используя два независимых импульсных ИП, подключенных к разным магнетронам. Оба ИП выдавали импульсы одинаковой частоты 100 или 350 кГц и с заданными различными длительностями положительного импульса. Режим ИП обозначался дробью, у которой в числителе — частота импульсов в килогерцах и в знаменателе — длительность положительного импульса в микросекундах.

Выброс положительного напряжения в начале реверсного положительного импульса наблюдался авторами всегда при синхронном распылении [6, 7]. А при несинхронном распылении выброс наблюдался в режимах (100/5,0, 350/0,4, 350/1,0 и 350/1,4) и не наблюдался только в некоторых режимах 100/1,0 и 100/2,5. В режимах, в которых наблюдался выброс, в энергетическом спектре ионов, бомбардирующих подложку, наблюдался высокоэнергетический хвост. Авторы отмечают, что существенно больший поток высокоэнергичных (более 50 эВ) ионов (в области «С») имел место при частоте импульсов 350 кГц, чем при 100 кГц. Это связано с большим выбросом положительного напряжения при более высокой частоте импульсов.

В средней части энергетического спектра (10—50 эВ) величина потока ионов существенно зависит от длительности реверсного импульса и растет вместе с ней. Это происходит из-за того, что больше ионов приобретают такую энергию во время действия положительного импульса. Наибольший поток ионов в этом диапазоне энергий достигается при коэффициенте нагрузки 50%, когда обе мишени работали в режимах 100/5,0 или 350/1,4. Когда коэффициент нагрузки увеличивали, поток ионов в этой части энергетического спектра соответственно уменьшался.

Авторы [7] показали, что увеличение ионной бомбардировки сначала улучшает структуру и свойства пленок  $\text{Cr-Al-N}$ , а затем чрезмерная ионная бомбардировка создает дефекты в пленках и ухудшает их свойства. Поэтому из своих исследований авторы [7] сделали три основных вывода:

- 1) напряжение разряда должно быть выбрано в соответствии с величиной доли асимметричного импульса, чтобы сохранить амплитуду реверсного положительного импульса в диапазоне 20—80 В,
- 2) предпочтительно использовать длительность реверсного положительного импульса в диапазоне 2—5 мс при относительно низких частотах импульсов, чтобы достичь подходящей энергии ионов и увеличить их поток в области средних энергий,
- 3) когда обеспечена относительно высокая энергия ионов, рекомендуется использовать относительно низкое напряжение смещения (–50 В и менее), чтобы избежать чрезмерной ионной бомбардировки.

Авторы работ [6, 7] в своей следующей работе [5] на том же оборудовании сравнивали свойства пленок  $\text{CrN}_x$ , полученных при импульсном биполярном распылении и при распылении на постоянном токе из одиночного магнетрона. Импульсное распыление проводили при частоте импульсов 100 кГц, коэффициенте нагрузки 50% и амплитуде положительного импульса равной 10% от амплитуды отрицательного. Было выяснено [5], что эффективность включения азота в пленку была выше при распылении на постоянном токе, чем при импульсном распылении. Поэтому при импульсном распылении требовалось более высокое парциальное давление азота для получения того же состава пленок, что и при распылении на постоянном токе. Кроме того, при импульсном распылении обнаружили, как и ожидалось, большой поток ионов, бомбардирующих подложку, с диапазоном энергий 10—30 эВ. В тех же условиях при распылении на постоянном токе поток ионов значительно ниже и их энергия не превышала 10 эВ. В результате этой бомбардировки пленки, полученные при импульсном распылении, образуют значительно более плотную колончатую структуру, имеют более высокие твердость и износостойкость и более низкий коэффициент трения.

Во время рабочего отрицательного импульса ток положительно заряженных ионов на подложку достигал максимума только через 10 мкс [11]. Причина такой

задержки — диффузионное распространение плазмы от области, близкой к мишени, к подложке. Чем больше ток разряда, тем больший ток ионов доходит до подложки и тем сильнее его активирующее действие на растущую пленку.

#### *Отрицательно заряженные ионы*

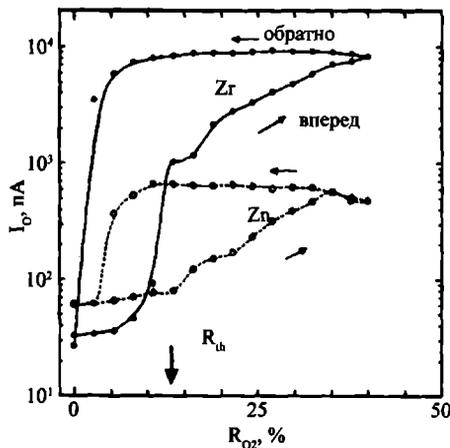
Если при реактивном распылении используются электроотрицательные газы, такие как кислород, то наблюдается образование отрицательно заряженных ионов [2, 12—15]. В противоположность положительным ионам спектр отрицательно заряженных ионов имеет значительно более простой вид (рис. 3.2). В нем содержатся только ионы, содержащие атомы кислорода:  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $SiO_2^-$  и  $SiO_3^-$ .

Энергии положительно заряженных и отрицательно заряженных ионов тоже значительно различаются [2]. В противоположность положительным ионам отрицательные ионы ускоряются катодным потенциалом и набирают несколько сотен электрон-вольт. Сравнивая потоки положительно заряженных и отрицательно заряженных ионов, можно отметить, что поток положительно заряженных ионов превышает поток отрицательно заряженных на один-два порядка, в зависимости от условий процесса. Однако отрицательные ионы, благодаря своей высокой энергии, способны производить дефекты в пленке и пераспыление атомов с поверхности растущей пленки.

Количество энергичных отрицательно заряженных ионов растет с ростом парциального давления кислорода в камере, причем не прямо пропорционально, а гораздо сильнее [2]. Это связано с образованием окисла на поверхности подложки. Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода приводит к полному покрытию поверхности мишени слоем окисла, что сопровождается изменением условий процесса: напряжения разряда, потоков ионов и их энергий. Поэтому наблюдаемое распределение по энергиям отрицательно заряженных ионов может служить источником информации об условиях на поверхности мишени.

Экспериментально влияние состава газовой среды на поток энергичных ионов кислорода на подложку при реактивном распылении исследовали в работах [13, 15]. В этих работах сравнивали реактивный разряд в смеси аргона и кислорода при распылении цинковой и циркониевой мишеней [13] и циркониевой и титановой мишеней [15]. Распыление вели в режиме стабилизированного тока величиной 0,08 А [144] и 0,15 А [15]. Для измерения интенсивности потока отрицательно заряженных ионов от магнетрона авторы работ [13, 15] применили анализатор потока отрицательно заряженных ионов. Одновременно использовали оптический спектрометр, с помощью которого следили за эмиссией атомов цинка на излучении с длиной волны 641 нм или циркония на излучении с длиной волны 462 нм [13].

На рис. 3.10 показаны результаты для циркониевой мишени и для сравнения — для цинковой. Величина ионного тока быстро нарастает с ростом доли



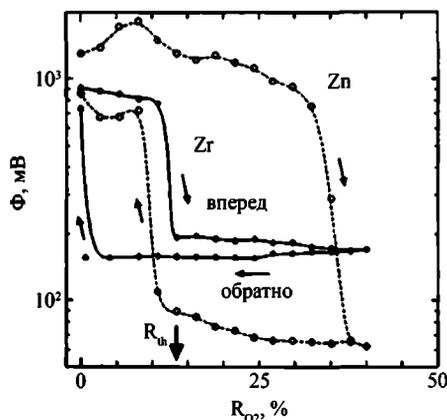
**Рис. 3.10.** Ионный ток энергичных ионов кислорода в зависимости от доли парциального давления кислорода в смеси газов при распылении циркониевой мишени — сплошные линии и при распылении цинковой мишени — пунктирные линии [13]

кислорода примерно до 13% при распылении циркония и до 35% при распылении цинка. Эту величину авторы назвали критической величиной и обозначили как  $R_c$ . Величина  $R_c$  для циркония (13%) мала по сравнению с такой же величиной для цинка (35%). При дальнейшем увеличении доли кислорода выше критической ионный ток быстро растет и достигает насыщения при доле кислорода выше  $R_c$ . Величина ионного тока при распылении циркониевой мишени при большом напуске кислорода много выше (примерно в 10—12 раз), чем при распылении цинковой мишени (рис. 3.10). Это говорит, по мнению авторов, о том, что толщина слоя окисла на циркониевой мишени больше, чем на цинковой.

При обратном движении (уменьшении доли кислорода) изменения величины ионного тока сдвигаются в сторону меньших долей кислорода. При малых долях кислорода (примерно 10%) величина ионного тока резко падает.

Нарис. 3.11 показаны интенсивности оптической эмиссии как функции доли парциального давления кислорода при распылении циркониевой и цинковой мишени. Для цинковой мишени интенсивность оптической эмиссии увеличивается при доле кислорода примерно 7%, но затем уменьшается при дальнейшем увеличении до 35%, где уже резко падает и далее не меняется. При обратном ходе интенсивность оптической эмиссии цинка низка пока доля кислорода более 10%. А при доле менее 10% она быстро нарастает. Это показывает, что большая часть поверхности мишени цинка покрыта окислом при  $R > 10\%$  и большая часть поверхности мишени цинка свободна от окисла при  $R < 10\%$ .

Интенсивность оптической эмиссии циркония при росте доли кислорода быстро падает при подходе к  $R = 13\%$  — критической величине  $R_c$ . Это гово-



**Рис. 3.11.** Функции распределения ионов кислорода (число ионов в секунду) по энергиям для различных металлов и при различных парциальных давлениях кислорода, предварительно установленных до включения разряда [16]

рит о том, что одни и те же процессы меняют как интенсивность оптической эмиссии, так и ионный ток энергичных ионов кислорода. То есть при  $R > 13\%$  мишень практически вся покрыта окислом. При обратном ходе интенсивность оптической эмиссии циркония постоянна почти до  $R = 0\%$ . Это показывает, что окисел циркония на поверхности мишени трудно удаляется в присутствии кислорода.

Таким образом, полученные в работе [13] результаты указывают, что поток энергичных ионов кислорода при распылении циркониевой мишени больше, чем при распылении цинковой, и что циркониевая мишень значительно быстрее цинковой окисляется в атмосфере, содержащей кислород. Это объясняется большей активностью по отношению к кислороду циркония по сравнению с цинком. Наличие большого потока энергичных ионов кислорода на подложку означает, что может иметь место сильное его влияние на свойства получаемых пленок, бомбардируемых этими ионами, и поэтому это влияние должно учитываться при отработке реактивного процесса.

Авторы исследований [13] продолжили их в работе [15], в которой провели сравнение по току отрицательно заряженных ионов двух реактивных разрядов с мишенями циркония и титана. Рис. 3.12 показывает результаты измерений тока энергичных отрицательно заряженных ионов  $I_0$ , образующихся во время распыления титановой мишени в смеси аргона и кислорода. Парциальное давление кислорода  $P$  меняли в диапазоне  $0-0,12$  Па.

Для сравнения показаны данные, полученные в тех же условиях при распылении циркониевой мишени. Величина  $I_0$  для циркония, как и в предыдущей работе [13], резко увеличивается при критическом давлении  $P_c$ , в данном случае равном  $0,02$  Па. При этом изменение напряжения разряда невелико, поэтому

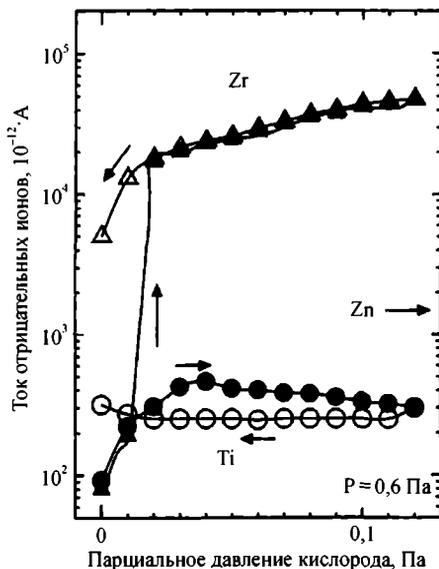


Рис. 3.12. Зависимости тока энергичных отрицательно заряженных ионов  $I_0$  от парциального давления кислорода [15]

резкие изменения  $I_0$  не могут быть объяснены изменениями энергии отрицательно заряженных ионов. Резкое увеличение  $I_0$  при  $P > P_0$  указывает, что поверхность циркониевой мишени полностью окисляется при  $P_0$  и что результирующее увеличение  $I_0$  происходит из-за окисления поверхности циркониевой мишени.

Другие по виду зависимости получены авторами [15] при распылении титана. Для реактивного распыления титана в смеси аргона и кислорода характерны величины  $I_0$ , низкие по сравнению с величинами, полученными при распылении циркония. При росте  $P$  величина  $I_0$  достигает насыщения при  $P = 0,04$  Па. Достижение насыщения величиной  $I_0$  при росте  $P$  указывает на то, что поверхность титановой мишени полностью окислена уже при  $P = 0,04$  Па. А величина напряжения разряда с титановой мишенью достигает максимальной величины 345 В при  $P = 0,05$ — $0,06$  Па, что выше всего на 10% начального напряжения разряда без напуска кислорода. Поэтому и здесь нельзя объяснить увеличение  $I_0$  увеличением напряжения разряда.

Когда давление кислорода уменьшали при распылении титановой мишени, величины  $I_0$  и напряжения разряда оставались постоянными. Это указывает на то, что окисел титана, так же как окисел циркония, трудно удаляется в смеси аргона и кислорода.

На образование отрицательно заряженных ионов влияют два основных фактора: толщина окисла титана и поток энергичных ионов, бомбардирующих окисел титана на поверхности мишени. Первый из этих факторов зависит от потока кислорода, поступающего к мишени титана, то есть от парциального давления кислорода, а второй пропорционален току разряда. Эксперимент показал, что

величина  $I_0$  при распылении циркония и титана примерно пропорциональна току разряда [15]. Величина  $I_0$  медленно уменьшается при  $P > 0,04$  Па, что является отличием от случая распыления циркониевой мишени (рис. 3.12). Авторы пришли к выводу, что с ростом потока кислорода, поступающего к мишени, толщина окисла титана на мишени увеличивается.

Рис. 3.12 выявил важные особенности, характерные для распыления титана: сравнительно слабый поток кислорода, необходимый для окисления титановой мишени, и низкую величину тока отрицательно заряженных ионов. Первую особенность можно объяснить большей активностью кислорода к титану, чем к цирконию. Со второй особенностью дело обстоит сложнее.

Если предположить, что слой окисла титана толще, чем глубина проникновения в мишень бомбардирующих ионов аргона, то тогда небольшой по величине ток  $I_0$  можно было бы объяснить низким коэффициентом распыления окисла титана по сравнению с окислом циркония. Однако это противоречит тому факту, что скорости нанесения пленки для обоих окислов были  $0,43$  нм/час ( $TiO_2$ ) и  $0,19$  нм/час ( $ZrO_2$ ) при  $P = 0,2$  Па и токе разряда  $0,2$  А, то есть скорость нанесения для  $TiO_2$  выше. Поэтому авторы пришли к выводу, что аномально низкая величина  $I_0$  при реактивном распылении титана объясняется тем, что на титановой мишени слой окисла очень тонкий, и тогда большее число атомов титана распыляется из объема титана, находящегося под слоем окисла (рис. 3.13), обеспечивая этим более высокую скорость нанесения пленки.

В работе [16] провели экспериментальное исследование влияния бомбардировки растущей пленки отрицательными ионами кислорода на степень ее кристалличности. Пленки получали магнетронным распылением мишеней из Nb, Ta, Zr и Hf в смеси аргона и кислорода. Распыление вели на постоянном токе, стабилизированном по величине. Энергию и величину потока заряженных частиц от магнетрона измеряли с помощью масспектрометра, нацеленного на середину зоны эрозии магнетрона.

Полученные в работе [16] функции распределения ионов кислорода по энергиям для каждого из металлов представлены на рис. 3.14. Слабые сигналы, измеренные при отсутствии напуска кислорода, соответствуют давлению кислорода

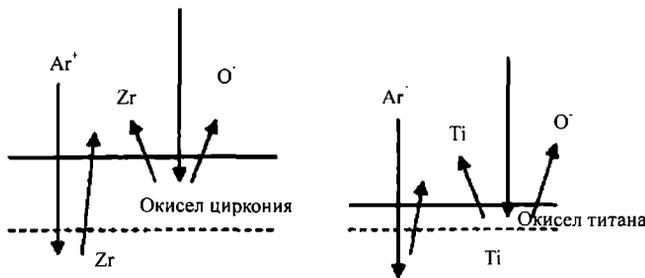


Рис. 3.13. Схема распыления мишеней циркония и титана в смеси аргона и кислорода [15]

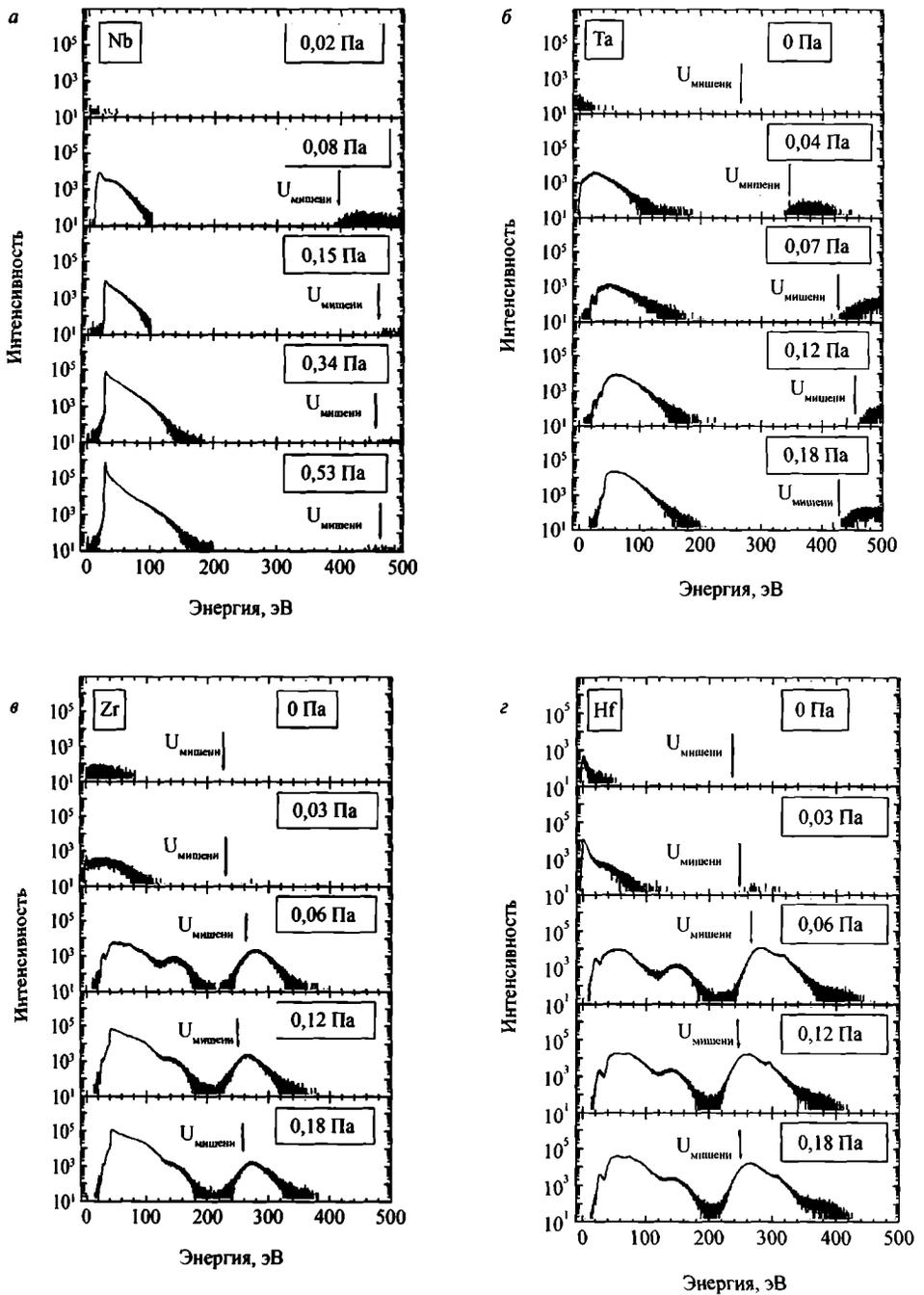


Рис. 3.14. Функции распределения ионов кислорода по энергиям для различных металлов и при различных парциальных давлениях кислорода, предварительно установленных до включения разряда [16]

в остаточных газах. Когда давление кислорода увеличивается в разряде с мишенями Nb и Ta, возникают две группы ионов: одна — с энергиями 150 эВ и вторая — с энергией, соответствующей напряжению на мишени. А в разряде с мишенями Zr и Hf возникают три группы ионов: дополнительная группа ионов имеет средние энергии, соответствующие половине напряжения на мишени.

Интенсивность потоков низкоэнергичных ионов практически одинакова для всех четырех металлов, в то время как интенсивность потоков высокоэнергичных ионов в 1000 выше в разрядах с мишенями из Zr и Hf. В разрядах с этими мишенями дополнительно наблюдается группа ионов со средними энергиями.

Источники возникновения различных групп ионов, по мнению авторов [16], могут быть следующие. Низкоэнергичные ионы могут образовываться в области катодного падения потенциала из-за диссоциации молекул кислорода под действием ударов ускоренных электронов. После образования ионы ускоряются частью напряжения мишени. Высокоэнергичные ионы, как подтверждено в работах, образуются распылением с поверхности мишени и ускоряются полным напряжением мишени. Среднеэнергичные ионы могут образовываться после диссоциации ионов молекул кислорода, ускоренных полным напряжением мишени [16]. Энергия молекулярного иона при этом делится пополам между образовавшимися после диссоциации ионом и атомом кислорода. Дополнительно к потокам низко- и среднеэнергичных ионов кислорода наблюдаются такие же потоки низко- и среднеэнергичных нейтральных частиц кислорода.

Основываясь на концепции повышения поверхностной подвижности атомов в результате бомбардировки растущей пленки энергичными частицами, авторы [16] пришли к выводу, что рост пленок  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  с кристаллической структурой может быть объяснен присутствием средне- и высокоэнергичных ионов кислорода и среднеэнергичных нейтралей, тогда как отсутствие этих частиц или значительно меньший их поток при распылении Nb и Ta в тех же условиях приводит к образованию аморфных пленок  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ .

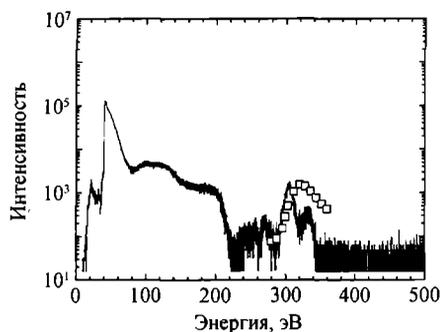
Это совпадает с результатами работы [14], в которой пленки окислов переходных металлов из групп IV, V и VI таблицы Менделеева, исключая хром, были изготовлены реактивным магнетронным распылением на постоянном токе соответствующих металлических мишеней на ненагреваемой подложке. Расстояния до подложки были 55 и 78 мм. Результаты работы [14] суммированы в табл. 3.3, где показаны свойства полученных пленок окислов переходных металлов. Пленки окисла циркония и окисла гафния имели моноклинную кристаллическую структуру, тогда как пленки окислов ниобия, тантала, вольфрама, ванадия и молибдена имели аморфную структуру. Пленки окисла титана имели пограничную структуру: смесь кристаллических фаз анатаза и рутила с аморфной фазой.

**Таблица 3.3.** Структура полученных пленок окислов переходных металлов: а — аморфная структура, к — кристаллическая; а также теплота образования окисла, приходящаяся на один атом металла, —  $\Delta H_f$ , напряжение разряда —  $U$  и напряжения сжатия в пленке —  $\sigma$  [14].

Окисел и его структура его пленки	$\Delta H_f$ , эВ	$U$ , В	$\sigma$ , МПа
TiO <sub>2</sub> а+к	9,9	400—383	—200
ZrO <sub>2</sub> к	11,4	294	—1500
HfO <sub>2</sub> к	11,63	276	—1000
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> а	8,28	430	—10
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> а	9,94	550	—200
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> а	10,68	370	—300
MoO <sub>3</sub> а	7,79	570	—75
WO <sub>3</sub> а	8,7	630	—100

Как и в работах [13, 16], пленки аморфного окисла образуются при относительно высоких напряжениях разряда, в то время как кристаллические окислы растут только при средних по величине напряжениях разряда. Эта тенденция действует для всех элементов (табл. 3.3). Ионы кислорода при распылении элементов V и VI групп усиленно бомбардируют растущую пленку, в результате чего механические напряжения в пленке релаксируют (уменьшаются), а структура пленки под действием бомбардировки становится аморфной. При реактивном распылении элементов IV группы разряды демонстрируют средние величины напряжений на мишени, обеспечивающие средние энергии для кристаллизации растущей пленки и перестройки атомов, которые увеличивают механические напряжения в пленке.

Авторы [14] показали, что при реактивном магнетроном распылении на постоянном токе низкий поток высокоэнергичных ионов приводит к аморфным пленкам. В этом случае уменьшаются механические напряжения, и име-



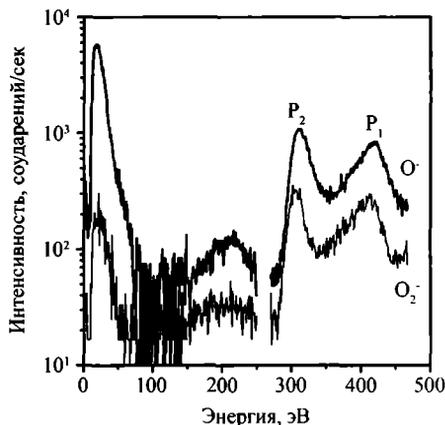
**Рис. 3.15.** Распределение ионов кислорода, ускоренных полным потенциалом мишени, (число ионов в секунду) по энергиям. Измеренное — линия и теоретическое — квадратики [12]

ет место рераспыление при низких давлениях газов. Большой поток высокоэнергичных ионов при распылении элементов IV группы приводит к росту кристаллических пленок и перестройке осажденных атомов, создавая высокие напряжения сжатия в пленках. В таких условиях рераспыления при росте пленок не наблюдается.

Таким образом, авторы [13, 14, 16] утверждают, что кристаллическая структура пленок окислов тугоплавких металлов существенно зависит от интенсивности бомбардировки ионами кислорода растущей пленки, увеличивающей поверхностную подвижность адатомов.

Энергетический спектр отрицательно заряженных ионов при питании магнетронов СЧ импульсами несколько отличается от спектра, полученного при распылении на постоянном токе. В работе [12] рассмотрено распределение отрицательно заряженных ионов кислорода по энергиям при импульсном реактивном магнетронном распылении во время получения пленок окисла алюминия. Полученное в работе [12] распределение ионов по энергиям показано на рис. 3.15. Можно выделить три области энергий отрицательно заряженных ионов кислорода: низких — от 40 до 120 эВ, средних — от 80 до 220 эВ и высоких — от 240 до 340 эВ, чья энергия примерно соответствует потенциалу мишени во время отрицательного импульса. Такие высокоэнергичные ионы образованы у поверхности мишени из-за диссоциации молекул и ускорены полным потенциалом мишени.

Аналогичные рассуждения могут быть сделаны для ионов кислорода со средней энергией. Ионы кислорода со средней энергией образуются при рас-



**Рис. 3.16.** Распределение отрицательно заряженных ионов кислорода по энергиям при потоке кислорода 3,2 мВт и полностью покрытой окислом мишени [3]. Средний потенциал катода 250 В, мощность разряда 300 Вт, частота импульсов 20 кГц, длительность положительных импульсов 10 мкс и их амплитуда 20% от амплитуды отрицательного импульса, давление аргона 0,53 Па

пылении с поверхности мишени кластеров  $\text{AlO}$  и  $\text{AlO}_2$ , которые ускоряются полным потенциалом мишени и затем диссоциируют, деля между собой полученную энергию.

Низкоэнергичные ионы могут быть сформированы диссоциацией молекул кислорода под действием электронной бомбардировки в темном катодном пространстве. Они затем ускоряются уже только частью потенциала мишени. Поэтому их энергия заключена в диапазоне 40—120 эВ. Таким образом, в работе [12] определены источники ионов кислорода различной энергии при магнетронном реактивном нанесении пленок окислов алюминия.

К таким же выводам пришли в работе [3]. В реактивном процессе распыления титана в смеси аргона и кислорода в спектре масс отрицательно заряженных ионов (рис. 3.16) обнаружены только ионы  $\text{O}^-$  и  $\text{O}_2^-$  [3]. Авторы считают, что высокоэнергичные отрицательные ионы формируются у поверхности катода и ускоряются в темном катодном пространстве, в то время как низкоэнергичные отрицательные ионы рождаются в объеме плазмы. Двойной максимум у высокоэнергичных ионов может быть понят из формы эпюры катодного потенциала, создаваемого ИП, использованным в данной работе (рис. 3.16). На эпюре видно, что отрицательный импульс катодного потенциала состоит из двух частей с амплитудой 400 и 300 В, которым соответствуют эти два пика.

Распределение ионов по энергиям зависит от формы эпюр зависимостей напряжения импульса от времени, которая, в свою очередь, зависит от применяемого ИП. Поэтому они могут различаться в различных экспериментальных работах, но в них всегда можно выделить, как мы видели, три области энергий отрицательно заряженных ионов. При любом типе примененного ИП быстрые отрицательные ионы обладают достаточной энергией, чтобы преодолеть тормозящий потенциал у подложки, электрически изолированной или находящейся под невысоким отрицательным потенциалом смещения, и сообщить дополнительную энергию растущей пленке. Эта энергия влияет, как отмечалось выше, на структуру и качество получаемых покрытий.

### *Электроны*

При магнетронном распылении на постоянном токе большая часть вторичных электронов удерживается магнитным полем магнетрона, поэтому оказывает сравнительно незначительное влияние на нагрев подложки [14]. В то же время установлено, что при магнетронном распылении на постоянном токе подача отрицательного смещения снижает энергию, приносимую одним распыленным атомом, а подача положительного — увеличивает [1, 17]. Это указывает на большую долю энергии, приносимой к пленке в этом случае электронами.

При импульсном распылении ситуация другая. В работах [18—20] с помощью датчика Лэнгмюра измеряли зависимости от времени основных параметров



плазмы при импульсном магнетронном распылении с частотами 50 и 100 кГц при коэффициенте нагрузки 80% [19] и с частотой 100 кГц при коэффициенте нагрузки 50% [20]. Оказалось, что при подаче отрицательного импульса на мишень одиночного магнетрона [19] возникает коротко живущий поток горячих электронов на подложку, за которым следует через 1 мкс второй поток. Природа этих потоков следующая. Во время положительного импульса на мишени на нее шел большой ток электронов [19]. При переключении потенциала мишени с положительного на отрицательный этот поток электронов тормозится отрицательным потенциалом мишени и ускоряется им в сторону плазмы [19]. При этом электроны могут приобрести энергию, соответствующую существенной части амплитуды отрицательного импульса. Если они ускорились вблизи центра магнетрона, где нет магнитной ловушки, они могут долететь до подложки. Такой похожий на луч поток электронов образует первый пик электронного тока. При энергии 350 В они преодолевают расстояние до подложки (10 см) за 10 нс. Такого рода поток электронов отсутствует при распылении на постоянном токе.

Второй пик электронного тока образуют электроны, отраженные от мишени над зоной эрозии. Из-за наличия там магнитного поля они не могут прямо двигаться к подложке. Сначала они должны в магнитной ловушке произвести ионизацию газа, потерять часть своей энергии и уже потом диффундировать к подложке. Поэтому их энергия ниже, чем у электронов первого пика, и они позже, чем электроны из первого пика, достигают подложки.

В самой плазме средняя эффективная температура и плотность электронов во время отрицательного импульса выше, чем при распылении на постоянном токе. И они тем выше, чем выше частота импульсов [18, 19].

## 3.2. Электрическое смещение на подложке

### 3.2.1. Электрически изолированная подложка

В магнетронном разряде, как правило, плазма распространяется от катода до анода и подложки. Под влиянием плазмы разряда на электрически изолированной подложке возникает потенциал автосмещения (плавающий потенциал) —  $V_r$ . Его величина является результатом установившегося равновесия двух токов на подложку: тока положительно заряженных ионов и тока отрицательно заряженных ионов и электронов. Потенциал плазмы —  $V_p$  может быть экспериментально измерен с помощью зонда Лэнгмюра [21—24]. Измерения зондом Лэнгмюра — это локальные измерения свойств плазмы в ее объеме с хорошим разрешением по времени, позволяющие следить за изменениями свойств плазмы во времени. Было установлено, что плавающий потенциал подложки  $V_r$  име-

ет тенденцию следовать изменениям потенциала плазмы  $V_p$  около изолированной подложки.

Потенциал плазмы  $V_p$ , в свою очередь, четко следует за потенциалом мишени во время реверсного импульса с разницей в несколько вольт [8, 19, 20]. Так как потенциал плазмы всегда выше потенциала наиболее положительного электрода, то он может достичь нескольких сотен вольт во время острого пика напряжения в начале реверсного импульса.

При использовании одиночного магнетрона и распылении на постоянном токе потенциал автосмещения постоянен и отрицателен [21]. Это связано с высокой подвижностью электронов, которые заряжают изолированную подложку до потенциала, обеспечивающего равенство токов электронов и ионов.

А при импульсном распылении синусоидальным напряжением в одиночном магнетроне потенциал подложки по форме следует за напряжением на катоде [9, 21]. Средний плавающий потенциал изолированной подложки, в отличие от распыления на постоянном токе, положителен [9, 21]. Связано это с тем, что во время действия положительного импульса потенциалы плазмы и подложки следуют за величиной положительного импульса на мишени [9, 21, 23], а во время отрицательного импульса они составляют всего несколько вольт [9].

При дуальном распылении синусоидальным напряжением потенциал подложки меняется с удвоенной частотой и тоже положительный [21].

Здесь надо отметить существенную особенность биполярного распыления. Как уже отмечалось, во время действия положительного импульса потенциал плазмы следуют за величиной положительного потенциала на мишени и, в частности, во время пика напряжения в начале положительного импульса, который может достигать нескольких сотен вольт. Потенциал плазмы в этот момент тоже подсакивает до этих значений. В результате в это время положительно заряженные ионы с такими энергиями, бомбардируя стенки камеры и анод, могут распылять атомы с их поверхностей, загрязняя плазму и наносимую пленку [23]. Это сопровождается положительным эффектом: при такой бомбардировке энергичными ионами могут образовываться вторичные электроны, которые,

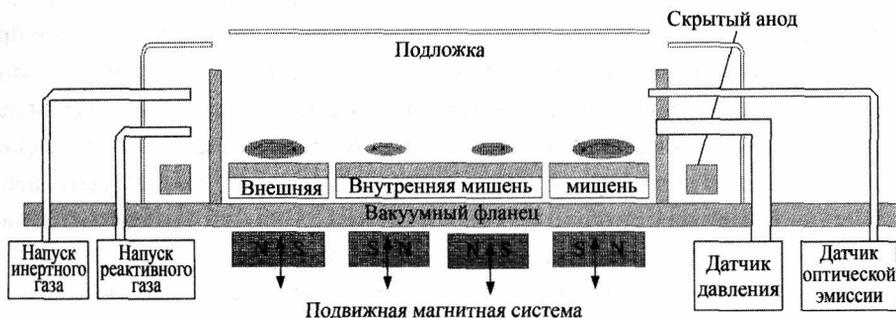


Рис. 3.17. Дуальные кольцевые магнетроны DRM 400 [22]

в свою очередь, усиливают ионизацию газов и поддерживают этим существование плазмы во время реверсного импульса.

В работе [22] исследовали ионную бомбардировку изолированной подложки (плотность ионного тока, потенциал автосмещения и усредненный тепловой поток) при различных способах нанесения из двух круглых концентрических магнетронов (рис. 3.17). Импульсное распыление из двойных концентрических магнетронов позволило достичь высокой равномерности толщины и других свойств пленок, нанесенных на неподвижные подложки диаметром до 8 дюймов [22, 25]. При полной мощности разряда 1 кВт соотношение мощностей внутреннего и внешнего магнетронов (рис. 3.17) было установлено 20 и 80%. Именно такое соотношение обеспечивало максимальную равномерность толщины пленок.

Использовали два способа питания магнетронов [22, 25]. Первый способ — питание каждого магнетрона от отдельного ИП униполярными импульсами. Второй — питание их от одного биполярного ИП. Было показано [22], что при биполярных импульсах наблюдаются самые высокие величины плотности ионного тока, потенциала автосмещения и соответствующего им теплового потока на подложку из плазмы. В той же работе определили, что бомбардировка подложки тем больше, чем больше коэффициент нагрузки и величина магнитного поля. Меняя эти параметры или способ питания магнетронов, можно регулировать степень бомбардировки и этим менять в нужную сторону свойства получаемых пленок, такие, как твердость и кристаллическая структура [22].

В работе [26] сравнивали реактивное нанесение AlN с помощью дуальных магнетронов при использовании ИП синусоидального тока с частотой 35 кГц, подключенного между магнетронами, и при питании их ИП постоянного тока, когда мишени были присоединены к одному ИП. С помощью калориметрических измерений было показано, что температура подложки при распылении на переменном токе выше, чем при питании постоянным током. Средняя скорость нанесения и энергия, поступающая на подложку с каждым распыленным атомом, составляют, соответственно, для распыления постоянным током 0,82 нм/с и 20 эВ и при распылении на синусоидальном токе 0,7 нм/с и 32,8 эВ. То есть нанесение на переменном токе демонстрирует на 15% меньшую скорость и на 64% большую энергию, приходящуюся на один конденсирующийся атом.

С помощью зонда Лэнгмюра установлено [26], что при дуальном распылении разность потенциалов плазмы и потенциала изолированной подложки составляет 6,7 В при распылении постоянным током и 7 В — при распылении на синусоидальном токе. Средняя плотность ионов в плазме при распылении на переменном токе примерно в четыре раза выше, чем при распылении на постоянном токе. Последнее связано с угасанием плазмы каждую половину периода и необходимостью ее нового зажигания. Из-за этого при поджиге плазмы воз-

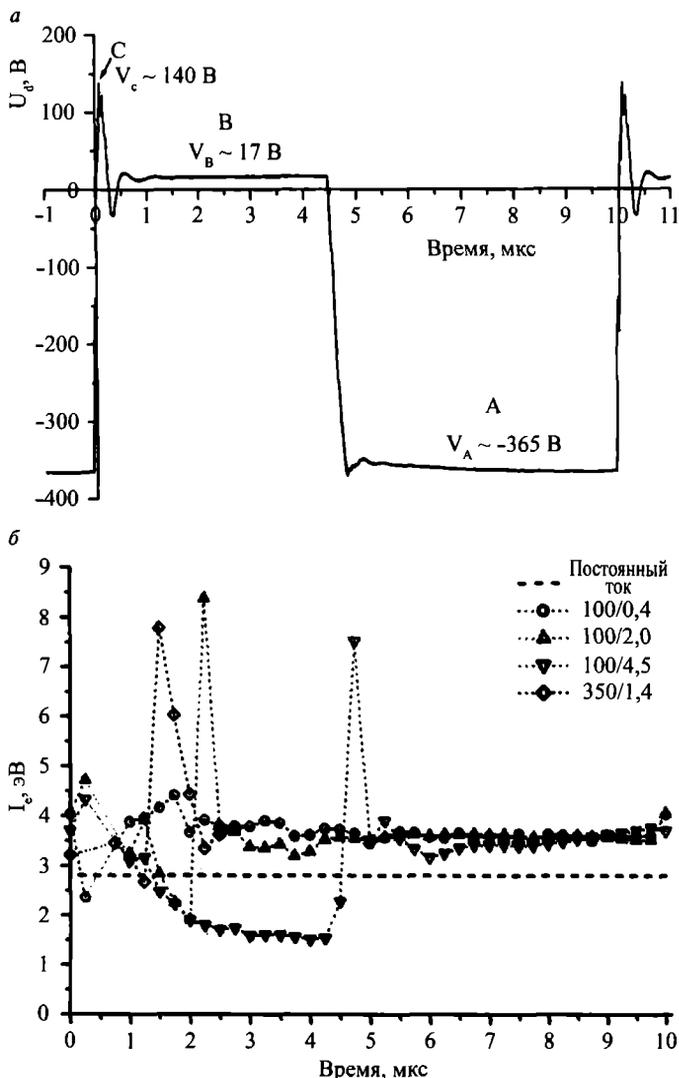


Рис. 3.18. *a* — эпюра выходного напряжения импульсного ИП с частотой 100 кГц; *б* — изменение со временем электронной температуры, демонстрирующее выброс электронов при зажигании и восстановлении плазмы [8]

никает пик напряжения в каждую половину периода. Такой пик напряжения производит резкое ускорение электронов, приводящее к более эффективной ионизации газа, а также к более сильной бомбардировке подложки.

Электронная температура  $T_e$  в плазме импульсного разряда не является постоянной в течение длительности импульса (рис. 3.18, б) [8, 27]. Она значительно выше на стадии восстановления плазмы, чем на стадии стационарной плазмы [27].

Форма импульса влияет на отношение  $T_e/T_i$  ( $T_i$  — температура ионов плазмы), и это отношение увеличивается, когда длительность импульса уменьшается с 8 до 4 мкс. Так как  $T_i$  предполагается постоянной, то увеличение  $T_e/T_i$  связано с увеличением  $T_e$ . Поэтому короткие импульсы, в которых стадия восстановления плазмы доминирует, характеризуются усиленной ионной бомбардировкой диэлектрической подложки из-за более высокой энергии бомбардирующих ее ионов. Длительность импульсов можно уменьшить, увеличивая их частоту, что приводит к более эффективной ионизации газа, а также к более сильной бомбардировке подложки.

В случае изолированной подложки плотность электронов у подложки на 100% выше их плотности при заземленной или отсутствующей подложке [24]. Это связано с тем, что электрическое поле, созданное плавающим потенциалом изолированной подложки, отражает электроны от подложки, увеличивая их плотность в плазме. Это подтверждается увеличением сигнала оптической эмиссии большим, чем при других вариантах подложки.

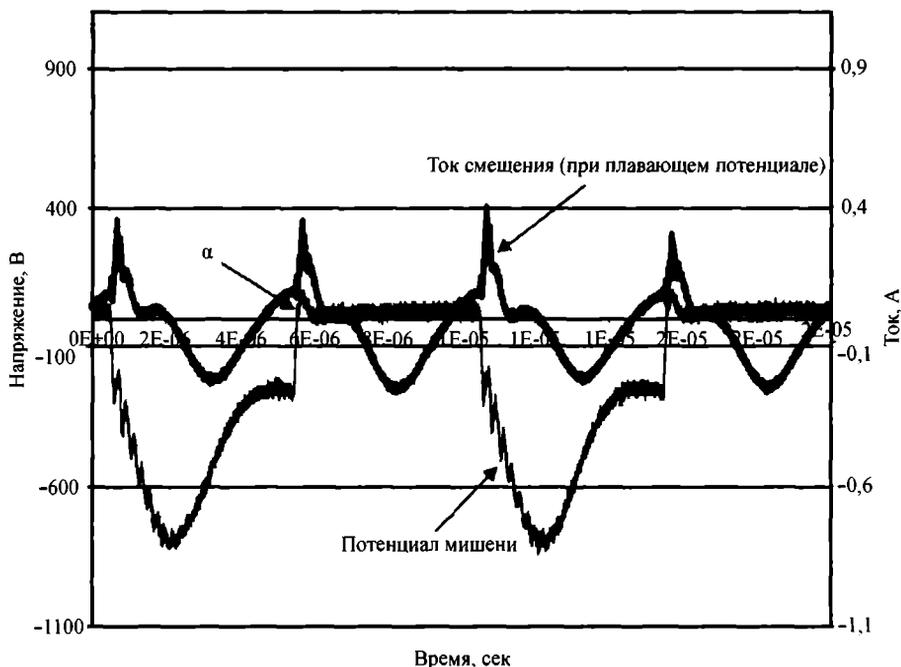
Таким образом, при магнетронном распылении на поверхности диэлектрической или изолированной подложки устанавливается потенциал автосмещения. Его величина постоянна при распылении на постоянном токе и переменна при импульсном распылении. Такой потенциал может способствовать увеличению плотности плазмы у подложки. Уверенно контролировать энергию бомбардирующих ионов можно подачей заданного электрического смещения на подложку. Это будет рассмотрено в следующем разделе.

### 3.2.2. Отрицательное постоянное смещение

Отрицательное постоянное смещение подложки издавна используется при магнетронном распылении на постоянном токе. Естественно, что оно применяется и при импульсном реактивном нанесении пленок.

В работе [28] получали пленки нитрида кремния импульсным реактивным магнетронным распылением. Было показано, что с ростом постоянного отрицательного напряжения смещения с 0 до 120 В растет ширина запрещенной зоны получаемого пленочного нитрида кремния. Одновременно уменьшается коэффициент преломления с 2,04 до 1,92. Все эти величины соответствуют коэффициентам преломления пленок стехиометрического нитрида кремния. Величина напряжения смещения влияла на пропускание полученных пленок, а на состав пленок влияла незначительно. Шероховатость поверхности получаемых пленок была минимальна при оптимальном смещении  $-80$  В. Улучшение свойств пленок при подаче смещения на подложку авторы объясняют увеличением мобильности адсорбированных атомов кремния.

Аналогичные результаты были получены в работе [29]. Там получали пленки нитрида алюминия импульсным реактивным распылением из сдвоенных

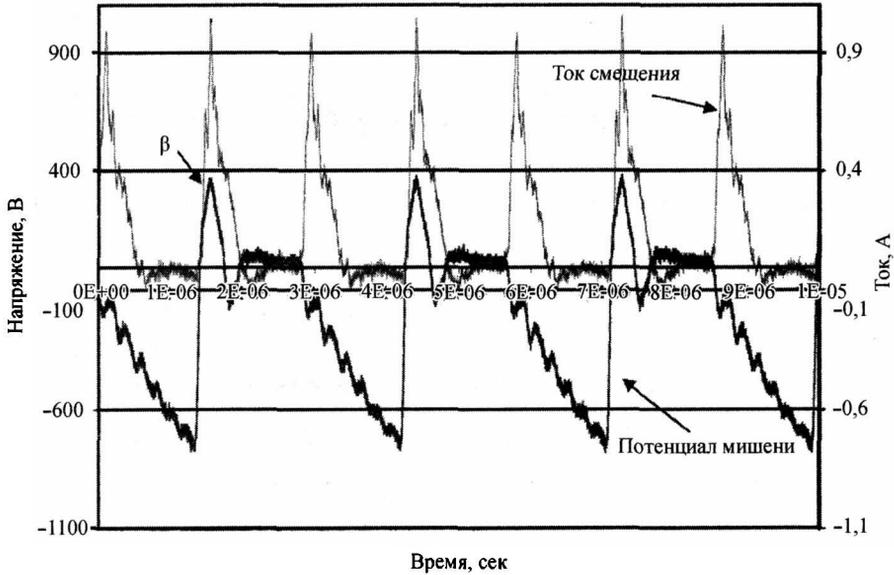


**Рис. 3.19.** Эпюры напряжения одной мишени и тока на подложку при распылении в аргоне алюминиевых мишеней в дуальных магнетронах [30]. Частота импульсов 100 кГц, средний ток 2 А, подложка изолирована

магнетронов. Полученные пленки нитрида алюминия имели коэффициент преломления от 1,92 до 2,04. Было показано, что с ростом постоянного отрицательного напряжения смещения на подложке с 0 до 150 В монотонно уменьшается шероховатость поверхности получаемых пленок с 36 до 22 нм.

В работе [30] исследовали работу пары оппозитных дуальных магнетронов в процессе реактивного распыления алюминия в среде аргона и кислорода. Подложка вращалась вокруг своей оси, расположенной между магнетронами на расстоянии 110 мм от каждого. Здесь был применен ИП, который давал пики напряжения в начале положительного импульса и примерно в середине отрицательного (рис. 3.19). Использовали импульсы с частотой в диапазоне 100—350 кГц. Скорость импульсного нанесения стехиометрического оксида алюминия достигала 65% от скорости при распылении на постоянном токе и 43% от скорости при распылении алюминия без напуска кислорода.

Как видим из эпюр рис. 3.20, на электрически изолированную подложку приходят пики тока в начале каждого импульса. Величина пика тем больше, чем больше частота импульсов. А на электрически смещенной подложке нет пиков тока (рис. 3.21), то есть бомбардировка подложки в течение импульса происходит более равномерно.



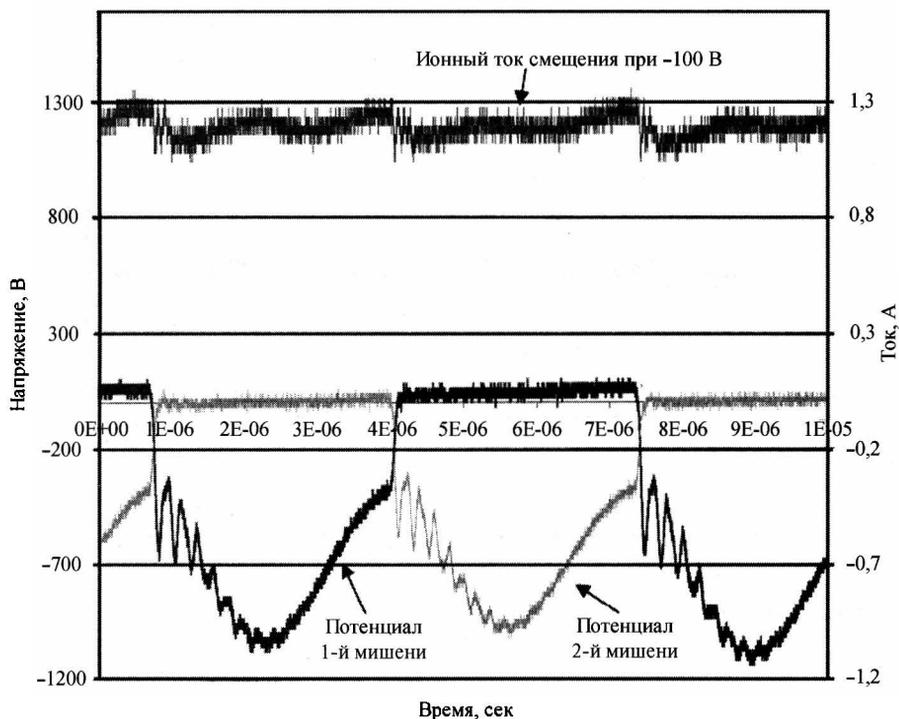
**Рис. 3.20.** Эпюры напряжения одной мишени и тока на подложку при распылении в аргоне алюминиевых мишеней в дуальных магнетронах [30]. Частота импульсов 350 кГц, средний ток 2 А, подложка изолирована

Влияние постоянного отрицательного смещения на свойства пленок оценивали в работе [31]. В системе оппозитных магнетронов с замкнутым магнитным полем наносили алмазоподобные пленки [31]. Мишени были выполнены из графита высокой частоты. Распыление вели в аргоне или в смеси аргона с ацетиленом ( $C_2H_2$ ). Максимальная скорость была соответственно 100 и 200 нм/мин (без смещения). Когда на подложку подавали постоянное отрицательное напряжение смещения  $-200$  В, скорость нанесения уменьшалась на 20—25%. Твердость пленок повышалась и достигала максимума при  $-100$  В при распылении в аргоне и при  $-200$  В при распылении в смеси газов. Коэффициент трения монотонно уменьшался при увеличении напряжения смещения вплоть до  $-200$  В.

Сравнение влияния постоянного отрицательного смещения при различных способах распыления провели авторы работы [32]. В ней нанесение пленок

**Таблица 3.4.** Толщина пленок нитрида титана при различных типах распыления мишени и величины смещения подложки [32]

Тип распыления	Смещение, В	Толщина пленки, мкм
Постоянный ток	0, заземленная подложка	1,2
Постоянный ток	-50	1,21
Постоянный ток	-100	0,33
Импульсный ток	0, заземленная подложка	0,95
Импульсный ток	0, изолированная подложка	1,23
Импульсный ток	-50	0,87



**Рис. 3.21.** Эпюры напряжения мишеней и тока на подложку при реактивном распылении алюминиевых мишеней в дуальных магнетронах [30]. Частота импульсов 150 кГц, средний ток 4 А, на подложке смещение  $-100$  В

нитрида титана проводили из разбалансированного магнетрона с титановой мишенью диаметром 127 мм в смеси аргона (70%) и азота (30%) [32]. Подложки располагались на расстоянии 127 мм. Во всех режимах мощность разряда была 1000 Вт. Нанесение вели 1 час.

Были использованы шесть режимов нанесения (табл. 3.4). Первые три режима — это распыление на постоянном токе при различных напряжениях смещения: 0,  $-50$  и  $-100$  В. В следующих трех режимах использовали биполярное импульсное распыление с частотой 50 кГц, в котором реверсный импульс длился 1 мкс, и его амплитуда составляла 20% от амплитуды отрицательного импульса. При импульсном распылении, как показано в табл. 3.4, использовали в одном режиме напряжение смещения  $-50$ . В двух других процессах внешнее электрическое смещение на подложку не подавалось, в одном из них подложка была заземлена, в другом — электрически изолирована.

Толщина полученных пленок приведена в табл. 3.4. Из полученных результатов видна тенденция уменьшения скорости нанесения при увеличении отрицательного напряжения смещения. Эта тенденция характерна как для распыления на постоянном токе, так и на импульсном. Особенно сильно она

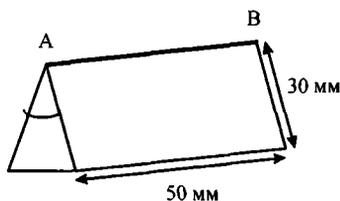
проявляется при распылении на постоянном токе и смещении  $-100$  В. Одно из возможных объяснений этого связано с рераспылением атомов пленки ионами, которые бомбардируют пленку во время ее роста. Эта же бомбардировка ответственна за изменения в свойствах получаемых пленок.

Пленки, полученные во всех режимах, имели колончатую структуру, но различный размер зерен (ширина колонн), причем размер кристаллических зерен и остаточные механические напряжения в пленке мало зависели от режимов распыления. Однако существенное влияние оказывало смещение на подложке. Во всех режимах распыления при увеличении напряжения смещения остаточные напряжения в полученных пленках росли от  $-4$  ГПа до  $-10,5$  ГПа, одновременно уменьшался размер кристаллических зерен от  $11$  до  $8$  нм. Объясняется это тем, что как изолированная, так и заземленная подложки приобретают отрицательный потенциал по отношению к плазме (потенциал автосмещения), который ускоряет ионы из плазмы по направлению к подложке, а плотность ионного тока, в основном, зависит от характеристик самой плазмы и не зависит от используемого смещения.

Как мы видели, энергия бомбардирующей растущую пленку ионов определяется разностью потенциалов между подложкой и плазмой. Для управления этой разностью потенциалов на подложку подают отрицательное напряжение от ИП постоянного тока. В случае проводящих подложек и пленок проблемы с подачей смещения не возникает. Трудности возникают при использовании диэлектрических подложек или подложек, покрытых диэлектрической пленкой. Дело в том, что при ионной бомбардировке на поверхности диэлектрика накапливается положительный заряд, электрическое поле которого тормозит ионы. В результате их энергия и поток снижаются. Чтобы этого не происходило, вместо постоянного напряжения смещения целесообразно подавать на подложку среднечастотное импульсное отрицательное смещение.

#### *Особенности упрочнения кромок режущих инструментов*

При нанесении покрытий на трехмерные детали или инструменты необходимо обеспечить нанесение равномерного упрочняющего покрытия по всей поверхности детали. Задача существенно усложняется, если детали содержат острые кромки, в этом случае взаимодействие с поверхностью детали бомбардирую-



**Рис. 3.22.** Схема клиновидного образца. Свойства полученных покрытий оценивались в середине образца между точками А и В [33]

ших деталью ионов отличается от случая плоской подложки, что будет отражаться в вариациях механизма роста покрытия и локальных свойств покрытия. Авторы [33, 34] исследовали это явление для случая клиновидной детали, на которую наносят покрытие TiAlN/VN.

Образцы клиновидной формы были изготовлены из полированной нержавеющей стали (рис. 3.22). Исследовали три клина с углами 30, 45 и 90 градусов. Радиус скругления клина был 10 мкм. Покрытия наносили из разбалансированного магнетрона, создающего высокую ионизацию распыленных атомов: отношение потока ионов к потоку атомов металла было примерно равно 4, что обеспечивало высокие твердость и износостойкость покрытий на плоской подложке. Мощность магнетронного разряда была 8 кВт, давление аргона 0,2 Па, температура подложки 450 °С. Скорость нанесения была 1 мкм/час, время нанесения 4 часа. Нанесение проводили при трех величинах потенциала смещения: -75, -105 и -150 В.

Исследуя покрытия на кромке клина, получили следующие результаты:

- 1) однородные покрытия при смещении -75 В на кромке с углом 90° и 45°;
- 2) покрытия, прерывающиеся вдоль кромки: у 30° клина при смещении -75 В, у 45° клина при смещении -105 В, у 90° клина при смещении -150 В;
- 3) полностью отсутствующее покрытие у кромки 30° и 45° клиньев при смещении -150 В.

Кроме того, анализ профиля клиньев выявил, что морфологические изменения не ограничиваются только самой кромкой, но распространяются на площадь, прилегающую к кромке. Это можно ясно увидеть на образцах с острыми углами, полученных при высоких потенциалах смещения, где эти изменения можно наблюдать как функцию расстояния от кромки. Например, покрытие,

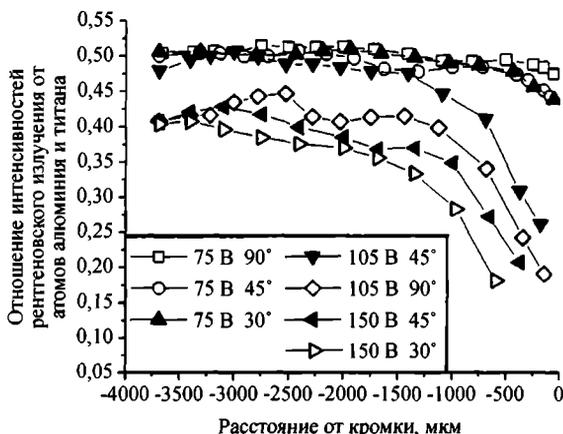


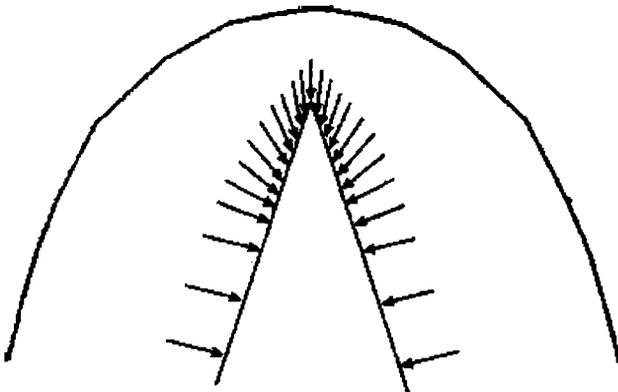
Рис. 3.23. Отношение интенсивностей рентгеновского излучения от атомов алюминия и титана в зависимости от расстояния от кромки для всех использованных клиньев [33]

полученное при смещении  $-150$  В на клине с углом  $30^\circ$ , было однородное на расстоянии  $1$  мм от кромки, частично отслоившееся в диапазоне расстояний  $0,5$ — $1$  мм и отсутствующее полностью уже на расстоянии  $0,3$  мм.

Состав пленки сложного состава также менялся вблизи кромки. Так как алюминий имеет больший коэффициент распыления, чем титан, можно было ожидать, что алюминий будет предпочтительно рераспыляться из растущей пленки и этот эффект будет сильнее проявляться вблизи кромки. Чтобы вычислить убыль алюминия, авторы измерили отношение числа атомов на разных расстояниях от кромки (рис. 3.23).

На рис. 3.23 показано отношение рентгеновского излучения от атомов алюминия и титана в зависимости от расстояния от кромки для всех использованных клиньев. Из графиков видно, что при приближении к кромке отношение  $Al/Ti$  становится меньше, и потери алюминия растут при увеличении напряжения смещения и/или уменьшения угла клина. Для  $30^\circ$  клина и смещения  $-150$  В величина отношения на расстоянии  $0,3$  мм от кромки была меньше на  $60\%$  по сравнению с величиной отношения далеко от кромки, а ближе, чем  $0,3$  мм к кромке, покрытие было полностью удалено рераспылением, поэтому сигнал от этих мест отсутствовал на графиках рис. 3.23.

Объясняются эти эффекты тем, что деталь в процессе нанесения покрытия окружена областью пространственного заряда, отделяющей квазинейтральную плазму от отрицательно смещенной детали. Схема сечения области пространственного заряда вокруг кромки и ионная бомбардировка образца при различных углах падения показаны на рис. 3.24. Разность потенциалов между ними ускоряет положительно заряженные ионы из плазмы к детали и определяет энергию бомбардирующих ионов. Форма этой области связана с формой детали, углом и радиусом закругления и зависит от условий нанесения: темпе-



**Рис. 3.24.** Схема сечения области пространственного заряда вокруг острия и ионной бомбардировки образца при различных углах падения [33]. Ионы, ударяющие по поверхности клина под различными углами, показаны стрелками

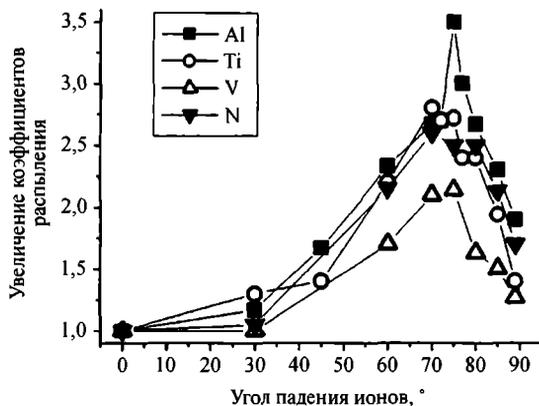


Рис. 3.25. Изменения коэффициентов распыления различных элементов в зависимости от угла падения ионов [33]. Рассчитано по модели

ратуры и плотности электронов в плазме. Она определяет распределение ионов по поверхности детали и через это определяет распределение свойств покрытия. Область вокруг кромки изогнута, и это приводит к увеличению площади сбора ионов, поступающих на кромку (рис. 3.24).

Неоднородность области между плазмой и деталью около кромки влияет на траектории ионов. В результате направление бомбардировки ионов непрерывно меняется от перпендикулярного к поверхности в далекой от кромки области до угла равного нулю непосредственно у острия. При этом угол падения ионов для различных клиньев менялся:

- а) от нуля до  $45^\circ$  на кромке для  $90^\circ$  клина,
- б) от нуля до  $67,5^\circ$  на кромке для  $45^\circ$  клина,
- в) от нуля до  $75^\circ$  на кромке для  $30^\circ$  клина.

Изменения угла падения ионов вблизи кромки оказывают значительное влияние на рераспыление. Авторы [33] моделировали взаимодействие ионов с областью подложки вблизи кромки. Результаты моделирования этого влияния для слоев TiAlN и VN при бомбардировке ионами с энергией 150 эВ показаны на рис. 3.25. Коэффициент распыления всех элементов увеличивается при увеличении угла падения, достигая максимума при угле  $70^\circ$ .

Авторы пришли к выводу, что два эффекта увеличивают рераспыление на кромке и около нее: первый — где больше плотность потока ионов, там больше рераспыление; второй — чем больше угол падения ионов, тем больше рераспыление. Кроме того, важными параметрами, влияющими на рераспыление, являются энергия ионов, определяемая напряжением смещения, и состав ионного потока, меняющийся при замещении ионов аргона ионами азота, имеющих меньший коэффициент распыления, что уменьшает эффект рераспыления.

Имеются два важнейших фактора, влияющих на описанные эффекты: потенциал смещения подложки и угол клина. При увеличении напряжения сме-

шения энергия ионов увеличивается, что сопровождается увеличением коэффициента распыления. Из-за увеличения напряжения смещения ширина промежутка между плазмой и деталью будет тоже медленно увеличиваться. При этом ионы из большего объема будут привлекаться для бомбардировки площадей около кромки. Поэтому будет увеличиваться и поток ионов. Увеличение потока и энергии ионов увеличит количество рераспыленных атомов. Увеличение остроты кромки (уменьшение угла кромки) увеличивает ионный поток и угол падения ионов из-за изменения формы промежутка между плазмой и деталью, что также увеличивает рераспыление.

Все описанные эффекты, связанные с наличием кромки клиновидного элемента, были исследованы в центральной части кромки [33]. Они значительно усиливаются у концов кромки, где образуется трехмерный угол [34].

Таким образом, при увеличении отрицательного напряжения смещения и заостренности кромки энергия ионов их поток и угол падения становятся больше, что увеличивает влияние бомбардировки ионов на рост покрытия. Это увеличивает скорость распыления около кромки, что приводит к увеличению механических напряжений в покрытии, к отслоению покрытия, к значительной недостатке элемента с большим коэффициентом распыления (алюминия) и к уменьшению толщины покрытия, в предельном случае, к полному его удалению. В случае режущих инструментов и других практических применений, где присутствуют острые кромки, связанные с ними эффекты могут приводить к значительному ухудшению параметров покрытия вблизи кромки. Однако эти нежелательные эффекты могут быть уменьшены оптимизацией параметров нанесения [33, 34].

### 3.2.3. Среднечастотное импульсное отрицательное смещение

При нанесении диэлектрических или проводящих пленок на диэлектрические подложки компенсировать накопленный на поверхности пленки положительный заряд можно, применяя импульсное среднечастотное смещение подложек. Как увидим далее, во многом процессы на границе плазма — растущая пленка аналогичны процессам у поверхности мишени.

Компенсация положительного заряда происходит электронами из плазмы разряда во время паузы между импульсами. Для эффективной компенсации необходимы частоты выше 1 кГц [35]. И чем выше частота импульсов, тем ближе максимальный потенциал растущей пленки к напряжению смещения во время отрицательного импульса (его амплитуде). Одновременно повышается средний потенциал. Если сигнал смещения представляет собой меандр, то средний потенциал приближается примерно к половине амплитуды импульса смещения. Из-за большой подвижности электронов процесс компенсации занимает не более 5 мкс [35]. Поэтому можно применять импульсный сигнал с большим коэф-

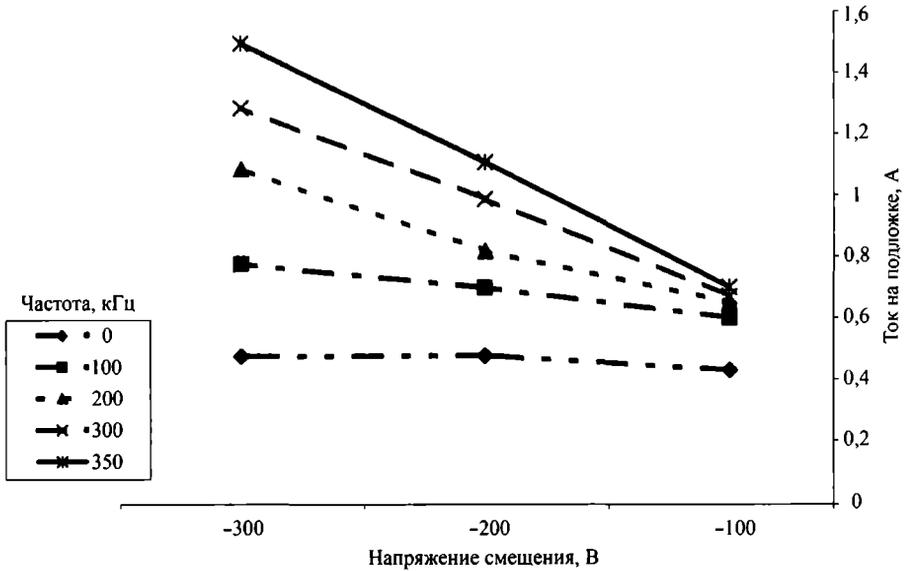


Рис. 3.26. Влияние напряжения смещения и частоты импульсов на ток смещения (коэффициент нагрузки импульсов 50%) [8]

коэффициентом нагрузки, например, с  $\eta = 0,9$ , тогда средний потенциал поверхности пленки приближается к амплитудному значению импульса смещения [35].

При увеличении постоянного отрицательного смещения на подложке до примерно 100 В [8, 18, 36, 37] ток ионов на нее растет. При дальнейшем росте

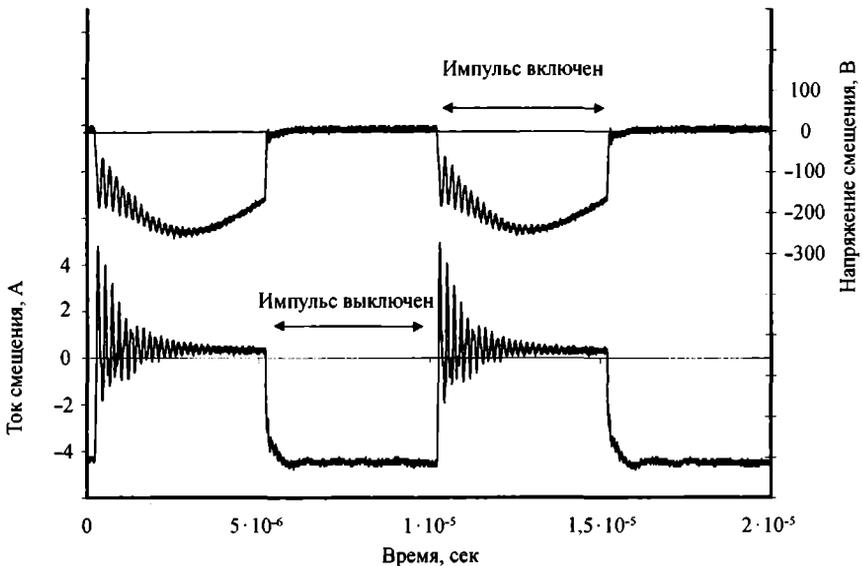
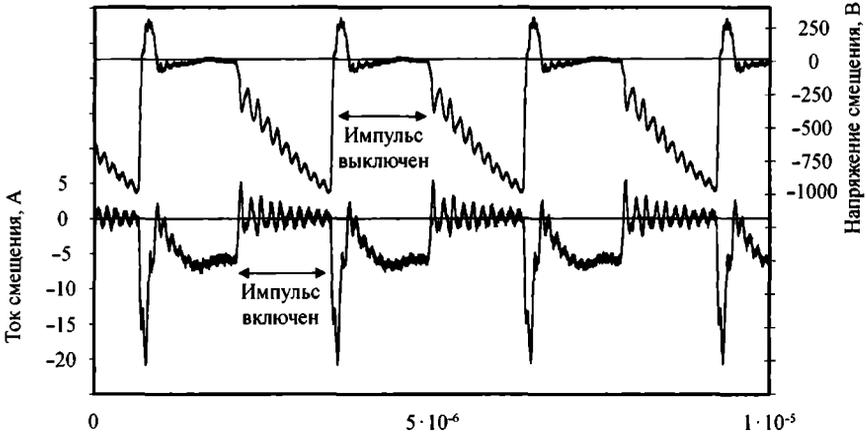


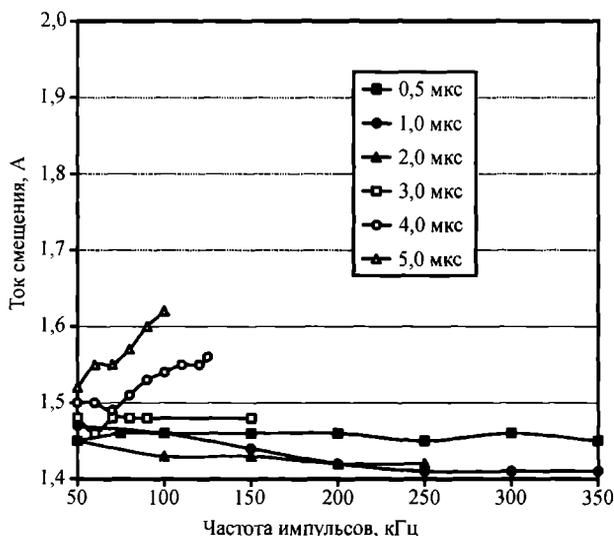
Рис. 3.27. Вольт-амперные характеристики подложки, полученные при частоте импульсов 100 кГц, среднем потенциале смещения  $-100$  В и коэффициенте нагрузки 50% [18]. На мишени постоянный ток 4 А



**Рис. 3.28.** Вольт-амперные характеристики подложки, полученные при частоте импульсов 350 кГц, среднем потенциале смещения  $-300$  В и коэффициенте нагрузки 50% [18]. На мишени постоянный ток 4 А

постоянного напряжения смещения ионный ток достигает насыщения и далее не растет. Увеличить ток ионов на подложку удастся, применив импульсное отрицательное смещение (рис. 3.26) [8, 18, 36–38]. Как видно из рис. 3.26, при импульсном напряжении смещения с амплитудой  $-300$  В ток ионов на подложку в три раза выше, чем при таком же по величине постоянном смещении. Величина тока ионов не достигает насыщения и растет пропорционально амплитуде импульсов и их частоте в диапазоне 100–350 кГц при коэффициенте нагрузки 50% (рис. 3.26). Причем скорость нарастания величины ионного тока при увлечении амплитуды импульсов тем больше, чем больше частота импульсов [18]. Увеличение ионного тока сопровождается соответствующим изменением свойств плазмы: увеличивается температура электронов и степень ионизации [18]. Это объясняется авторами возникновением у подложки вторичного несамостоятельного разряда, поджигаемого разрядом самого магнетрона [8, 18]. Поэтому и ток ионов на подложку пропорционален току основного разряда. В тех же условиях постоянное напряжение смещения от  $-100$  до  $-300$  В недостаточно для поджига разряда у подложки. В этом случае для поджига вторичного несамостоятельного разряда у подложки требуется постоянное напряжение смещения примерно  $-1000$  В.

Электрические параметры системы подложка-плазма (рис. 3.27 и 3.28) характеризуются малым положительным током при высоком отрицательном потенциале на подложке и большим отрицательным током во время паузы между отрицательными импульсами. Источником отрицательного тока, то есть тока электронов, во время паузы служит плазма магнетронного разряда. Было отмечено, что величина электронного тока значительно превышает ионный ток во время отрицательного импульса. Действительно, величина тока электронов (несколько ампер) примерно равна величине тока разряда. То есть практически



**Рис. 3.29.** Влияние частоты импульсов смещения подложки на ток смещения для различных длительностей импульсов [39]. Условия нанесения: напряжение смещения  $-50$  В, ток магнетронов  $5,0$  А

полный ток разряда идет на подложку во время паузы. В этом промежутке времени подложка играет роль анода.

Явления при подаче отрицательного импульсного смещения на подложку во время магнетронного распыления титановой мишени на постоянном токе исследовались в работе [39]. Установка была оснащена четырьмя магнетронами, расположенными через  $90^\circ$  в круглой вакуумной камере диаметром  $660$  мм. Магнетроны были сильно разбалансированы, их внешние магнитные полюса были намного сильнее внутренних. Они образовывали общую замкнутую магнитную систему. Каждый магнетрон работал при токе  $5,0$  А. Амплитуда напряжения смещения подложки была  $-50$  В. Чтобы исследовать влияние частоты импульсов смещения на величину тока смещения частота импульсов варьировалась от  $50$  до  $350$  кГц, а длительность импульсов — от  $0,5$  до  $5$  мкс. Полученные результаты приведены на рис. 3.29.

Изменения тока смещения в зависимости от частоты были невелики. Даже при постоянном смещении (частота равна нулю) ток смещения был почти такой же величины —  $1,45$  А. Таким образом, в магнетронах, работающих при достаточно высоких токах ( $5,0$  А) и при низком напряжении смещения ( $-50$  В), ток подложки мало чувствителен к изменениям частоты импульсов смещения и их длительности во всем диапазоне исследованных импульсов. В этих условиях около подложки существенно доминирует плазма магнетронов. Поэтому же не было отмечено значительного влияния параметров импульсов смещения на напряжение магнетронного разряда.

Влияние частоты импульсов смещения на параметры пленок нитрида хрома, полученных импульсным распылением, исследовано в работах [40, 41]. Распыление проводили биполярными импульсами из двух магнетронов с хромовыми мишенями диаметром 76,2 мм. Каждый магнетрон был запитан от отдельного источника питания, создающего биполярные импульсы одинаковой амплитуды частотой 2 кГц с коэффициентом нагрузки 80%. На каждый магнетрон подавали импульсы мощностью 500 Вт.

На подложку от отдельного ИП подавали биполярные импульсы смещения с коэффициентом нагрузки 80%. Амплитуда отрицательных импульсов была  $-200$  В, а амплитуда реверсного импульса составляла 15% от амплитуды отрицательных. Частоту импульсов меняли в диапазоне 2–80 кГц. При этом так же, как и в предыдущем случае, с увеличением частоты импульсов смещения ток смещения увеличивался в довольно узком диапазоне 0,196–0,32 А.

Температуру подложки поддерживали  $300$  °С. Расстояние мишень-подложка было 100 мм. Процесс нанесения длился 90 мин. За это время получали пленку толщиной 1,4 мкм. Перед нанесением пленки нитрида хрома для улучшения ее адгезии на подложку наносили слой чистого хрома толщиной 100 нм. Пленки нитрида хрома получали в смеси аргона и азота в соотношении 1:2, что обеспечивало стехиометрический состав пленок.

У всех пленок наблюдалась типичная колончатая структура. Средняя шероховатость поверхности всех полученных пленок была 8–9 нм. Твердость и модуль упругости пленок CrN достигали соответственно 22 ГПа и 240 ГПа и слабо зависели от частоты импульсов смещения. Коэффициент трения был минимален при низшей частоте импульсов смещения. Существенно зависела от частоты импульсов смещения подложки кристаллографическая структура получаемых на ней пленок CrN. При частотах 2–20 кГц пленки демонстрировали предпочтительную ориентацию (200). Дальнейшее увеличение частоты приводило к изменению предпочтительной ориентации от (200) к (220).

У пленок нитрида титана тоже меняется структура и увеличивается твердость при увеличении отрицательного импульсного смещения [8, 18, 36, 37, 42]. В частности в работе [42] покрытия из нитрида титана были получены импульсным реактивным распылением из разбалансированного магнетрона. Титановая мишень имела размеры  $300 \cdot 100$  мм<sup>2</sup>. Напротив рабочего магнетрона был установлен такой же магнетрон, чтобы создать замкнутое магнитное поле и этим достичь максимального отношения потока ионов к потоку атомов распыляемого вещества на подложку.

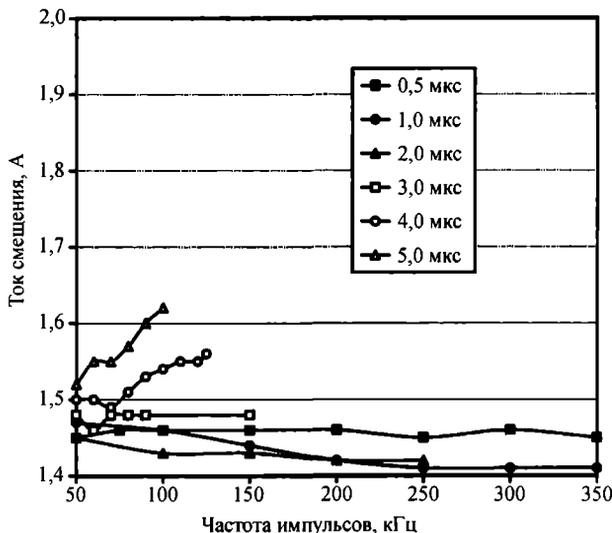
Частота рабочих импульсов была 100 кГц с коэффициентом нагрузки 50–100% и паузой 5 мкс. ИП магнетрона работал в режиме стабилизированной мощности. Такой же ИП использовали для подачи отрицательных импульсов

смещения на подложку в режиме стабилизированного напряжения. Стандартный режим нанесения: мощность разряда 1,5 кВт, напряжение смещения  $-50$  В, общее давление 0,24 Па, расстояние до подложки 110 мм, время нанесения 120 мин. Для сравнения покрытия были также нанесены и распылением постоянным током. В каждом процессе перед напуском азота наносили адгезионный подслои из титана толщиной 50 нм.

Было установлено [42], что чем больше поток энергичных ионов на подложку, тем больше изменения структурных и морфологических свойств покрытий. Из-за этого трибологические свойства пленок, полученных при импульсном смещении, улучшаются. Импульсное распыление и импульсное смещение увеличивало плотность покрытий, их твердость, адгезию, уменьшало шероховатость, коэффициент трения и скорость износа по сравнению с распылением на постоянном токе.

Влияние подачи импульсного СЧ смещения на подложку при мультианодном магнетронном распылении рассмотрено в работе [43] и при распылении дуальными оппозитными магнетронами в работе [44]. В обеих работах использовали ИП синусоидального тока частотой 40–100 кГц с выходным трансформатором, имеющим среднюю точку у вторичной обмотки. В первой работе два анода были подключены к концам вторичной обмотки, а мишень — к средней точке. Во второй работе к концам вторичной обмотки были подключены мишени дуальных магнетронов.

В обеих работах проводящая подложка была подключена к средней точке выходного трансформатора ИП синусоидального тока. Без резистора или до-



**Рис. 3.29.** Влияние частоты импульсов смещения подложки на ток смещения для различных длительностей импульсов [39]. Условия нанесения: напряжение смещения  $-50$  В, ток магнетронов 5,0 А

полнительного источника смещения подложка, напрямую соединенная со средней точкой, работает как дополнительный катод. В проведенных экспериментах подключение подложки осуществлялось через переменный резистор или через дополнительный источник смещения (рис. 3.30). Плотность плазмы у подложки определяется током через нее. Резистор в цепи подложки уменьшает ионный ток на подложку, ее потенциал и, соответственно, энергию бомбардирующих ее ионов. В период времени, когда положительный потенциал приложен к подложке, он может притягивать из плазмы электроны и дополнительно нагревать подложку.

Величину тока смещения как ионного, так и электронного, регулировали переменным резистором в цепи смещения (рис. 3.30). Когда потенциал мишени высокий и плазма поддерживается током разряда, подложка имеет значительный отрицательный потенциал по отношению к аноду и, следовательно, к плазме. В это время ток на подложку определяется бомбардировкой положительными ионами. Его величина находится в диапазоне от десятков до сотен миллиампер, пропорциональна плотности плазмы около подложки и строго зависит от величины резистора в цепи смещения. Когда же потенциал мишени низкий, катод, анод и подложка имеют примерно один потенциал, и на подложку течет значительный электронный ток. Этот электронный ток определяется разрушением плазменной оболочки около этих электродов. За счет него подложка нагревается дополнительно.

Суммарный поток энергии на подложку и удельный поток энергии, приходящийся на одну нанесенную молекулу  $Al_2O_3$ , в зависимости от величины резистора в цепи смещения, показан на рис. 3.30. Чем меньше величина резистора в цепи смещения, тем больше эти энергии. Кроме того, уменьшение величины резистора в цепи смещения увеличивало плотность упаковки пленок  $Al_2O_3$  с 0,89 до 0,94, их коэффициент преломления и кристалличность. Сначала обнаруживались  $\beta$ -фаза и другие метастабильные фазы, а затем стабильная  $\alpha$ -фаза. Из-

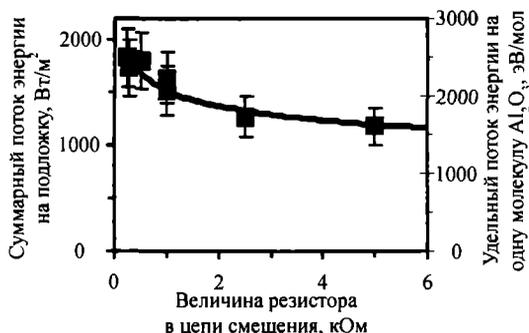


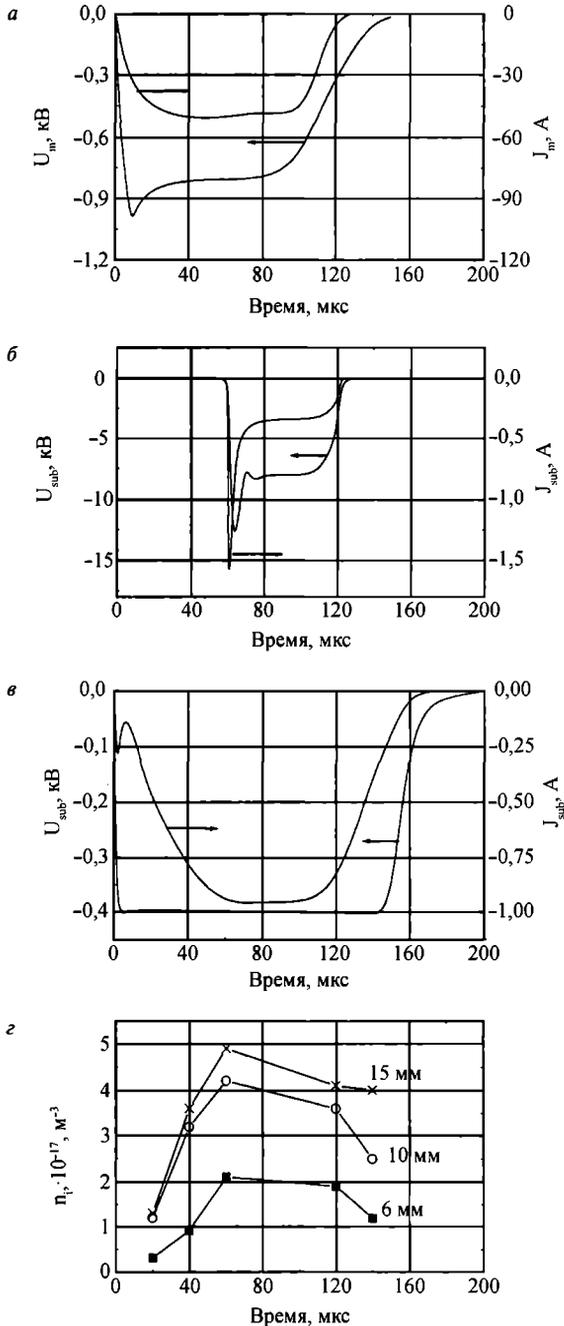
Рис. 3.30. Суммарный поток энергии на подложку и удельный поток энергии на одну молекулу  $Al_2O_3$  в зависимости от величины резистора в цепи смещения [44]. Мощность разряда 500 Вт

менением величины резистора удалось оптимизировать шероховатость и коррозионную стойкость пленок  $Al_2O_3$ .

Влияние подачи импульсного СЧ смещения на подложку при одновременном распылении из 8 разбалансированных магнетронов (четыре пары дуальных магнетронов) рассмотрено в работе [45]. В двух магнетронах были установлены хромовые мишени и в шести — мишени из углерода. К каждой паре дуальных магнетронов были подключены СЧ ИП с частотой синусоидальных импульсов 40 кГц. А к проводящей стальной подложке был подключен источник отрицательных униполярных импульсов прямоугольной формы частотой 40 кГц, не синхронизированный с основным СЧ ИП. Коэффициент нагрузки импульсов смещения был 80% во время очистки поверхности подложки ионами аргона и 60% — во время нанесения покрытия. Очистка поверхности подложки перед нанесением покрытия проводилась в течение 20 мин. отрицательными импульсами смещения с амплитудой 700 В и при давлении аргона 3,0 Па. При нанесении покрытия использовали импульсы смещения от  $-100$  до  $-200$  В. Скорость нанесения покрытия практически не зависела от такой величины смещения. В результате были получены легированные хромом алмазоподобные покрытия с высокой адгезией к стали, высокой твердостью по Виккерсу  $1,5 \cdot 10^{10}$  Па, гладкой поверхностью и низким коэффициентом трения — 0,09 [45].

В работе [45], как мы видели, смещение на подложку подавали не синхронно с распыляющими импульсами, то есть независимо от них. Но импульсное смещение на подложку при импульсном распылении можно подавать на подложку синхронно с основными рабочими импульсами. Такую подачу смещения исследовали при импульсном распылении из одиночного магнетрона в работе [46]. Полученные эпюры напряжения и тока приведены на рис. 3.31, а. Исследовали влияние СЧ смещения подложки с низким и высоким напряжением смещения. Рис. 3.31, б представляет осциллограмму высокого напряжения смещения  $U_{sub}$  и соответствующего тока  $I_{sub}$  импульсного смещения подложки. Уменьшение напряжения смещения во время импульса связано с разрядкой конденсатора на выходе ИП, обеспечивающего смещение. Длительность импульса высокого напряжения смещения 60 мкс. Форма тока на подложку зависит от состояния плазмы в промежутке между мишенью и подложкой. Время, необходимое для формирования стабильной плазмы, составляет 5—7 мкс. Далее ток на подложку остается почти постоянным до конца импульса напряжения.

Длительность импульса низкого напряжения смещения  $U_{sub}$  была увеличена до 160 мкс. Форма тока смещения в этом случае определяется процессами генерации и регенерации плазмы (рис. 3.31, в). Время, необходимое для формирования стабильной плазмы, в этом случае составляло уже 15—20 мкс. Далее ток на подложку оставался почти постоянным до конца импульса напряжения. Плотность плазмы, генерируемой при импульсном распылении графита, до-



**Рис. 3.31.** Временные зависимости: *а* — напряжения  $U_m$  и тока  $I_m$  импульсно-магнетронного разряда; *б* — высокого напряжения  $U_{sub}$  и соответствующего тока  $I_{sub}$  импульсного смещения подложки; *в* — низкого напряжения  $U_{sub}$  и соответствующего тока  $I_{sub}$  импульсного смещения подложки; *г* — плотность плазмы магнетрона  $n_i$  при различных расстояниях от магнетрона [46]

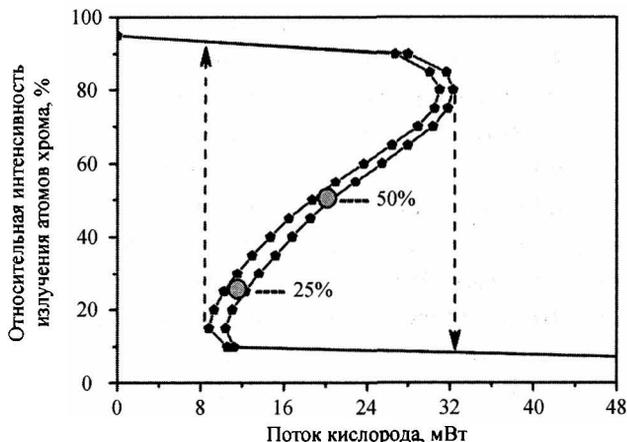
стигала  $1017\text{--}1018\text{ м}^{-3}$ , что на несколько порядков больше, чем при распылении на постоянном токе в тех же условиях ( $1016\text{ м}^{-3}$ ).

В результате было показано [46], что высоковольтное импульсное смещение подложки, синхронизированное с импульсами, распыляющими графит, дает возможность получить высококачественные алмазоподобные пленки с повышенной адгезией при больших скоростях нанесения до  $1\text{ мкм/час}$ . Авторы [46] считают, что улучшение качества покрытия произошло из-за бомбардировки высокоэнергичными ионами. Это привело к выбиванию с поверхности пленки атомов примесей и атомов углерода, не образующих устойчивой структуры алмазоподобного углерода. Этому также сопутствует перемешивание материалов пленки и подложки около их поверхности раздела. Поэтому алмазоподобные пленки, нанесенные при высоком напряжении смещения подложки, имеют более высокую адгезию по сравнению с пленками, нанесенными при низком напряжении смещения подложки.

Целью работы [47] было получение пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с кристаллической структурой при низкой температуре подложки, не превышающей  $100\text{ °C}$ , используя импульсное отрицательное смещение. На подложку во всех экспериментах подавали отрицательные импульсы с амплитудой  $0\text{--}40\text{ В}$ , частотой  $250\text{ кГц}$  и коэффициентом нагрузки  $60\%$ . В экспериментах [47] меняли частоту рабочих импульсов. При этом использовали два режима: режим  $2F$ , в котором частота рабочих импульсов ( $130\text{ кГц}$ ) значительно ниже частоты импульсов смещения, и режим  $1F$ , в котором частота импульсов, подаваемых на магнетрон ( $250\text{ кГц}$ ), не отличалась от частоты импульсов смещения и была синхронна с ними.

Пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  получали реактивным распылением мишени хрома из одного из пары разбалансированных магнетронов с замкнутыми магнитными полями, расположенных оппозитно на расстоянии  $140\text{ мм}$  друг от друга [47]. Мощность, подводимая к хромовой мишени, была  $1200\text{ Вт}$  во всех процессах. Процесс распыления контролировали по оптической эмиссии на длине волны  $521\text{ нм}$ , испускаемой атомами хрома в плазме. Поток кислорода в камеру использовали таким, чтобы величина сигнала оптической эмиссии была  $25\%$  или  $50\%$  от величины сигнала оптической эмиссии хрома при распылении в чистом аргоне (рис. 3.32).

В обоих режимах ( $2F$  и  $1F$ ) на эпюрах напряжения импульсов на мишени присутствует максимум напряжения. Максимальное отрицательное напряжение примерно в три раза выше, чем средняя величина напряжения, показываемая источником питания. Это увеличивает плотность плазмы, повышает энергию распыленных атомов и оказывает сильное влияние на распределение по энергиям заряженных частиц, бомбардирующих подложку. Исследование кристалличности получаемых пленок показали, что если энергия бомбарди-



**Рис. 3.32.** Зависимость интенсивности оптического излучения атомов хрома от потока кислорода в камеру [47]

рующих ионов слишком низкая, то образуются аморфные или только частично кристаллические пленки. Если энергия бомбардирующих ионов слишком высокая, то происходит аморфизация пленки. Существует узкий оптимальный диапазон энергий ионов, при котором получали кристаллические пленки при низких температурах подложки.

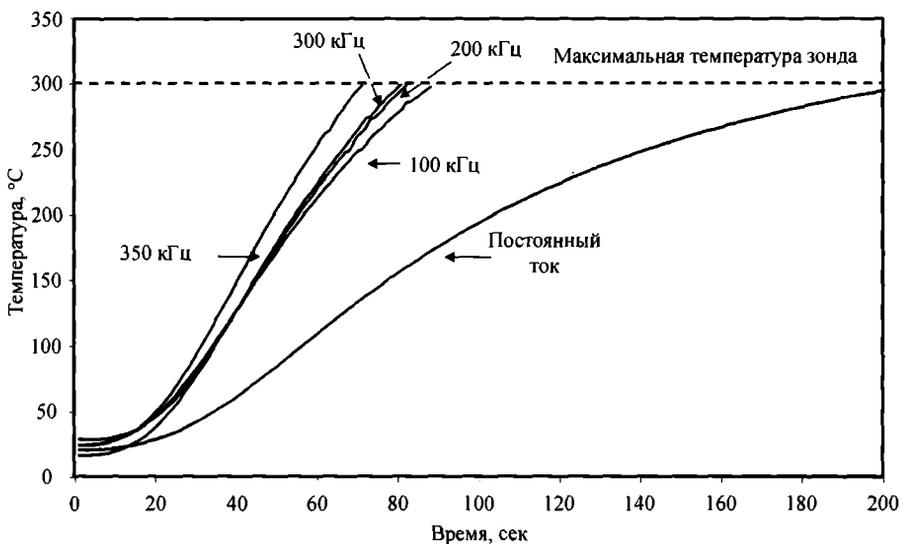
На изолированной подложке смещение было непостоянным и менялось синхронно с напряжением на мишени. При подаче смещения на подложку эюра напряжения в способе 1F была более гладкая и не содержала ВЧ «звона». Кроме того, эюра напряжения в способе 1F содержала более высокий выброс положительного напряжения в начале паузы между импульсами. Последствие этого — разность между потенциалом плазмы и потенциалом подложки остается низкой, предотвращая тем бомбардировку подложки ионами с высокими энергиями.

При способе смещения 2F пленки, полученные при низких температурах подложки, были более кристаллическими. Объясняется это тем, что при способе подачи смещения 2F увеличивается плотность плазмы из-за осцилляций потенциала подложки, поэтому большее количество различных заряженных частиц может принять участие в бомбардировке подложки. Кроме того, при низкой частоте рабочих импульсов (130 вместо 250 кГц) генерируется более высокий максимум напряжения рабочего импульса. Последствие этого — более высокая энергия отрицательно заряженных ионов, эмитируемых из мишени, ускоренных разностью потенциалов мишени и плазмы и бомбардирующих подложку. Нейтральные частицы, отраженные от мишени, тоже более интенсивно бомбардируют подложку. Поэтому способ подачи смещения 2F более эффективен при получении кристаллических пленок окисла хрома на подложке с низкой температурой (около 100 °С).

Итак, как мы видели, при традиционном распылении на постоянном токе бомбардировка растущей пленки положительно заряженными ионами создается использованием электрического отрицательного смещения подложки, благодаря которому положительные ионы из плазмы разряда ускоряются к подложке. В тех же условиях при импульсном распылении, используемом совместно с импульсным отрицательным смещением подложки, к ней направляется поток ионов с более широким диапазоном энергий. Таким образом, подача отрицательных импульсов напряжения смещения на подложку позволяет значительно расширить диапазоны плотностей потока заряженных частиц на подложку и их энергий. Это позволяет решать ряд технологических задач по управлению свойствами пленок.

#### *Нагрев подложек с помощью импульсного отрицательного смещения*

Издавна известный способ улучшения структуры и других свойств пленок — повышение температуры подложки. В работе [18] исследовалось влияние бомбардировки подложки заряженными частицами и смещения подложки на ее нагрев (рис. 3.33). Скорость нагрева оказалась выше при среднечастотном импульсном смещении из-за повышенной бомбардировки подложки заряженными частицами. Скорость нагрева увеличивалась с ростом частоты импульсов и увеличением величины напряжения смещения. Объясняется это как увеличением идущего на подложку ионного тока во время отрицательного импульса, так и большим электронным током на подложку во время паузы. Это с большой пользой используется при росте пленки и при предварительной очистке и подготовке поверхности подложки. В частности, это увеличивает плотность



**Рис. 3.33.** Зависимость скорости нагрева подложки от частоты импульсного смещения при среднем потенциале смещения  $-300$  В [18]



пленок окислов алюминия и титана, приближая структуру окисла титана к рутилу [18].

Сложная технологическая задача получения на деталях из нержавеющей стали достаточно толстых (150 мкм) термостойких пленок окислов металлов не может быть решена без нагрева детали до 800—950 °С. Получить такие температуры подложки за счет стороннего нагревателя очень трудно, так как требуется нагреватель с еще более высокой температурой. Кроме того, КПД такого нагревателя невысок из-за распространения его излучения на детали арматуры. Следовательно, необходим более эффективный способ нагрева.

Такой эффективный нагрев подложки в нашей работе с оппозитными дуальными магнетронами (см. раздел 9.2.7) осуществили с помощью подачи на подложку импульсного отрицательного СЧ смещения во время нанесения покрытия. Смещение на подложку подавали в виде униполярных отрицательных импульсов с частотой 50 кГц от отдельного СЧ ИП.

Покрытие наносили, распыляя неохлаждаемые металлические мишени в среде аргона и кислорода при токе разряда 24—25 А на установке Caroline D 12 В1 (раздел 9.2.7). Разряд поддерживали СЧ ИП, создающим биполярные импульсы с частотой 20 кГц, коэффициентом нагрузки 0,5 и напряжением 350 В.

Если включали смещение до зажигания магнетронного разряда, то магнетронный разряд зажигался с трудом. Поэтому смещение включали, когда разряд уже горел. Выключение смещения увеличивало ток разряда всего на 4%, то есть слабо влияло на магнетронный разряд после его возникновения.

Когда магнетронный разряд горел в аргоне, подача на подложку СЧ смещения 1300 В при токе 1,3 А (мощность 1,7 кВт) разогревала образец до начала видимого свечения. Стойки кассеты при этом светились еще более ярко и были уже оранжевыми. В это время на подложку наносили адгезионный слой распыляемого металла.

При добавлении кислорода в разряд ток смещения на подложку быстро увеличивался. После подачи кислорода, необходимого для проведения реактивного процесса, ток смещения вырос до 3 А. Объясняется это тем, что с появлением пленки окисла на нагретой подложке коэффициент вторичной эмиссии увеличивался. Так как ИП обладал падающей выходной характеристикой, то одновременно напряжение смещения снижалось до 350 В (мощность 1,05 кВт).

Простой расчет показал, что скорость травления пленки, растущей со смещением, близка по величине к скорости осаждения этой пленки. И действительно, при подаче смещения скорость осаждения пленки резко упала. Поэтому после напуска кислорода снижали напряжение смещения до 100—150 В, чтобы не было заметного распыления растущей пленки.

Для нагрева до 800 °С подложки, окруженной экраном (неохлаждаемыми мишенями) с температурой 700 °С, по расчету необходимо 12 кВт/м<sup>2</sup>. На одной

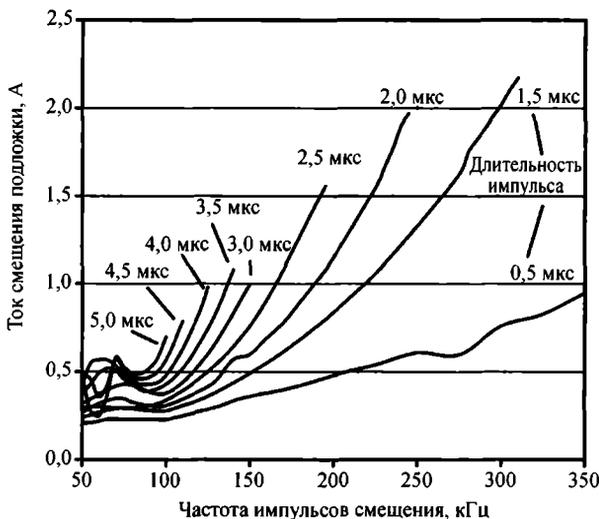
позиции осаждения устанавливаются подложки с площадью поверхности  $0,03 \text{ м}^2$ , поэтому необходима мощность  $0,36 \text{ кВт}$ . Тогда при напряжении смещения  $100 \text{ В}$  необходим ток смещения  $3,6 \text{ А}$ . Таким образом, используемого источника смещения вполне достаточно, чтобы достичь температуры подложки  $800 \text{ }^\circ\text{С}$ .

После нанесения слоя окисла толщиной  $100\text{--}150 \text{ мкм}$  образованный им конденсатор с площадью поверхности  $0,03 \text{ м}^2$  имеет емкость не менее  $0,077 \text{ мкФ}$ . При частоте источника смещения  $50 \text{ кГц}$  и напряжении  $100 \text{ В}$  пропускаемый конденсатором ток будет  $1,85 \text{ А}$ . Это значит, что большую часть процесса нанесения можно поддерживать заданную температуру нагрева и даже разогреть подложку заново после длительной паузы в напылении.

Эксперимент показал, что разогрев подложки только до начала осаждения слоя толщиной  $150 \text{ мкм}$  не обеспечивал достаточной его адгезии и термостойкости. Достаточная адгезия и термостойкость покрытия были получены тогда, когда нагрев подложки при токе СЧ смещения  $3 \text{ А}$  продолжался весь процесс осаждения.

#### *Очистка поверхности подложек непосредственно перед нанесением пленки*

Как известно, ионная бомбардировка — эффективный способ предварительной очистки подложки, что улучшает качество получаемых пленок, то есть повышает их адгезию, и при использовании одновременно с нанесением понижает внутренние напряжения в пленках. Обычно ионную бомбардировку осуществляют с помощью ионно-лучевого источника. Однако этот процесс может быть осуществлен с помощью самого магнетронного источника, используемого в специальном режиме. Типичный режим предварительной очистки поверхности под-



**Рис. 3.34.** Влияние частоты импульсов смещения на ток смещения подложки для импульсов различной длительности [39]

ложки — малая мощность магнетронов при высоком напряжении смещения [39, 48]. При этом поток ионов на подложку особенно сильно возрастает при малых расстояниях мишень-подложка.

Авторы [39] исследовали применение предварительной очистки подложки ионным распылением непосредственно в камере, как основное условие, гарантирующее получение хорошей адгезии пленки. В работе [39] исследования проводили на промышленной установке, оснащенной системой нанесения пленок из потока ионов, полученных распылением материала в разбалансированных магнетронах с замкнутыми магнитными полями. Установка была оснащена четырьмя магнетронами, расположенными через  $90^\circ$  в круглой вакуумной камере диаметром 660 мм. Все магнетроны были оснащены титановыми мишенями. Для распыления на магнетроны подавали напряжение постоянного тока. Давление аргона в камере поддерживали 0,17 Па.

В центре камеры вращался барабан с подложками. Предварительную очистку подложек проводили при подаче на подложки импульсов с амплитудой  $-500$  В в режиме стабилизированного напряжения. При этом ток разряда магнетронов устанавливали небольшой величины 0,4 А. В этих условиях скорость нанесения пленки на подложки была много меньше, чем скорость ее удаления ионным распылением, что делало необязательным применение заслонки. Такой очистки обычно было достаточно, чтобы удалить основные загрязнения с поверхностей подложек.

Чтобы исследовать влияние частоты импульсов смещения на величину тока смещения, частоту варьировали от 50 до 350 кГц, а длительность им-

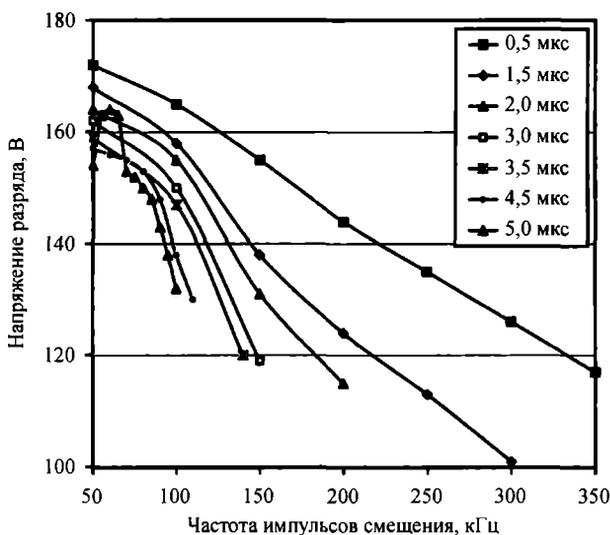


Рис. 3.35. Влияние частоты импульсов смещения подложки на отрицательное напряжение одиночного магнетрона [39]. Магнетрон работал при стабилизированном токе 0,4 А

пульсов — от 0,5 до 5 мкс. Полученные результаты приведены на рис. 3.34. При коротких длительностях импульса имеет место монотонное увеличение тока смещения с ростом частоты. При больших длительностях импульса поведение тока смещения подложки усложняется, но тем не менее максимальные токи смещения более 0,2 А были достигнуты при наибольших частотах примерно 300 кГц и длительности импульса 1,5 мкс. Было также найдено, что при выключенном магнетронном разряде ток на подложку в режиме ее предварительной очистки всего лишь немного ниже тока с включенным магнетронным разрядом.

Авторы [39] обнаружили, что при импульсном смещении подложки рабочее напряжение магнетрона при небольшом токе разряда 0,4 А реагирует на изменения параметров смещения подложки. На рис. 3.35 это показано для работы одного магнетрона. Как правило, величина рабочего напряжения монотонно снижается при увлечении частоты смещения, исключая наибольшие длительности импульсов. Для заданной длительности импульсов наименьшая величина рабочего напряжения магнетрона наблюдалась при смещении подложки импульсами максимальной частоты. Для длительности импульса 1,5 мкс напряжение магнетрона снижается на 40% при росте частоты импульсов смещения от 50 до 300 кГц. Таким образом, повышенная электронная плотность и ионизация вблизи подложек, созданные импульсным смещением, влияют на плазму магнетронов, когда они работают при низких токах разряда. Это проявляется в значительном падении напряжения разряда, необходимом для поддержания этого тока разряда.

Одно из основных преимуществ импульсного смещения подложки заключается в повышении эффективности ионизации, имеющей место, в частности, при низких токах магнетронного разряда. Применение такого смещения облегчает предварительную очистку подложки даже без разряда магнетрона. Технологические преимущества предварительной очистки подложки подачей на них импульсного смещения заключаются в том, что она способна:

а) очистить поверхность подложки от диэлектрического окисла без проблем, связанных с зарядовыми явлениями,

б) достичь заданного ионного тока при низком напряжении, подходящем для травления термочувствительных подложек и исключая нарушение кромок режущих инструментов,

в) обеспечить большую однородность очистки и адгезии,

г) сочетаться с широким диапазоном возможных конфигураций подложек и оснасток, их размеров и т. п. без усложнения оборудования.

Реже используется ВЧ смещение подложки для очистки поверхности подложек непосредственно перед нанесением алмазоподобных пленок с примесью металлов Me-DLC (Me: Mo, Ti, W, Nb). Пленки наносили реактивным



магнетронным распылением металлической мишени в смеси аргона и метана биполярными импульсами [49]. Стекланные и кремниевые подложки располагали на водоохлаждаемом держателе в 10 см от мишени. Во время нанесения пленок к держателю подводили ВЧ мощность такую, чтобы достичь отрицательного потенциала автосмещения на них 200 В [49]. А перед нанесением пленки для достижения высокой адгезии подложки очищали ионной бомбардировкой 5 мин. при ВЧ мощности 100 Вт в аргонной плазме при давлении 0,5 Па. В этом режиме потенциал автосмещения подложки достигал  $-800$  В [49]. Такая предварительная очистка значительно улучшила адгезию алмазоподобных пленок.

### 3.2.4. Среднечастотное импульсное положительное смещение

Специалистам, занимающимся нанесением тонких пленок в вакууме, хорошо известен один из видов брака — следы разряда (пробоя) на нанесенной металлической пленке. Они представляют собой тонкие ветвящиеся прозрачные дорожки. Появляться они могут при какой-либо плазменной обработке, в том числе и при магнетронном нанесении. Причиной их возникновения является либо отрицательный потенциал смещения от специального ИП, либо отрицательный потенциал автосмещения, который сама плазма создает на подложке. Если его величина больше, чем потенциал ионизации рабочего газа, то может возникнуть локальный несамостоятельный разряд. Для возникновения дугового разряда в среде аргона достаточно потенциала величиной 16 В. Кроме того, чтобы локальный разряд оставил следы на пленке, величина такого потенциала должна превышать пороговый потенциал ионного распыления материала пленки, составляющий для различных металлов от 13 до 30 В [50].

При магнетронном нанесении величина потенциала пленки может быть как выше, так и ниже порогового. Она существенно зависит, как мы видели ранее, от материала пленки, от режимов и конструкции магнетронов и способов их питания. В частности, она невелика при нанесении пленок меди и серебра, всего 8—14 В. Более высокие потенциалы возникают при нанесении пленок алюминия или в случае нанесения нитрида алюминия на металлическую пленку, например серебра: 30—70 В. Поскольку минимальный потенциал распыления серебра в аргоне 15 В, то 30—70 В уже достаточно не только для возникновения пробоев на пленку, но и для ее ионного фрезерования.

Во время пробоя на пленке образуется катодное пятно малого диаметра (5—15 мкм). В нем идет интенсивная бомбардировка пленки ионами из плазмы и происходит быстрое распыление атомов металла. После чего пятно передвигается на свежие участки пленки, создавая на ней причудливые узоры. К катодному пятну электроны стягиваются с остальной поверхности металлической пленки, контактирующей с плазмой основного разряда, поэтому,

чем ниже поверхностное сопротивление пленки, тем успешнее поддерживается пробой. Это хорошо подтверждается практикой: на более толстых металлических пленках вероятность возникновения пробоев существенно выше, а след их шире.

Возникновение пробоя на металлической пленке облегчается наличием на ней слоя диэлектрика, имеющего обычно больший, чем у металла, коэффициент вторичной ионно-электронной эмиссии. Такая ситуация возникает при нанесении на металлическую пленку диэлектрической или при нанесении самой металлической пленки в плохом вакууме, когда диэлектрик образуется за счет реакции металла с остаточными газами. Поэтому образование следов пробоев на пленке резко учащается при возникновении течи воздуха или воды в вакуумную камеру. Улучшение вакуума обычно помогает при нанесении металлических пленок, но практически бесполезно при нанесении диэлектрика на металлическую пленку в реактивном процессе нанесения.

Может показаться, что исключить появление пробоев можно, просто заземлив пленку. При этом снизится разность потенциалов между ней и плазмой. Однако это не приводит к положительному результату, так как резко увеличивает электронный ток на пленку. В результате на электрическом сопротивлении пленки до точки заземления сохраняется высокая разность потенциалов, достаточная для возникновения пробоев.

Исключить появление пробоев на пленке могла бы подача на нее положительного смещения. В этом случае пленка по отношению к плазме становится не катодом, а анодом. Действительно, следы на пленке от пробоев пропадают, но пленка перегревается из-за повышенной электронной бомбардировки. Поэтому этот метод борьбы с пробоями не применяется.

Итак, подача любого постоянного смещения на пленку не решает описанной проблемы. Решить ее удалось подачей импульсного положительного смещения на пленку. Это было осуществлено в установке нанесения покрытий на рулонные материалы [51]. На пленку серебра толщиной 9 нм периодически подавали положительные кратковременные импульсы, которые прекращали ее работу в качестве катода и тем прерывали пробой. Как и ожидалось, экспериментально было получено, что чем выше частота следования импульсов, тем короче следы пробоев на пленке. Если без импульсного смещения образуются следы длиной до одного метра, то при частоте импульсов 1 кГц длина уменьшается до 100 мм. При частоте 2 кГц следы видны уже в виде отдельных нитей длиной 40—100 мм, а уже при 4 кГц следы пробоев на пленке не видны. Таким образом, эта частота в данном случае была достаточна для подавления пробоев.

Для определения оптимальной длительности импульсов рассмотрим эпюры напряжений и токов импульсов (рис. 3.36). Они были получены, когда источник импульсного смещения подавал прямоугольные импульсы с амплитудой +50 В

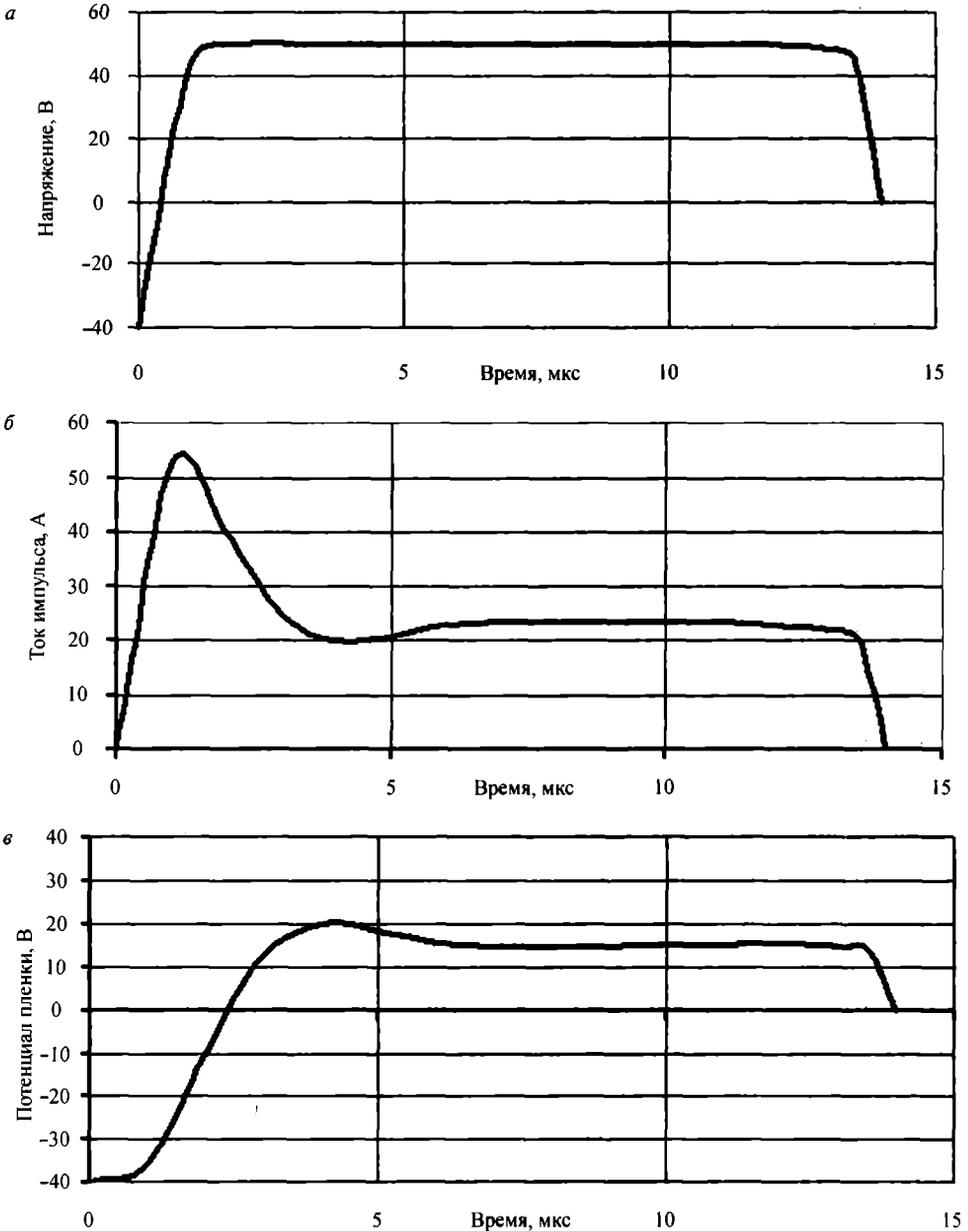


Рис. 3.36. Эпюры напряжений и токов импульсов на подложке

на металлический вал перемоточного устройства (рис. 3.36, а). Эти импульсы заряжали конденсатор, образованный проводящей пленкой, подложкой и барабаном, на котором перемещалась пленка. Его емкость определяется материалом и толщиной подложки, площадью ее соприкосновения с барабаном. В нашем случае емкость равна примерно 1 мкФ. В процессе зарядки конденсатора напряжение на нем меняется от плавающего потенциала  $-40$  В до положительных

значений (рис. 3.36, *в*), а ток импульса снижается от максимальной величины в начале импульса до тока, равного электронному току из плазмы на пленку, имеющую положительный потенциал (рис. 3.36, *б*).

Пока ток импульса снижается, потенциал пленки растет до положительных значений. В это время разность потенциалов между пленкой и плазмой уменьшается и становится меньше минимального потенциала распыления. В результате пленка уже не может быть удалена разрядом между ней и плазмой. А когда потенциал пленки становится еще более положительным, пленка перестает быть катодом. Поэтому, если такой разряд и возник в промежутке между импульсами, то первый же импульс гасит его.

Величина достигнутого пленкой потенциала зависит от длительности импульса: чем длиннее импульс, тем выше потенциал. Но излишне длинные импульсы могут дать дополнительный нагрев пленки, а снижать длительность ниже определенного предела нельзя. Допустимая минимальная длительность импульса определяется по эююре тока импульса: на ней обязателен участок установившегося тока электронов из плазмы разряда. В работе [51] минимальная длительность импульса оказалась равной 6–10 мкс (при периоде 250 мкс). В других случаях, когда емкость конденсатора, образованного проводящей пленкой, подложкой и держателем подложки, существенно меньше, длительность импульса может быть менее 1 мкс.

Таким образом, применение импульсного положительного смещения высокой скважности (25–200) позволяет полностью исключить появление на металлической пленке следов пробоев даже при магнетронном нанесении на нее диэлектрической пленки.

### 3.3. Влияние дополнительного ВЧ поля в импульсном магнетронном распылении

Как было показано выше, интенсивная бомбардировка подложки заряженными частицами может приводить как к уплотнению структуры пленок, так и к образованию структурных дефектов в растущей пленке и порче изделия. Поэтому при импульсном реактивном распылении возникает необходимость в разных случаях как увеличить, так и уменьшить ионную бомбардировку растущей пленки. Управлять этим можно, создав дополнительное ВЧ поля в объеме между мишенью и подложкой.

Дело в том, что при магнетронном распылении основная ионизация имеет место у мишени, а у подложки она меньше. Поэтому для получения твердых покрытий приходится поддерживать высокие температуры подложки или увеличивать приток энергии к ней за счет бомбардировки ее ускоренными иона-

ми. Для увеличения бомбардировки подложки была использована технология осаждения из ионизированных паров (IPVD), в частном случае — магнетронного распыления с дополнительной ионизацией [52—56].

Для осуществления такой технологии ВЧ катушка была расположена между разбалансированным магнетроном с алюминиевой мишенью и подложкой (рис. 3.37) [52—55]. Катушка имела несколько витков из медной трубки, по которой циркулировала охлаждающая вода. Диаметр витков примерно равен габаритам магнетрона. Катушка создавала ВЧ поле промышленной частоты 13,56 МГц, которое резко увеличивало ионизацию молекул газов и распыленных атомов, особенно вблизи подложки. Степень ионизации распыленных атомов росла с ростом ВЧ мощности и достигала в насыщении 80% [54]. Созданные ионы электрическим полем смещения положки направляются к ней перпендикулярно к ее поверхности. Поток бомбардирующих ионов варьировался изменением ВЧ мощности: 50, 100 и 150 Вт, а их энергия — изменением потенциала смещения подложки [52]. Такое магнетронное распыление с дополнительной ионизацией повышает эффективную температуру растущей пленки, что увеличивает долю кристаллической фазы и, соответственно, твердость пленок.

К мишени магнетрона подводили [52] биполярные импульсы частотой 20 кГц с отрицательным напряжением  $-343$  В в течение 40 мкс и с положительным напряжением  $+51$  В в течение 10 мкс. Подложка была подключена к ИП, от

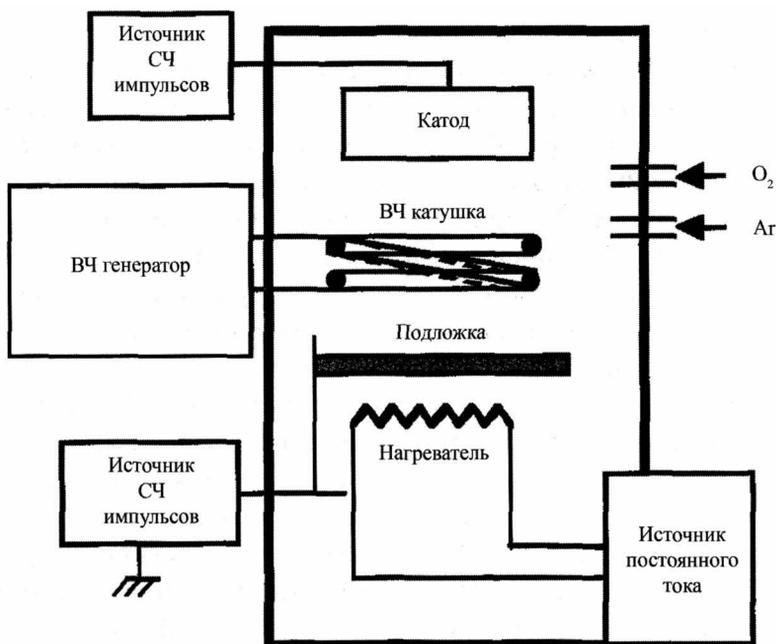


Рис. 3.37. Схема магнетронного распыления с дополнительной ионизацией [53]

которого получала отрицательные импульсы с амплитудой  $-30$ ,  $-70$  или  $-140$  В. Общее давление газов в камере было  $0,8$  Па, из них аргона  $0,7$  Па и кислорода  $0,1$  Па. Время нанесения было 4 часа, за которые получали пленку толщиной  $1$  мкм независимо от вариаций параметров процесса. Результаты экспериментов приведены на рис. 3.38.

Известно [52], что для окисла алюминия характерен полиморфизм, из-за которого свойства покрытий существенно зависят от условий получения. Известны следующие фазы:  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $\delta$  и  $\theta$ . Из них только  $\alpha$ -фаза является стабильной. Чтобы получить поликристаллические покрытия, необходима температура подложки более  $500$  °С. Однако при интенсивной ионной бомбардировке растущей пленки поликристаллические покрытия, содержащие  $\kappa$  и  $\theta$  фазы, можно получить при температурах менее  $500$  °С — даже при  $370$  и  $430$  °С [52].

При малой величине амплитуды смещения  $-30$  В твердые покрытия окисла алюминия могут быть получены только при большой ВЧ мощности  $150$  Вт и температуре подложки  $550$ — $600$  °С [52]. При больших величинах амплитуды смещения  $-70$  В и  $-140$  В твердые покрытия окисла алюминия могут быть получены при любой ВЧ мощности. Необходимая минимальная температура подложки зависела от ВЧ мощности, причем оптимальной является мощность  $100$  Вт. То есть наиболее твердые покрытия при наименьших температурах подложки образуются при оптимальной ВЧ мощности  $100$  Вт и величине амплитуды смещения  $-70$  В. Таким образом, чем выше поток ионов на подложку или температура подложки, тем больше доля объема кристаллической фазы. Чем больше эта доля, тем тверже покрытие.

В работе [55] тоже исследовали нанесение диэлектрических пленок окисла алюминия методом нанесения из ионизированных паров (IPVD), полученных в результате дополнительной ВЧ ионизации. Дополнительную ионизацию создавали с помощью ВЧ катушки, расположенной между мишенью и подложкой. Схема рабочей камеры установки аналогична схеме, показанной на рис. 3.37. Алюминий распыляли с помощью магнетрона, к мишени которого подводили биполярные импульсы с частотой  $100$  кГц. Амплитуда отрицательных импульсов была  $200$ — $250$  В, а мощность — до  $2$  кВт. Амплитуда положительного импульса была  $10\%$  от амплитуды отрицательного.

Характеристики разряда при обычном (без включения ВЧ источника) магнетронном распылении алюминиевой мишени в смеси аргона и кислорода содержали обычные для них гистерезисные переходы. При подключении ВЧ источника генерируется вторичная плазма и создается значительно больше ионов аргона, алюминия и кислорода. В результате ток магнетронного разряда выше при включенном ВЧ источнике. Из-за этого скорость распыления мишени увеличивается, что мешает образованию на ней слоя окисла. В результате увеличивается критическое парциальное давление кислорода, при котором происходит

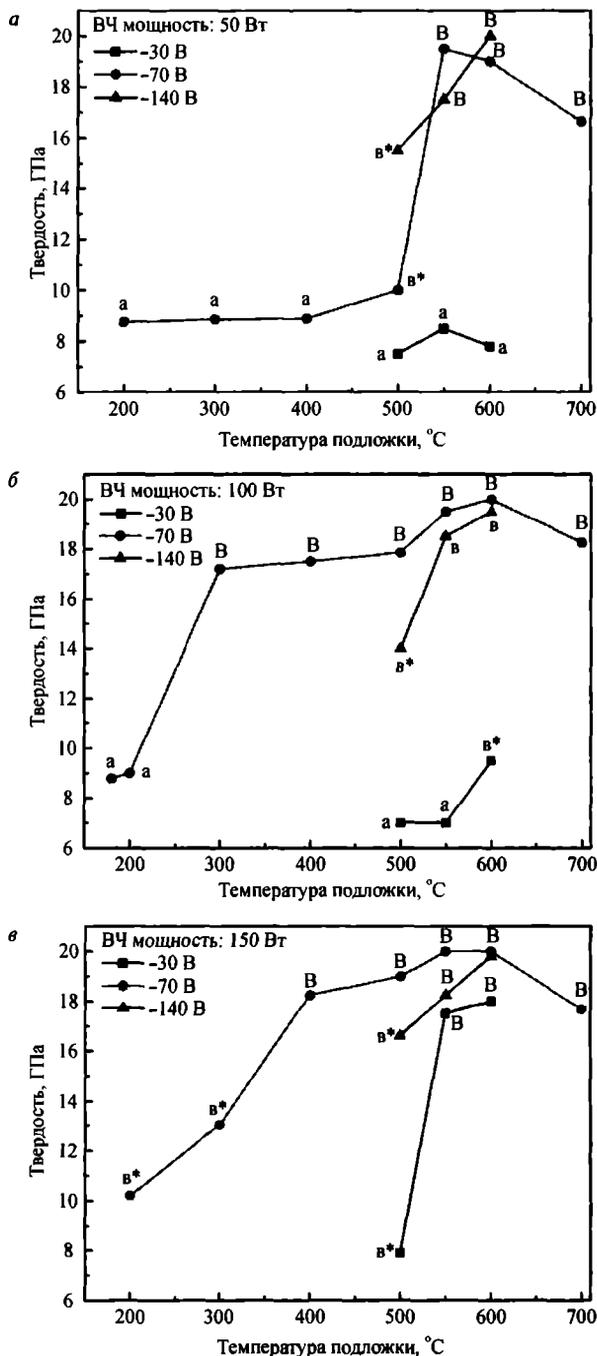


Рис. 3.38. Твердость пленок, нанесенных при смещении подложки –30, –70 или –140 В и различной ВЧ мощности в зависимости от температуры подложки [52]. Точки, отмеченные буквой «а», — аморфные пленки; точки, отмеченные буквой «в», — нанокристаллы в аморфной матрице и точки, отмеченные буквой «B», — кристаллические пленки

переход к состоянию окисленной поверхности мишени и к существенному снижению скорости нанесения. В этом случае состояние металлической поверхности мишени сохраняется в гораздо более широком диапазоне парциального давления кислорода, чем без ВЧ.

Кроме того, в ВЧ плазме происходит диссоциация молекул кислорода на атомы, которые более успешно окисляют поверхность растущей на подложке пленки. Поэтому пленка окисла алюминия образуется на подложке при более низком парциальном давлении кислорода. Было установлено [55], что при определенном парциальном давлении кислорода в разряде, при котором растущая пленка представляет собой окисел алюминия, поверхность мишени остается еще металлической. Более того, поскольку распыление  $Al_2O_3$  ионами кислорода происходит эффективнее, чем ионами аргона, то при более высоком парциальном давлении кислорода, когда на поверхности мишени начинает образовываться слой  $Al_2O_3$ , эффективность ионизации и распыления слоя окисла на поверхности мишени ионами кислорода достигает максимума. В этом режиме скорость нанесения стехиометрического окисла алюминия составляет примерно 50% скорости нанесения чистого алюминия.

Усиленная бомбардировка растущей пленки увеличивает ее плотность и снижает ее пористость по сравнению с пленкой, полученной без ВЧ ионизации. Одновременно поверхность пленки становится более гладкой, а кристаллические зерна — тонкими колоннами.

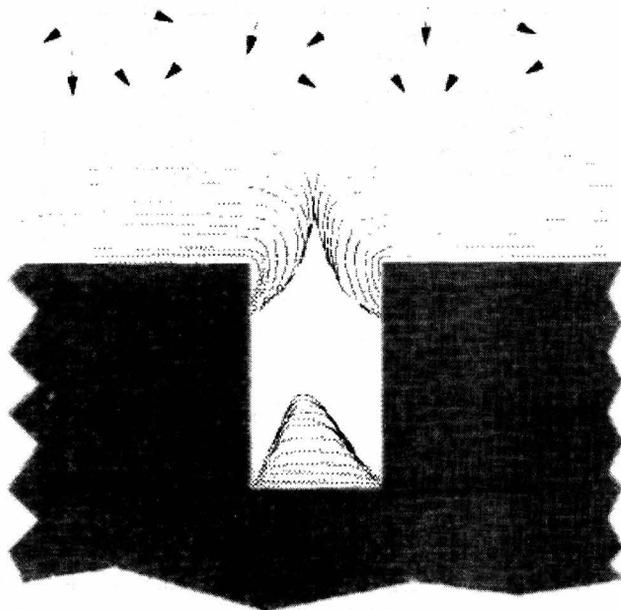
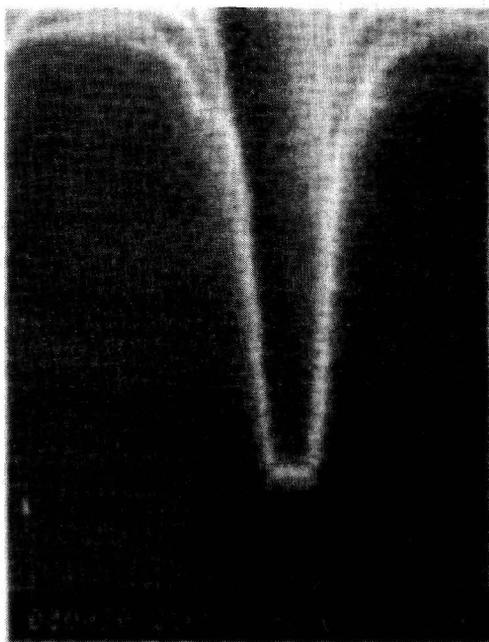


Рис. 3.39. Сечение пленки, осаждающейся на канавку, нанесенной при обычном магнетронном распылении [54]

Аналогичные зависимости структуры пленок от энергии и величины потока ионов на подложку при распылении с дополнительной ионизацией с помощью ВЧ катушки были получены для пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [53, 55], для пленок  $\text{Cu}$ ,  $\text{AlCu}$  и  $\text{Ti}$  [54] и для пленок  $\text{TiO}_2$  [56].

Дополнительная ионизация вблизи подложки создает еще один положительный эффект. Благодаря наличию разности потенциалов между подложкой и плазмой положительные ионы алюминия, образовавшиеся у подложки, ускорялись и двигались перпендикулярно к поверхности подложке практически коллимированным потоком. В результате улучшалось запыление стенок канавок или шероховатостей на поверхности подложки. Дело в том, что когда распыленные атомы приходят к подложке под всевозможными углами, плохо заполняются неровности поверхности или ступеньки (рис. 3.39). Задача заключается в том, чтобы покрытие стенок канавки и ее дна было примерно одинаковым. Обычно эта проблема решается коллимацией потока распыленных атомов, что очень дорого. В данном случае применение технологии магнетронного распыления с дополнительной ионизацией [54] позволило, создав направленный (коллимированный) поток ионизированных распыленных атомов, получить хорошее покрытие поверхностей канавки, у которой ширина была около 150 нм и отношение глубины к ширине примерно равно 5–6 (рис. 3.40). Толщина по-



**Рис. 3.40.** Сечение пленки нитрида титана, осажденной на поверхности канавки при комнатной температуре подложки с помощью реактивного магнетронного распыления с дополнительной ионизацией [54]

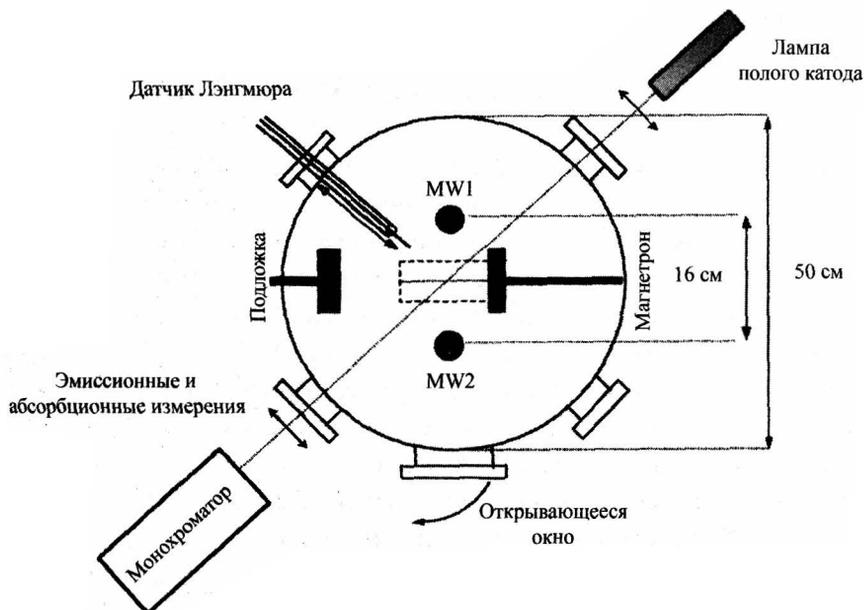


Рис. 3.41. Схема IPVD реактора (вид сверху) [57]

крытия на дне канавки равна половине толщины пленки на верхней поверхности структуры.

Ту же задачу создания коллимированного потока распыленных частиц решали в работе [57]. Если большинство IPVD реакторов содержат катушки с ВЧ током для дополнительной ионизации распыленных частиц (см. выше), то в работе [57] авторы применили реактор, состоящий из магнетрона с двумя СВЧ коаксиальными системами, дополнительно ионизирующими распыленные частицы.

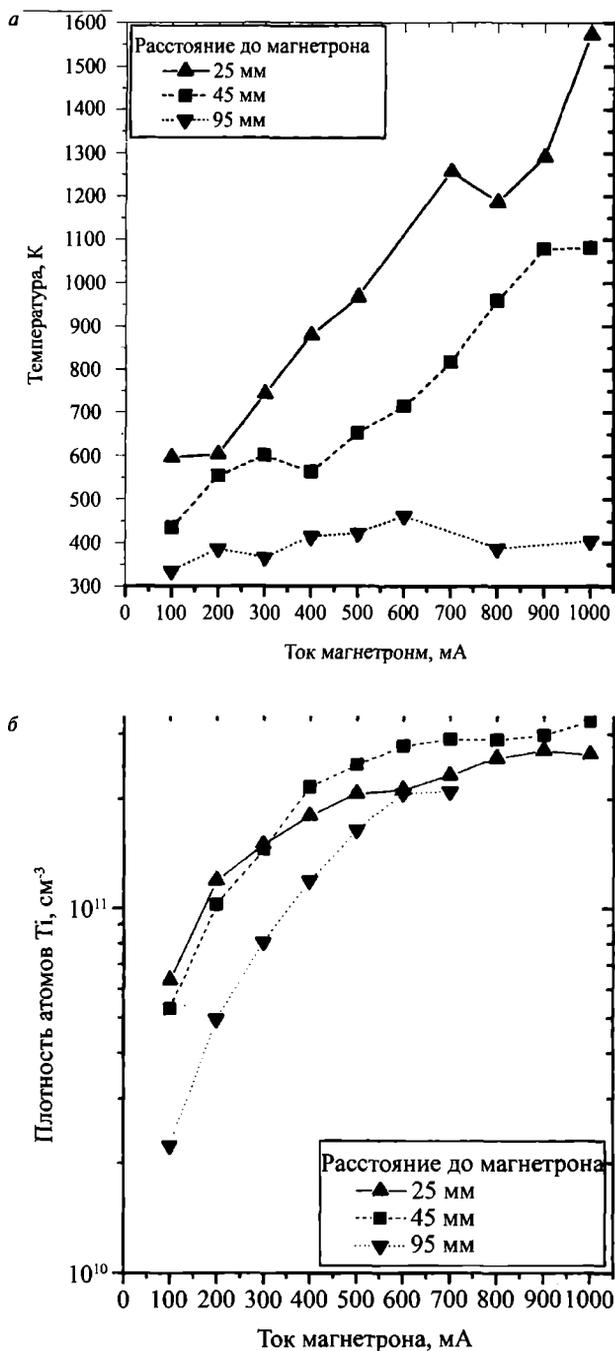
Схема IPVD реактора показана на рис. 3.41. В реакторе использован протяженный планарный магнетрон длиной 21 см и шириной 9 см расположенный вертикально. Между мишенью магнетрона и подложкой в вертикальной

плоскости перпендикулярно оси мишень-подложка расположены две микроволновые системы MW1 и MW2. Расстояние от них до мишени 4,5 см. Обе системы разнесены от оси реактора на 8 см. Чтобы избежать осаждения металлических пленок на кварцевые трубы этих систем, их закрыли экранами с вырезанными в них отверстиями шириной 1,5 см по всей длине кварцевых труб (рис. 3.42). Отверстия были направлены под углом  $45^\circ$  к подложке.



Рис. 3.42. Схема коаксиальной СВЧ системы [57]

Для питания магнетрона использовали ИП постоянного тока, а для питания каждой микроволновой



**Рис. 3.43.** Влияние расстояния от мишени магнетрона и тока разряда при давлении аргона 4 Па на: *а* — температуру и *б* — плотность частиц титана [57]

системы использовали СВЧ (2,45 ГГц) ИП мощностью 1,2 кВт. Мишень магнетрона была из титана. Распыление вели в аргоне при давлении 4 Па. Для диагностики плазмы использовали датчик Лэнгмюра и оптический спектрометр. Контролировали плотность распыленных частиц в плазме и их температуру с помощью измерений поглощения ими излучения атомов титана из плазмы внешней лампы. Эта техника относительно дешевая и требует только двух окон в противоположных сторонах камеры, чтобы пучок излучения мог пересекать объем плазмы магнетронного разряда.

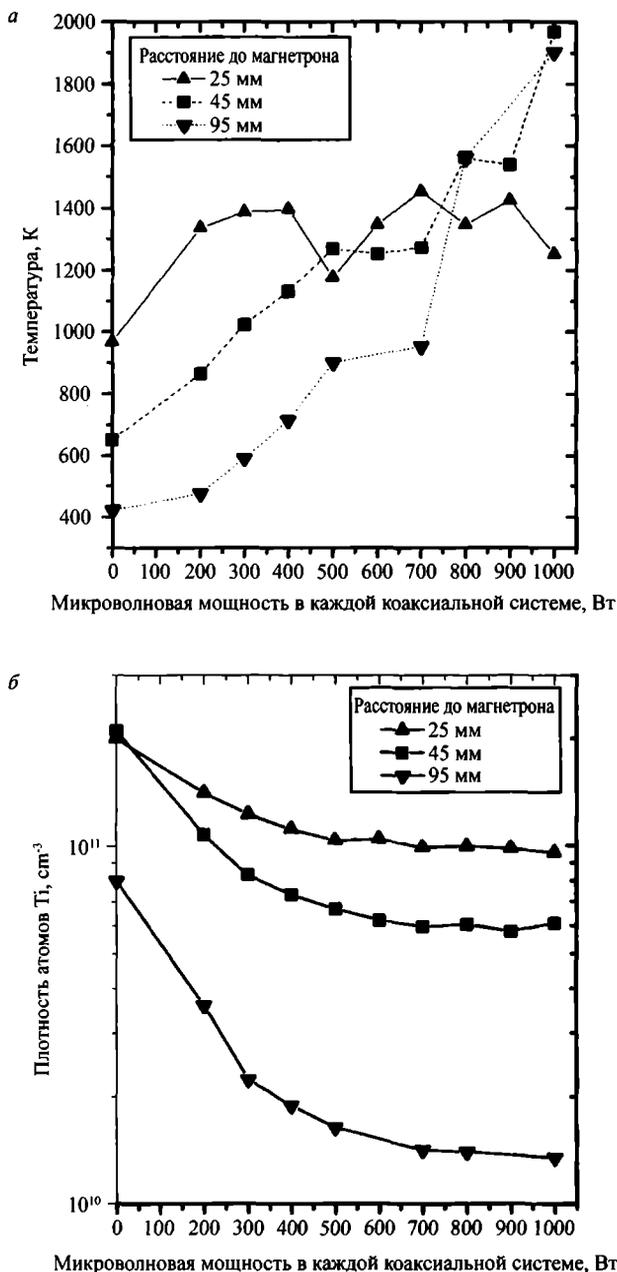
Чтобы проследить за движением распыленных атомов титана, измерения были проведены в трех позициях на трех разных расстояниях от магнетрона:

- 25 мм — вблизи магнетрона,
- 45 мм — в центре реактора до пересечения с зоной действия СВЧ излучения,
- 95 мм — далее пересечения с зоной действия СВЧ излучения.

Измеренные температура и плотность атомов титана показаны на рис. 3.43 как функции тока магнетрона. В позициях 25 и 45 мм температура растет линейно с ростом тока магнетрона и снижается с увеличением расстояния от магнетрона (рис. 3.43, *а*). Это объясняется тем, что распыленные атомы титана охлаждаются из-за столкновений с атомами аргона по мере продвижения к подложке, поэтому в позиции 95 мм температура уже не зависит от тока разряда и равна примерно 350 К. Плотность атомов титана в магнетронном разряде (рис. 3.43, *б*) увеличивается с ростом тока магнетрона и входит в насыщение при токе более 0,7 А, достигая величины  $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ .

При фиксированном токе магнетрона 0,5 А изменение СВЧ мощности влияло на температуру и плотность атомов титана в плазме (рис. 3.44). Вблизи магнетрона (на расстоянии 25 мм) температура не зависела от СВЧ мощности и достигала примерно 1300 К (рис. 3.44, *а*). Вблизи зоны действия СВЧ излучения (позиции 45 и 95 мм) атомы титана, поступающие от магнетрона, нагревались СВЧ излучением коаксиальных систем, из-за чего в обеих этих позициях температура увеличивалась практически линейно с ростом СВЧ мощности.

Плотность частиц титана в плазме уменьшается с ростом СВЧ мощности (рис. 3.44, *б*). Этот эффект прямо связан с увеличением их температуры. Плотность также уменьшается с ростом расстояния от магнетрона. Особенно резкое уменьшение плотности наблюдается между позициями 45 и 95 мм. Авторы объясняют это потерей атомов титана на двух цилиндрических металлических экранах, окружающих кварцевые трубы СВЧ коаксиальных систем, и, частично, обратной их диффузией в сторону магнетрона. Потери атомов титана на двух цилиндрических металлических экранах были оценены количественно при сравнении результатов, полученных без СВЧ излуче-



**Рис. 3.44.** Влияние величины СВЧ мощности при давлении 4 Па и фиксированном токе магнетрона 0,5 А на: а) температуру и б) плотность частиц титана [57]

ния при токе магнетрона 0,5 А без металлического экрана и с ним. В позиции 95 мм плотность атомов титана оказалась в два раза меньше, когда экраны установлены.

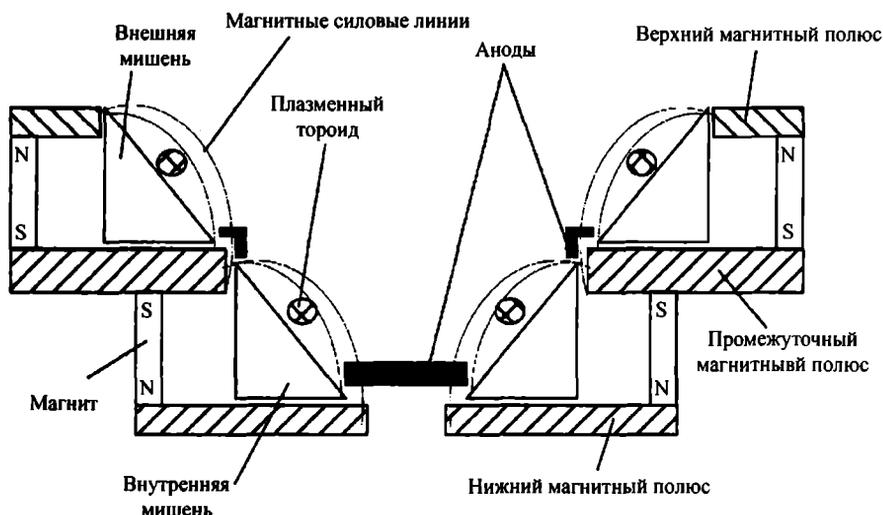


Рис. 3.45. Схема дуальных магнетронов с коническими мишенями [58]

Таким образом, в работе [57] авторами получены следующие результаты.

- Температура частиц титана увеличивалась в диапазоне 300—1500 К с ростом как тока магнетрона, так и СВЧ мощности.
- Средняя плотность атомов титана была заключена в диапазоне  $10^{10}$ — $3 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Она увеличивалась с ростом тока магнетрона и входила в насыщение при токе более 0,7 А. А при фиксированном токе магнетрона уменьшалась до определенного уровня при росте подводимой микроволновой мощности выше 700 Вт в каждой системе.
- СВЧ плазма эффективно увеличивает ионизацию распыленных атомов титана: доля ионизированных атомов титана около подложки увеличивается с 2% до 10% при СВЧ мощности 800 Вт в каждой системе.

Для решения обратной задачи — уменьшения бомбардировки — была предложена другая система питания дуальных магнетронов. Дуальные магнетроны имели конические мишени, вложенные друг в друга (рис. 3.45) [58]. Такая конструкция источника распыления позволила, кроме всего прочего, добиться высокой равномерности толщины наносимой пленки, вводя необходимую асимметрию в питании двух мишеней. В новой системе дополнительно между магнетронами был включен ВЧ генератор, который не только эффективно подавлял пробой, но и существенно снижал бомбардировку подложки заряженными частицами. Так как ВЧ напряжение поддерживало постоянную ионизацию у мишеней, то это исключило вспышку эмиссии высокоэнергичных заряженных частиц во время многочисленных зажиганий плазмы от СЧ импульсов с частотой 40 кГц. В результате это обеспечило снижение разогрева подложки и, что более важно, снижение сжимающих напряжений в получае-

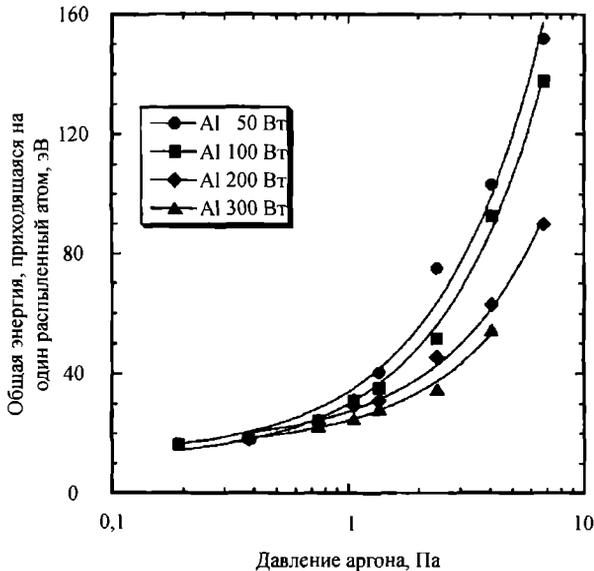
мых пленках следующих соединений: нитрид и окись кремния, нитрид алюминия и оксинитрид тантала.

### 3.4. Температура поверхности растущей пленки

Как только появилась технология вакуумного нанесения тонких пленок, температура подложки стала рассматриваться как один из основных параметров процесса нанесения, определяющий основные свойства получаемых пленок. Причем имелась в виду температура непосредственно самой подложки  $T_{\text{подл}}$ , измеряемой обычно с помощью термопары, находящейся внутри подложки или ее держателя, или прижатой к ним. Энергия, поступающая на подложку при росте пленки, учитывалась автоматически, так как в это время повышалась измеряемая температура подложки (см. раздел 3.2.2, рис. 3.33) [1, 18, 59]. Отношение этой температуры подложки к температуре плавления материала пленки использовалось ранее как основной параметр в моделях структурных зон получаемых пленок (глава 6).

Однако в последние десятилетия широко распространилось магнетронное распыление, особенно импульсное, в котором значительно увеличился поток энергии на подложку. Действительно, если при термическом испарении энергии, приносимая одним атомом к подложке, была не выше 0,1 эВ [50], то при ионном распылении на постоянном токе она примерно равна 20 эВ [1, 4, 17, 50, 59], то есть в 200 раз больше, а при импульсном распылении — еще больше (раздел 3.1). В этой ситуации уже необходимо учитывать температуру поверхности растущей пленки, которая, как оказалась, может быть значительно выше температуры подложки.

Потоки энергии к подложке при магнетронном распылении на постоянном токе исследовались в работе [1]. Измерения проводились калориметрическим способом при распылении различных металлов (C, Al, Si, Ge, Mo, W) [1]. Типичные зависимости общей энергии, приходящейся на один поступающий в пленку атом мишени, при различных мощностях магнетронного разряда для алюминиевой мишени приведены на рис. 3.46. Эта энергия парадоксально зависит от мощности разряда: чем меньше мощность, тем больше энергия. С увеличением давления аргона общая энергия, приходящаяся на один поступающий в пленку атом алюминия, растет до 152 эВ. При снижении давления аргона общая энергия, приходящаяся на один распыленный атом, уменьшается и при различных мощностях разряда стремится к примерно одинаковым величинам (18,6 эВ при 0,4 Па и 16,4 эВ при 0,2 Па). Эти результаты подтверждены в работах [17, 59] при магнетронном распылении алюминия. Аналогичные результаты были получены и для других исследованных металлов [1].



**Рис. 3.46.** Общая энергия, приходящаяся на один распрыснутый атом, как функция давления аргона для алюминия при различных мощностях магнетронного разряда [1]

Уменьшение энергии, приходящейся на поступающий к подложке атом, с увеличением мощности разряда авторы объясняют эффектом разогрева газа, при котором его плотность уменьшается. Уменьшение плотности газа ограничивает увеличение доли излучения плазмы в общей энергии, поступающей к подложке. Кроме того, происходит увеличение эффективности нанесения из-за уменьшения рассеяния распрыснутых атомов на молекулах газа. Наоборот, при низких мощностях и высоких давлениях вероятность осаждения распрыснутого атома на подложку значительно уменьшается, и доля излучения плазмы в общей энергии, поступающей к подложке, становится большей, так как излучение растёт с ростом давления [17].

При магнетронном распрыскивании на постоянном токе подача отрицательного смещения снижает энергию, приносимую одним распрыснутым атомом, а подача положительного — увеличивает [1, 17]. Это указывает на большую долю энергии, приносимой к пленке в этом случае электронами.

В работах [60, 61] были проведены систематические измерения температуры поверхности  $T_{\text{пл.пов}}$  растущих пленок хрома, меди [60, 61] и титана [61], полученных магнетронным распрыскиванием на постоянном токе. Целью авторов было провести измерения именно температуры поверхности  $T_{\text{пл.пов}}$ , которая и определяет кристаллические фазы, реализуемые в пленке, ее микроструктуру, морфологию поверхности и т. п. Температура поверхности  $T_{\text{пл.пов}}$  растущих

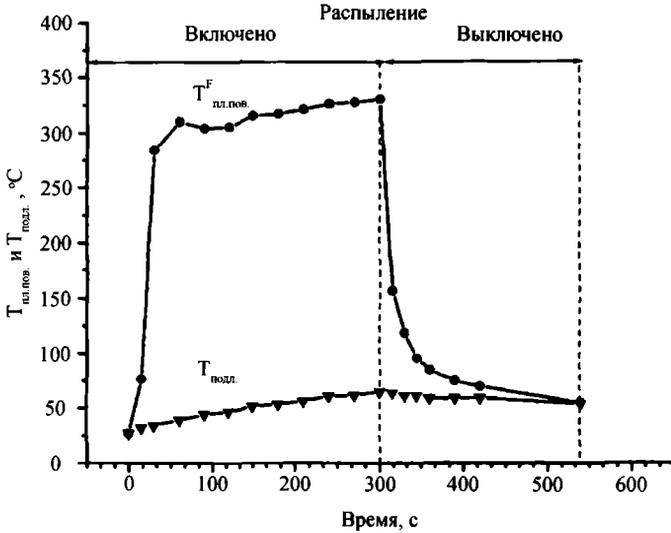


Рис. 3.47. Временные зависимости  $T_{пл.пов}$  и  $T_{подл.}$  во время распыления хрома на неохлаждаемую подложку при тепловом потоке на подложку  $0,07 \text{ Вт/см}^2$  [60]

пленок в рассматриваемой работе измерялась по ее инфракрасному излучению (инфракрасной камерой).

Для получения зависимостей  $T_{пл.пов}$  от режима магнетрона варьировали ток разряда в диапазоне  $0,2-1,2 \text{ А}$ , при этом напряжение менялось в диапазо-

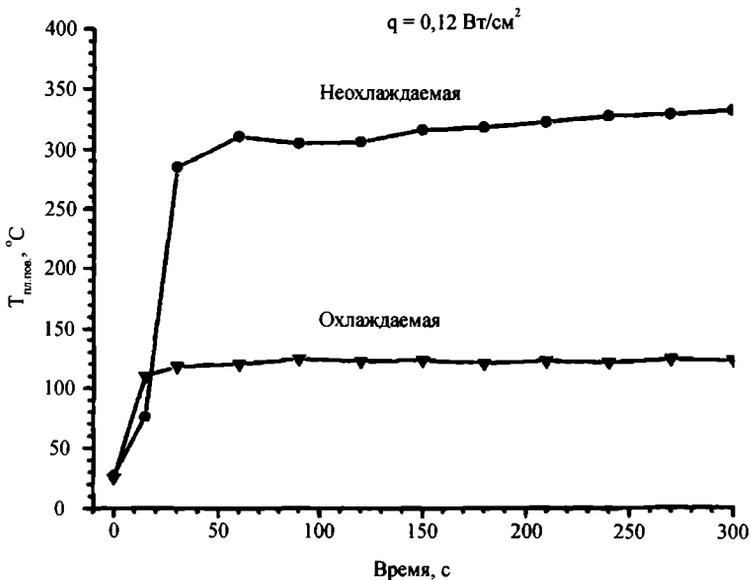


Рис. 3.48. Зависимость  $T_{пл.пов}$  от времени при тепловом потоке  $0,12 \text{ Вт/см}^2$  при нанесении пленки хрома на охлаждаемую и неохлаждаемую подложку [60]

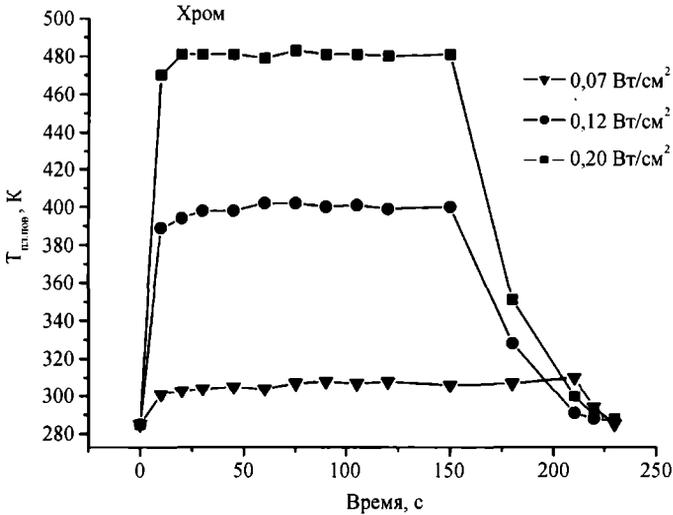


Рис. 3.49. Зависимость  $T_{пл.пов}$  от времени при различных тепловых потоках при нанесении пленки хрома на охлаждаемую подложку [61]

не 450—650 В. Измерения подтвердили [60, 61], что температура  $T_{пл.пов}$  может достигать нескольких сотен градусов Цельсия, что значительно выше, чем обычным образом измеренная температура подложки  $T_{подл}$  (рис. 3.47). Причем разница между этими температурами существует только во время роста пленки и определяется потоком тепла, поступающим к растущей пленке (рис. 3.49 и 3.50).

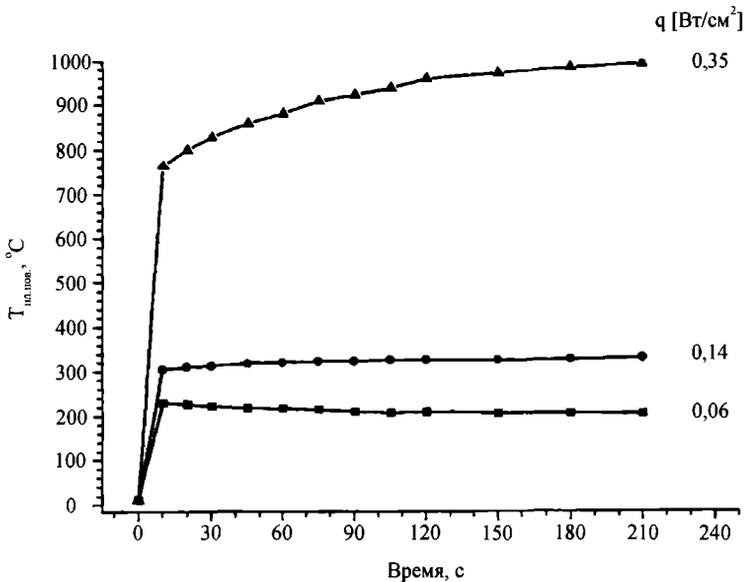
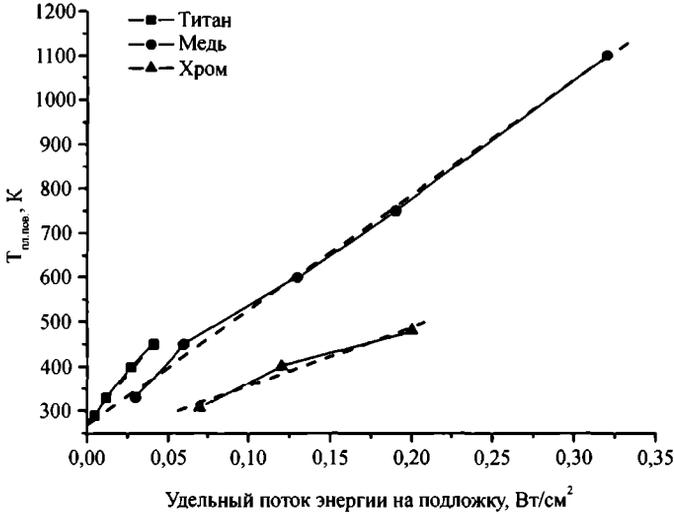


Рис. 3.50. Зависимость  $T_{пл.пов}$  от времени при различных тепловых потоках при нанесении пленки меди на охлаждаемую подложку [60]



**Рис. 3.51.** Измеренная по инфракрасному излучению температура поверхности растущей пленки трех металлов: хрома, меди и титана на охлаждаемую кремниевую подложку как функция удельного потока энергии на подложку, температура которой во всех случаях не превышала 280 К [61]. Пунктирные линии — линейная аппроксимация экспериментальных данных

Температура поверхности пленки в начале процесса быстро нарастала за 10 секунд, затем достигала насыщения и круто спадала после выключения разряда.  $T_{\text{пл.пов}}$  действительно оказалась пропорциональна потоку энергии, доставляемой к поверхности растущей пленки распыленными атомами, энергичными нейтральными и ионизированными частицами газа, излучением плазмы и нагретой мишени, а также энергией, выделяемой при экзотермической реакции

**Таблица 3.5.** Результаты экспериментальных измерений инфракрасной камерой температуры поверхности растущей пленки на охлаждаемой подложке кремния [61]

Материал пленки	Ток разряда, А	Удельный поток атомов $\cdot 10^{16}$ , ат/с $\cdot$ см <sup>2</sup>	Удельный поток энергии к подложке, Вт/см <sup>2</sup>	Температура поверхности растущей пленки, К
Cr	0,4	2,2	0,07	307
Cr	0,6	3,8	0,12	400
Cr	1,0	6,3	0,2	481
Cu	0,1	1,2	0,03	330
Cu	0,2	2,6	0,6	450
Cu	0,4	5,3	0,13	600
Cu	0,8	9,6	0,19	750
Cu	1,0	13,0	0,35	1100

образования химического соединения или кристаллической решетки металла (рис. 3.51). Результаты расчета этих величин сведены в табл. 3.5.

Описанные явления авторы объяснили образованием тонкого горячего слоя на верхней поверхности растущей пленки (рис. 3.52), который существует только во время нанесения пленки и демонстрирует крайне низкую теплопроводность. Из-за этого уникального свойства  $T_{\text{пл.пов}}$  этого слоя оказывается в несколько раз выше, чем  $T_{\text{подл}}$ .

Реальность измеренной температуры подтверждается тем, что изменения в  $T_{\text{пл.пов}}$  хорошо коррелируют со структурными изменениями пленки хрома по ее толщине, составляющей примерно 1500 нм [61]. При тепловом потоке  $0,07 \text{ Вт/м}^2$  первый слой толщиной 50 нм, примыкающий к подложке, состоит из кристаллитов 2—4 нм, тогда как остальная часть пленки состоит из более крупных кристаллитов размером 3—8 нм. А при большем тепловом потоке  $0,2 \text{ Вт/м}^2$  верхняя большая часть пленки состоит из еще более крупных кристаллитов 8—20 нм. Примерно такие же кристаллиты образуются в пленке хрома, наносимой при температуре подложки  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Такое совпадение подтверждает, что температура поверхности растущей пленки достигает  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  при нанесении на ненагретую подложку.

Чтобы понять и объяснить этот эффект, авторы рассматривают систему подложки и растущей пленки как состоящую из трех частей, каждая со своей собственной температурой (рис. 3.52): 1 — тонкий непрерывный поверхностный слой, образованный мобильными атомами, прибывшими из паровой фазы (слой рассматривается как жидкость из-за высокой подвижности составляющих его атомов и сильной разупорядоченности, его температура  $T_{\text{пл.пов}}$ ); 2 — твердый слой, лежащий ниже, и 3 — подложка с температурой  $T_{\text{подл}}$ . Ясно, что термические свойства пленки и подложки не меняются во время осаждения, поэтому их температуры близки. В то же время термические свойства поверхностного слоя растущей пленки неизвестны и существенно отличаются от свойств материала пленки и подложки.

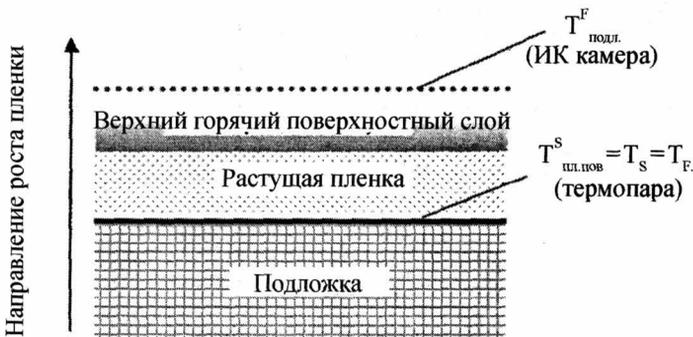


Рис. 3.52. Схема образования горячего тонкого слоя на поверхности растущей пленки и методы измерения, использованные в экспериментах [60]

Авторы обосновывают свою гипотезу законом состояний Оствальда: метастабильные системы должны превращаться в более стабильные и в конечном итоге в стабильные. В рассматриваемом случае переход пар-твердое тело происходит через переходное жидкое состояние, когда  $T_s/T_m \geq 2/3$ . Здесь  $T_s$  и  $T_m$  соответственно температура подложки и температура плавления осаждаемого материала. Более того, температура квазижидкого слоя неоднородна по его толщине. Нижний слой содержит атомы, уже отдавшие большую часть своей энергии и поэтому сравнительно малоподвижные, а верхний слой содержит самые энергичные и подвижные атомы. Часть атомов (20%) из самого верхнего слоя может испариться, что и наблюдалось авторами в их более ранних работах.

При тепловом потоке на подложку  $0,07 \text{ Вт/см}^2$ , получаемом при распылении хрома током  $0,4 \text{ А}$ , авторы [60] оценили толщину квазижидкого слоя в  $40 \text{ нм}$ , а его теплопроводность величиной  $k = 10^{-8} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ , что значительно ниже (на 10 порядков) теплопроводности объемного хрома  $94 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ . Такая низкая теплопроводность существенно затрудняет проход теплового потока к подложке.  $T_{\text{пл.пов}}$  строго зависит от плотности теплового потока на подложку  $q_{\text{ин}}$ , что подтверждают измерения, показанные на рис. 3.49 для хрома, на рис. 3.50 для меди и на рис. 3.51 для хрома, меди и титана. Из сделанных измерений авторы делают общие для указанных металлов выводы.

1.  $T_{\text{пл.пов}}$  круто нарастает в начале роста пленки и затем достигает насыщения. Далее величина его почти не меняется. Крутой рост  $T_{\text{пл.пов}}$  указывает, что горячий поверхностный слой образуется за очень короткое время и обладает очень низкой теплопроводностью. С другой стороны, измеренная в это же время температура подложки тоже растет, но ее прирост в несколько раз ниже (рис. 3.47).
2. Установившаяся величина  $T_{\text{пл.пов}}$  пропорциональна тепловому потоку, поступающему на поверхность растущей пленки из плазмы, и обратно пропорциональна теплопроводности горячего поверхностного слоя.

Основываясь на своих результатах, авторы [60, 61] считают, что действительная температура растущей пленки заключена в диапазоне от  $T_{\text{подл}}$  до  $T_{\text{пл.пов}}$ . Однако, так как  $T_{\text{пл.пов}}$  быстро достигает насыщения, то образование различных структур пленки происходит скорее при  $T_{\text{пл.пов}}$ , чем при  $T_{\text{подл}}$ . Поэтому чем больше разность  $T = T_{\text{пл.пов}} - T_{\text{подл}}$ , тем больше роль  $T_{\text{пл.пов}}$  в формировании структуры и свойств пленки. Этот фактор ранее обычно не учитывался при рассмотрении корреляции между свойствами пленок и условиями нанесения. Детальное исследование кристалличности и микроструктуры пленок хрома как функции условий нанесения подтвердило сделанное утверждение [60, 61].

Эффект значительного повышения температуры поверхности растущей пленки наблюдали и при импульсном распылении [27]. Целью авторов работы

[27] было получение при низких температурах подложки гидрофильных пленок  $\text{TiO}_2$ . Пленки получали реактивным распылением из дуальных магнетронов с титановыми мишенями при их питании симметричными биполярными импульсами с частотами от 100 до 350 кГц. Температуру подложки измеряли термпарой, вставленной в держатель подложки, а температуру поверхности подложки — термокрасками. Было исследовано [27] влияние на структуру и свойства пленок окисла титана ионной бомбардировки, длительности и формы распыляющего импульса и частоты импульсов.

Оказалось, что прозрачные аморфные пленки  $\text{TiO}_2$  не проявляют гидрофильных свойств. Аморфные пленки образуются, как известно, если энергия, поступающая в пленку, не достаточна для их кристаллизации. Было установлено [27], что для получения кристаллических пленок окисла титана со структурой анатаза необходима поверхностная температура не менее  $180^\circ\text{C}$ . Для обеспечения повышенной температуры роста пленки энергия в растущую пленку должна поступать или из нагретой подложки, и/или из плазмы разряда. Если подложка термочувствительна и поэтому не может быть нагрета до этой температуры, то требуются повысить поверхностную температуру пленки до более чем  $180^\circ\text{C}$  с помощью усиленной ионной бомбардировки. В данной работе повышение ионной бомбардировки было достигнуто изменением длины распыляющих импульсов без привлечения дополнительного ИП для создания смещения на подложке. Этот способ основан на том, что электронная температура в плазме импульсного разряда не постоянна в течение длительности импульса.

Действительно, температура электронов плазмы  $T_e$  значительно выше (в 100—1000 раз) на стадии восстановления плазмы, чем на стадии стационарной плазмы. Форма импульса влияет на отношение  $T_e/T_i$  ( $T_i$  — температура ионов плазмы), и это отношение увеличивается, когда длительность импульса уменьшается с 8 до 4 мкс. Так как  $T_i$  предполагается постоянной, то увеличение  $T_e/T_i$  связано с увеличением  $T_e$ . Поэтому короткие импульсы, в которых стадия восстановления плазмы доминирует, характеризуется усиленной ионной бомбардировкой диэлектрической подложки из-за более высокой энергии бомбардирующих ее ионов.

Длительность импульсов можно уменьшить, увеличивая их частоту (рис. 3.53). Из рис. 3.53 видно, что доминирующей стадией является стационарная стадия для частот менее 50 кГц. И напротив, доминирует стадия восстановления плазмы при коротких импульсах с частотой 300 кГц. В диапазоне частот 100—300 кГц обе стадии играют важную роль в нанесении пленки. Увеличение частоты импульсов приводит к:

- 1) превращению в пленке кристаллической структуры анатаза  $\text{TiO}_{x=2}$  в нанокристаллическую  $\text{TiO}_{x=2}$ ,

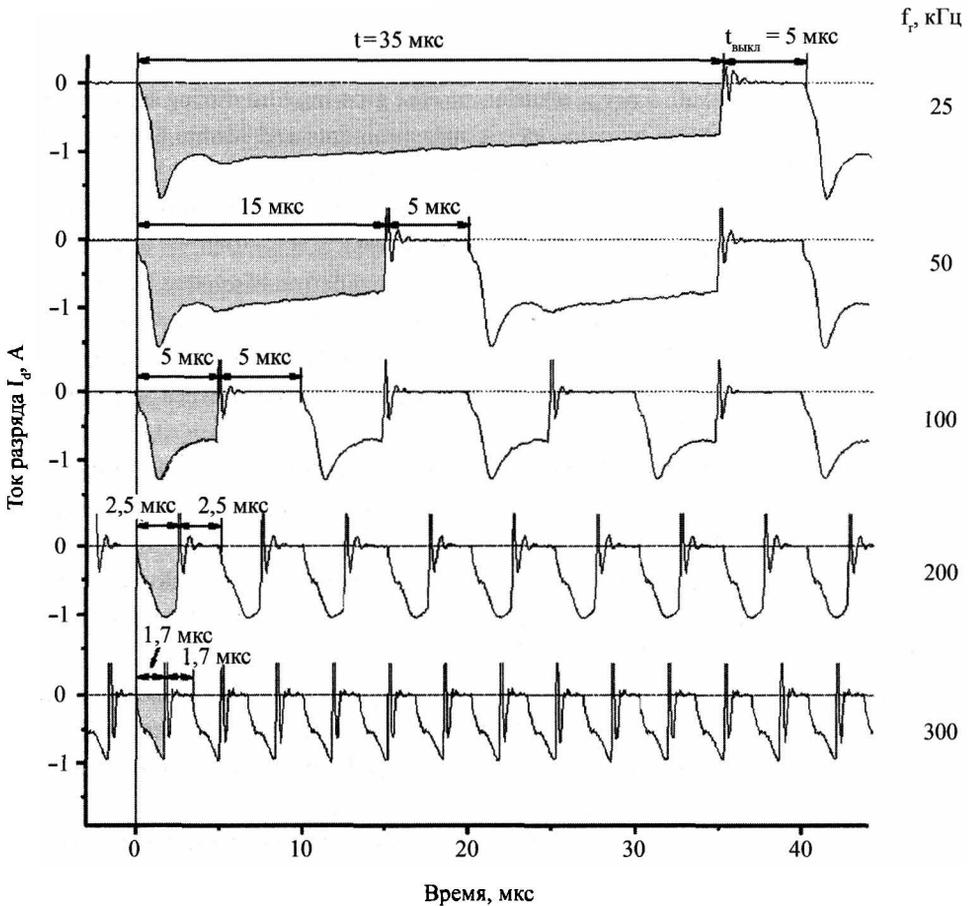


Рис. 3.53. Развитие во времени токовых импульсов магнетронного разряда с медной мишенью [27]

- 2) улучшению гидрофильности пленок  $\text{TiO}_{x=2}$ ,
- 3) увеличению скорости нанесения пленок  $\text{TiO}_{x=2}$ .

Таким образом, то, что температура поверхности растущей пленки значительно превышает температуру подложки, открывает возможности наносить поликристаллические пленки на термически чувствительные подложки (см. также главу 6). Превышение температуры обусловлено, в основном, потоком кинетической энергии и энергии конденсации поступающих на подложку атомов, а также энергии образования химического соединения и теплового излучения из плазмы. Чем больше суммарная энергия, поступающая на подложку, тем более вероятно получение кристаллических пленок. Кроме того, чем больше толщина пленок, тем больше может вырасти температура растущей пленки и более вероятно получение кристаллических пленок.

## Литература

- [1]. Drusedau T. P. and all. Energy transfer into the growing film during sputter deposition: An investigation by calorimetric measurements and Monte Carlo simulations. — *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(5) 1999, 2896—2905.
- [2]. Zeuner M., Neumann H., Zalman J. and Biederman H. Sputter process diagnostics by negative ions. — *J. Appl. Phys.*, 83(10) (1998), 5083—5086.
- [3]. Misina M. and all. Investigation of the pulsed magnetron discharge by time- and energy-resolved mass spectrometry. — *Vacuum* 68 (2003), 171—181.
- [4]. Bradley J. W. and all. The distribution of ion energies at the substrate in an asymmetric bi-polar pulsed DC magnetron discharge. — *Plasma Sources Sci. Technol.* 11 (2002) 165—174.
- [5]. Lin J., Wu Z. L., Zhang X. H., Mishra B., Moore J. J., Sproul W. D. A comparative study of CrN<sub>x</sub> coatings Synthesized by dc and pulsed dc magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 517 (2009), 1887—1894.
- [6]. Lin J. and all. Examination of the pulsing phenomena in pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS) of Cr-Al-N thin films. — *Surface Coating Technology*, 201 (2007), 4640—4652.
- [7]. Lin J. and all. Effect of asynchronous pulsing parameters on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS). — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), 1418—1436.
- [8]. Arnell R. D., Kelly P. J. and J. W. Bradley. Recent developments in pulsed magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 188—189 (2004), 158—163.
- [9]. Muratore C., Moore J. J., Rees J. A. Electrostatic quadrupole plasma mass spectrometer and Langmuir probe measurements of mid-frequency pulsed DC magnetron discharges. — *Surface and Coatings Technology*, 163—164 (2003), 12—18.
- [10]. Bräuer G. and all. Mid frequency sputtering with TwinMag — a survey of recent results. — *Vacuum*, 51 (1998), 655—659.
- [11]. Kuzmichev A. and all. Investigation of a pulsed magnetron sputtering discharge with a vacuum pentode modulator power supply. — *Vacuum*, 72 (2004), 59—69.
- [12]. Mraz S. and Schneider J. M. Energy distribution of O<sup>-</sup> ions during reactive magnetron sputtering. — *Appl. Phys. Lett.*, 89, 2006 051502-1-051502-3.
- [13]. Tominaga K. and Kikuma T. Energetic oxygen ions in the reactive sputtering of the Zr target in Ar+O<sub>2</sub> atmosphere. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19 (4) (2001), 1582—1585.
- [14]. Ngaruiya J. M. Kappertz O., Mohamed S. H. and Wuttig M. Structure formation upon reactive direct current magnetron sputtering of transition metal oxide films. — *Appl. Phys. Lett.*, 85 (5) (2004), 748—750.

- [15]. Tominaga K., Ito D. and Miyamoto Y. Energetic negative ions in titanium oxide deposition by reactive sputtering in Ar/O<sub>2</sub>. — *Vacuum*, 80 (2006), 654—657.
- [16]. Mraz S. and Schneider J. M. Influence of the negative oxygen ions on the structure evolution of transition metal oxide thin films. — *J. Appl. Phys.*, 100 (2006) 023503-1-023503-6.
- [17]. Ekpe S. D. and Dew S. K. Theoretical and experimental determination of the energy flux during magnetron sputter deposition onto an unbiased substrate. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21 (2) (2003), 476—483.
- [18]. Kelly P. J. and all. Substrate effects during mid-frequency pulsed DC biasing. — *Surface and Coatings Technology*, 142—144 (2001), 635—641.
- [19]. Bradley J. W. and all. Time-resolved Langmuir probe measurements at the substrate position in a pulsed mid-frequency DC magnetron plasma. — *Surface and Coatings Technology*, 135 (2001), 221—228.
- [20]. Bradley J. W. and all. Space and time resolved Langmuir probe measurements in a 100 kHz pulsed rectangular magnetron system. — *Surface and Coatings Technology*, 142—144 (2001), 337—341.
- [21]. Cremer R. and all. Sputter deposition of crystalline alumina coatings. — *Surface and Coatings Technology*, 163—164 (2003), 157—163.
- [22]. Bartzsch H. Energetic Substrate Bombardment in Reactive Sputtering with Flange-Mounted Magnetrons in Different Pulse Modes. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002), Soc. of Vac. Coaters, p. 196—201.
- [23]. Karkari S. K., Vetushka A. and Bradley J. W. Measurement of the plasma potential adjacent to the substrate in a midfrequency bipolar pulsed magnetron. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2003, v. 21, №6, p. L28—L32.
- [24]. Swindells I., Kelly P. J. and Bradley J. W. Influence of substrate conditions on the temporal behaviour of plasma parameters in a pulsed dc magnetron discharge. — *New Journal of Physics*, 8 (2006), 47, 2—17.
- [25]. Schiller S., Kirchoff V., Goedicke K. and Frach P. Advanced Possibilities for the Stationary Coating of Substrates by Means of Pulsed Magnetron Sputtering. — Society of Vacuum Coaters 40th Annual Technical Conference Proceedings (1997), p. 129—133.
- [26]. Glocker D. A. Influence of the plasma on substrate heating during low-frequency reactive sputtering of AlN. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1993, v. 11, №6, p. 2989—2993.
- [27]. Musil J. and all. Role of energy in low-temperature high-rate formation of hydrophilic TiO<sub>2</sub> thin films using pulsed magnetron sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A* 25(4), 2007, p. 666—674.
- [28]. Guruvenketa S. and all. Characterization of bias magnetron-sputtered silicon nitride films. — *Thin Solid Films*, 478 (2005), 256—260.

- [29]. Barshilia H. C., Deepthi B. and Rajam K. S. Growth and characterization of aluminum nitride coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 516 (2008), 4168—4174.
- [30]. O'Brien J., Kelly P. J. Characterisation studies of the pulsed dual cathode magnetron sputtering process for oxide films. — *Surface and Coatings Technology*, 142—144 (2001), 621—627.
- [31]. Myung H. S. and all. Structures and mechanical properties of diamond like carbon films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 475 (2005), 303—307.
- [32]. Benegra M., Lamas D. G., Fernandez de Rapp M. E., Mingolo N., Kunrath A. O., Souza R. M. Residual stresses in titanium nitride thin films deposited by direct current and pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 494 (2006), 146—150.
- [33]. Macak E. B., Munz W.-D. and Rodenburg J. M. Plasma — surface interaction at sharp edges and corners during ion-assisted physical vapor deposition. Part I: Edge-related effects and their influence on coating morphology and composition. — *J. Appl. Phys.*, v. 94(5) (2003), p. 2829—2836.
- [34]. Macak E. B., Munz W.-D. and Rodenburg J. M. Plasma — surface interaction at sharp edges and corners during ion-assisted physical vapor deposition. Part II: Enhancement of the edge-related effects at sharp corners. — *J. Appl. Phys.*, v. 94(5) (2003), 2837—2844.
- [35]. Barnat E. and Lu T.-M. Pulsed bias magnetron sputtering of thin films on insulators. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1999, v. 17, №6, p. 3322—3326.
- [36]. Kelly P. J. and Arnell R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. — *Vacuum*, 2000, v. 56, №3, p. 159—172.
- [37]. Kelly P. J. and all. Studies of mid-frequency pulsed dc biasing. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2001, v. 19, №6, p. 2856—2863.
- [38]. Welzel Th, Dunger Th., and Richter F. Reactive gas effects in pulsed magnetron sputtering: Time-resolved investigation. — *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3959—3963.
- [39]. Cooke K. E., Hamsphire J., Southall W., Teer D. G. industrial application of pulsed DC bias power supplies in closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. — *Surface and Coatings Technology*, 177—178 (2004), 789—794.
- [40]. Lee Jyh-Wei, Kuo Yu-Chu, Wang Chaur-Jeng, Chang Li-Chun, Liu Kuan-Ting. Effects of substrate bias frequencies on the characteristics of chromium nitride coatings deposited by pulsed DC reactive magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 203 (2008), 721—725.
- [41]. Lee J.-W., Tien S.-K. and Kuo Y.-C. The effects of pulse frequency and substrate bias to the mechanical properties of CrN coatings deposited by pulsed DC magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 494 (2006), 161—167.

- [42]. Kelly P.J. and all. Pulsed DC titanium nitride coatings for improved tribological performance and tool life. — *Surface and Coatings Technology*, 202 (2007), 774—780.
- [43]. Belkind A. and all. Reactive sputtering using a dual-anode magnetron system. — 44th Annual Techn. Conf. Proc., (2001), Soc. of Vac. Coaters, p. 130—135.
- [44]. Belkind A. and all. Biased dual magnetron sputter deposition of alumina. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002), Soc. of Vac. Coaters, p. 184—189.
- [45]. Xiang Y. and all. Investigation on preparation and properties of thick DLC film in medium-frequency dual-magnetron sputtering. — *Vacuum*, 80 (2005), 324—331.
- [46]. Bugaev S. P. and all. Ion-assisted pulsed magnetron sputtering deposition of ta-C films. — *Thin Solid Films*, 389 (2001), 16—26.
- [47]. Audronis M., Matthews A. and Leyland A. Pulsed-bias magnetron sputtering of non-conductive crystalline chromia films at low substrate temperature. — *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (2008), 035309.
- [48]. Сайт фирмы «Teer Coatings Ltd.»: <http://www.teercoatings.co.uk>.
- [49]. Corbella C., Vives M., Pinyol A., Bertran E., Canal C., Polo M. C., Andujar J. L. Preparation of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing a-C:H films by reactive magnetron sputtering. — *Surface and Coatings Technology*, 177—178 (2004), 409—414.
- [50]. Технология тонких пленок. Справочник. Т. 1. / Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга. // Пер. с англ.: Под ред. М. И. Елинсона и Г. Г. Смолко. М., Сов. радио, 1977. 664 с.
- [51]. Сейдман Л. А. Устранение следов электрических разрядов на металлической пленке, нанесенной с помощью магнетрона. — В книге «Труды постоянно действующего научно-технического семинара «Электровакuumная техника и технология» Под ред. А. В. Горина, М., 2003. 236 с.
- [52]. Sridharan M. and all. Pulsed DC magnetron sputtered  $Al_2O_3$  films and their hardness. — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2007), 920—924.
- [53]. Schneider J. M. and all. Crystalline alumina deposited at low temperatures by ionized magnetron sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15(3), 1997, p. 1084—1088.
- [54]. Rossnagel S. M. and Hopwood J. Metal ion deposition from ionized magnetron sputtering discharge. — *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12 (1), 1994, p. 449—453.
- [55]. Li N, Allain J. P. and Ruzic D. N. Enhancement of aluminum oxide physical vapor deposition with a secondary plasma. — *Surface and Coatings Technology*, 149 (2002), 161—170.
- [56]. Li Z. G., Miyake S., Makino M., Wu Y. X. Metallic sputtering growth of crystalline titanium oxide films on unheated glass substrate using inductively coupled plasma assisted direct current magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 517 (2008), 699—703.
- [57]. Leroy O., de Poucques L., Boisse-Laporte C., Ganciu M., Teule'-Gay L. and Touzeau M. Determination of titanium temperature and density in a magnetron

- vapor sputtering device assisted by two microwave coaxial excitation systems. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 22, No. 1, (2004) 192—200.
- [58]. Felmetsger V., Laptev P. Dual cathode DC-RF and MF-RF coupled S-Guns for reactive sputtering. — *Vacuum*, 74 (2004), 403—408.
- [59]. Ekpe S. D. and Dewa S. K. Investigation of thermal flux to the substrate during sputter deposition of aluminum. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20 (6) 2002, 1877—1885.
- [60]. Shaginyan L. R., Han J. G., Shaginyan V. R. and Musil J. Evolution of film temperature during magnetron sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 24(4) (2006), 1083—1090.
- [61]. Shaginyan L. R., and all. Novel model for film growth based on surface temperature developing during magnetron sputteringю. — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2007), 486—493.

## ГЛАВА 4

# ОСОБЕННОСТИ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Реактивное распыление — это ионное распыление элементарной (металлической) мишени в среде, содержащей газы, которые вступают в реакцию с материалом мишени, образуя химическое соединение [1]. Поэтому такой газ называется реактивным. Кроме него среда содержит газ, который не реагирует с материалом мишени. Такой газ называется рабочим газом, обычно это инертный газ, чаще всего аргон. Реактивное распыление — частный случай плазмохимической технологии.

Современное состояние техники и технологии реактивного магнетронного распыления (РМР) хорошо рассмотрены в зарубежных обзорах по реактивному распылению, сделанных различными авторами [1–4]. Здесь мы остановимся только на некоторых особенностях этой технологии.

### 4.1. Причины нестабильности реактивного распыления

Как уже было отмечено, при реактивном распылении реактивный газ реагирует с распыленными атомами материала мишени, образуя на подложке пленку химического соединения. Было бы идеально, если бы эта реакция имела место только на поверхности подложки. Но в действительности эта реакция происходит и на поверхностях мишени, анодов магнетрона, арматуры, экранов. Покрытие анодов диэлектрической пленкой изолирует их от разряда, что приводит к проблеме «исчезающего» анода. Но более важно, что химическая реакция на поверхности мишени с образованием соединения создает проблемы реактивного распыления. Этих проблем, в основном, две: снижение скорости распыления мишени и появление электрических пробоев на ее поверхности.

Проблемы, связанные с предотвращением появления электрических пробоев путем усовершенствования конструкции магнетронов или использования среднечастотных импульсных источников питания, рассмотрены в главах 1 и 2.

Там же рассмотрены проблемы, возникающие из-за образования химического соединения на поверхности анодов.

В данном разделе будут рассмотрены явления, обусловленные образованием химического соединения на поверхности мишени: снижение скорости распыления мишени и вызванные этим изменения параметров магнетронного разряда.

Химическое соединение, образующееся на поверхности мишени, обычно имеет значительно меньший коэффициент распыления, чем у исходного материала мишени. Поэтому при постоянной мощности разряда по мере добавления реактивного газа в камеру мишень покрывается слоем соединения, и скорость распыления мишени падает. Отношение скоростей распыления чистой поверхности мишени и поверхности, полностью покрытой слоем соединения, зависит от используемых материалов и относительно меньше у нитридов (3—4) и больше у окислов (10—25) [5].

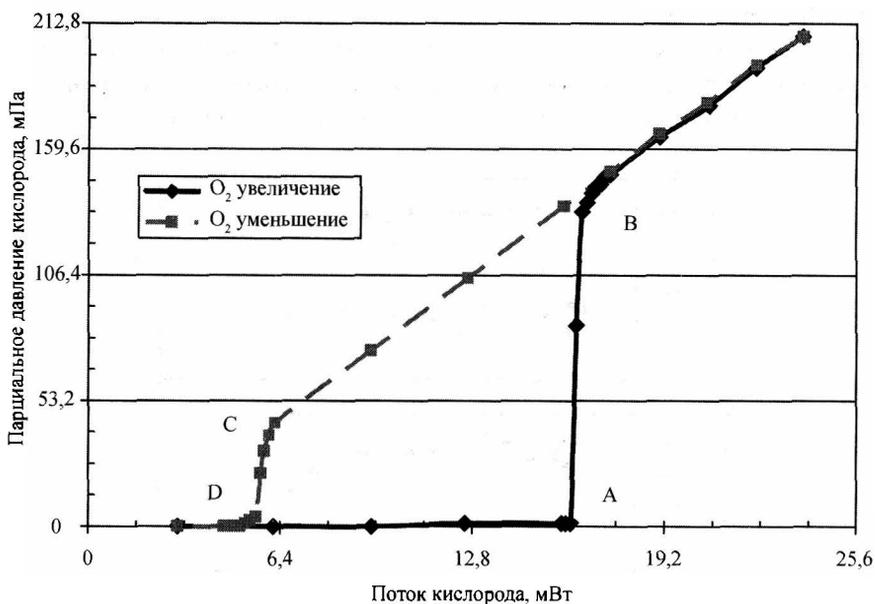
По мере добавления реактивного газа в камеру получаемая в реактивном процессе пленка растет медленнее и поглощает уже значительно меньше реактивного газа, его давление в камере возрастает, и это ускоряет образование соединения на поверхности мишени. В результате при некоторой критической постоянной величине потока реактивного газа в камеру имеет место резкий переход от почти чистой поверхности мишени к поверхности, полностью покрытой соединением. Этот переход сопровождается таким же резким изменением остальных параметров процесса.

Например, на рис. 4.1 изображен такой переход при распылении титановой мишени в смеси аргона и различного количества кислорода. При постоянной мощности разряда при добавлении реактивного газа в камеру сначала его парциальное давление в камере остается очень низким (рис. 4.1). Оно остается низким, поскольку образующаяся пленка поглощает практически весь поступающий поток кислорода. Однако при достижении потока кислорода примерно 16 мВт (точка А) происходит описанный выше резкий переход к точке В, сопровождаемый резким возрастанием парциального давления кислорода. Точке В соответствует парциальное давление кислорода, близкое к тому, которое было бы в камере при выключенном магнетроне. И при дальнейшем росте потока кислорода величина его парциального давления определяется скоростью откачки камеры вакуумным насосом. До точки А мишень практически свободна от слоя окисла, а после точки В поверхность мишени полностью покрыта слоем окисла.

Когда же поток кислорода уменьшается от точки В, его парциальное давление не возвращается сразу же к первоначальной низкой величине. Вместо этого оно продолжает оставаться высоким, снижаясь пропорционально снижению величине потока до точки С. В точке С начинается очистка поверхности мише-

ни от слоя окисла, появляется свободная от окисла часть поверхности. От этого из-за существенно более высокого коэффициента распыления материала мишени возрастают скорость распыления атомов материала мишени и скорость осаждения пленки на подложку и арматуру камеры. Это сопровождается увеличением поглощения реактивного газа пленкой и снижением его парциального давления в камере до точки D. Таким образом, осуществляется резкий обратный переход от мишени, поверхность которой была покрыта слоем химического соединения, к практически чистой поверхности мишени.

Режимы нанесения в диапазоне между точками A и B наиболее привлекательны, так как там реализуются наибольшие скорости нанесения стехиометрических пленок. Однако попытки работать в диапазоне между точками A и B (рис. 4.1) с контролем напуска потока кислорода практически безнадежны, так как любые даже малые изменения условий процесса приводят к быстрому покрытию поверхности мишени сплошным слоем химического соединения и переходом режима в точку B или, наоборот, к быстрой очистке мишени и переходом режима разряда в точку A [1]. То есть диапазон парциальных давлений реактивного газа между точками A и B — это диапазон запрещенных режимов разряда и составов получаемой пленки, поскольку здесь режим процесса неустойчив и скачком переходит либо к низким парциальным давлениям, при которых получают субстехиометрические пленки, либо



**Рис. 4.1.** Гистерезисная кривая процесса реактивного нанесения пленок  $TiO_x$  при контроле процесса по потоку реактивного газа. Мощность разряда 1,0 кВт, давление аргона 0,4 Па. Был использован биполярный импульсный ИП с частотой 100 кГц и длительностью реверсного импульса 2,0 мкс [1]

к высоким парциальным давлениям, при которых получают сверхстехиометрические пленки. Таким образом, при контроле реактивного процесса по величине потока реактивного газа процесс нестабилен в описанных промежуточных режимах.

Гистерезисные петли видны на всех характеристиках реактивного магнетронного разряда. Например, гистерезис в электрических характеристиках разряда приведен в работе [6], где использовали биполярный импульсный, но не стабилизированный ИП. В ней получали пленки окиси магния, распыляя в дуальных магнетронах магниевые мишени в смеси аргона и кислорода.

На рис. 4.2 показаны изменения амплитуд импульсов напряжения и тока разряда при изменении величины потока кислорода при распылении магниевой мишени. При росте величины потока кислорода до 38,4 мВт величины амплитуд импульсов напряжения и тока разряда остаются более или менее постоянными. Когда поток кислорода достигает 38,4 мВт, амплитуда импульсов напряжения падает с 580 до 480 В, а амплитуда импульсов тока практически не меняется. Однако когда поток кислорода медленно повышается до 40 мВт, амплитуда импульсов напряжения круто падает до 330 В, а амплитуда импульсов тока резко возрастает до 41 А, показывая, что состояние поверхности мишеней изменилось от металлического до покрытого окислом. Дальнейшее увеличение потока кислорода не вызывает заметных изменений электрических параметров разряда.

Когда поток кислорода уменьшался с 48 до 6,4 мВт, амплитуды импульсов напряжения и тока практически не менялись, указывая, что поверхности мишеней остаются полностью покрытыми слоем окисла MgO. Но дальнейшее не-

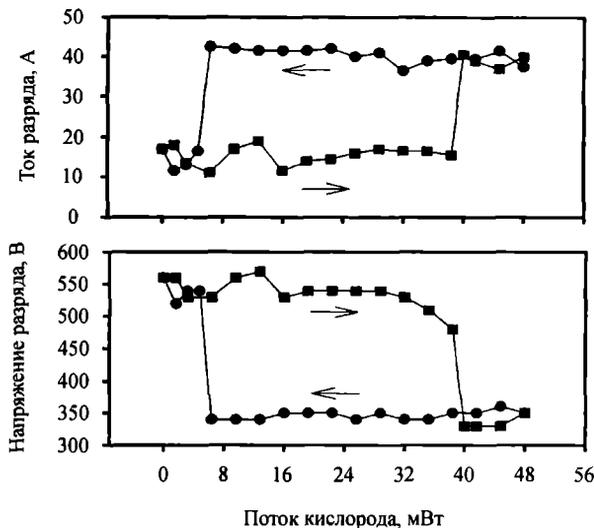


Рис. 4.2. Влияние величины потока кислорода на напряжение разряда и амплитуду импульсов тока при распылении магниевой мишени [6]

большое уменьшение потока до 3,2 мВт вызывает резкое изменение величин амплитуд напряжения и тока, показывая, что изменилось состояние поверхности мишени от покрытой окислом до металлической.

Целью работы [7] было сравнить влияние конструкции магнетронов и вида используемого ИП на характеристики реактивного разряда при импульсном магнетронном нанесении окислов титана и кремния. В работе [7] пленки окислов титана и кремния наносили с помощью дуального реактивного магнетронного распыления. Использовали два типа магнетронных источников: планарные с повышенным коэффициентом использования мишени, имеющей размеры  $375 \times 175 \text{ мм}^2$ , и цилиндрические с вращающейся мишенью длиной 400 мм и диаметром 75 мм. В качестве ИП магнетронов сравнивали импульсные СЧ ИП постоянного и переменного тока. Импульсы постоянного

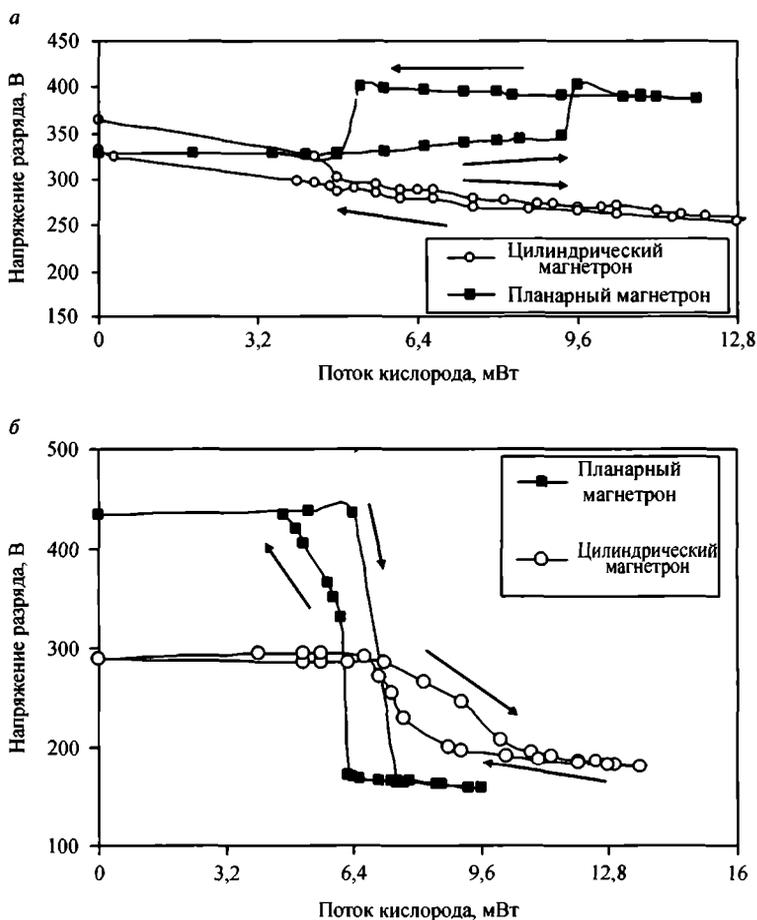


Рис. 4.3. Гистерезисные характеристики разряда в планарных (Р) и цилиндрических магнетронах (Ц): а — при получении пленок окислов титана; б — при получении пленок окислов кремния [7]

тока имели частоты в диапазоне 100—350 кГц. Импульсы переменного тока имели частоту 40 кГц.

Выбор типа магнетрона значительно влиял на гистерезис, наблюдаемый в процессе. Рис. 4.3, *а* показывает изменение напряжения на титановой мишени при росте потока кислорода при импульсах частотой 100 кГц и мощности разряда 500 Вт. У планарного магнетрона напряжение разряда увеличивается с ростом потока кислорода до точки лавинного перехода. Однако у цилиндрического магнетрона напряжение падает, и гистерезиса на характеристиках не видно.

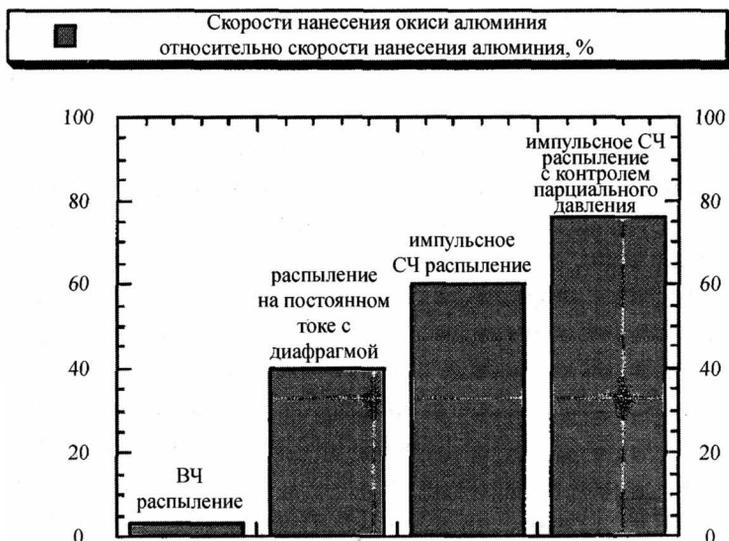
Характеристики разряда с кремниевой мишенью показаны на рис. 4.3, *б*. Здесь напряжение снижается с ростом потока кислорода до точки лавинного перехода для обоих магнетронов. И снова у цилиндрического магнетрона гистерезисный эффект менее заметен, чем у планарного магнетрона.

Основной вывод из работы [7]: по сравнению с планарным магнетроном применение цилиндрического магнетрона с вращающейся мишенью значительно уменьшает гистерезис на характеристиках разряда, что связано с непрерывной очисткой поверхности мишени благодаря ее вращению (раздел 4.2.1). В то же время выбор вида импульсного СЧ ИП (постоянного или переменного тока) мало влияет на характеристики процесса.

Как уже отмечалось, из-за того, что коэффициент распыления образующегося на мишени слоя химического соединения меньше, чем у чистого металла, скорость нанесения при реактивном процессе меньше, чем при распылении металла. И чем меньше степень покрытия мишени, тем больше скорости распыления мишени и роста пленки. Именно в промежуточном (запрещенном) интервале режимов возможно получение стехиометрических пленок со скоростями значительно более высокими, чем при распылении полностью покрытой мишени. Это основная причина поисков специальных систем распыления, способных обеспечить стабильное распыление в области запрещенных режимов.

Задача заключается в том, чтобы найти способы и режимы нанесения, при которых скорость нанесения была бы как можно ближе к скорости распыления металла при той же мощности. Сравнение различных систем распыления по их производительности приведено на рис. 4.4. Как видно из рис. 4.4, максимальные скорости нанесения могут быть получены при использовании одновременно СЧ импульсного ИП и контроля парциального давления реактивного газа. Такая же технология была использована при нанесении стехиометрической пленки окисла циркония при скоростях нанесения 82% от скорости нанесения чистого металла [9, 10].

Таким образом, в связи с особенностями реактивного процесса необходима комбинация контроля парциального давления реактивного газа и импульсного



**Рис. 4.4.** Скорости нанесения окиси алюминия относительно скорости нанесения алюминия при различных способах распыления: ВЧ распыление, распыление на постоянном токе с диафрагмой, импульсное СЧ распыление и импульсное СЧ распыление с контролем парциального давления [26]

среднечастотного источника питания (СЧ ИП). По отдельности эти приемы не обеспечивают заданного результата. А в совокупности это создает очень мощный инструмент нанесения пленок химических соединений контролируемого состава с высокими скоростями. Ранее (в главе 2) мы рассмотрели применение СЧ ИП, поэтому теперь рассмотрим способы контроля и стабилизации реактивного распыления.

## 4.2. Стабилизация процесса реактивного магнетронного распыления

### 4.2.1. Способы устранения гистерезиса из характеристик реактивного процесса модификацией конструкции напылительной установки

Ниже приведены некоторые способы устранения гистерезиса из характеристик реактивного разряда, использующие модификацию конструкции напылительной установки. Широкого распространения в промышленности они не получили из-за их непрактичности, так как они ограничивают производительность установок. Однако в некоторых частных случаях, например, в лабораторных

условиях, где не ставится задача получения максимальных скоростей нанесения, они могут быть полезны.

#### *Увеличение скорости откачки*

Устранение гистерезиса можно достичь, добиваясь значительного превышения скорости откачки камеры вакуумными насосами над скоростью поглощения реактивного газа растущей пленкой. Еще в 1986 году Okamoto и Serikawa [11] предложили устранять гистерезис из характеристик реактивного разряда, увеличивая скорость откачки вакуумной камеры. Действительно, при заданном потоке реактивного газа его парциальное давление в камере определяется суммой скоростей откачки насосом и поглощения растущей пленкой. Поэтому чем больше скорость откачки насосом, тем в меньшей степени парциальное давление реактивного газа зависит от геттерирующих свойств пленки, и определяется, в основном, потоком в камеру и скоростью откачки камеры вакуумным насосом. Таким способом устраняется обратная связь между парциальным давлением реактивного газа и состоянием поверхности мишени. Поэтому при достаточно высокой скорости откачки гистерезис исчезает. Этот вывод теоретически и экспериментально подтвержден в работах [4, 12–15].

К сожалению, такому способу присущ существенный недостаток: дороговизна высокоскоростных откачных средств, особенно в случае высокопроизводительных промышленных напылительных установок. Действительно, если в лабораторной установке с протяженным магнетроном длиной 180 мм достаточно было иметь скорость откачки  $0,12 \text{ м}^3/\text{с}$ , то в установке с магнетроном длиной 3 м уже необходима скорость  $2\text{--}3 \text{ м}^3/\text{с}$  [14].

#### *Уменьшение скорости нанесения*

Если не увеличивать скорость откачки насосом, а снизить скорость поглощения реактивного газа пленкой, то реализуется ситуация, аналогичная ситуации предыдущего способа. Действительно, чем меньше скорость роста пленки и, соответственно, скорость поглощения ею реактивного газа, тем меньше парциальное давление реактивного газа зависит от скорости роста пленки и состояния мишени, а определяется, как и в предыдущем случае, его потоком в камеру и скоростью откачки камеры вакуумным насосом. Поэтому устраняется обратная связь между парциальным давлением реактивного газа и состоянием поверхности мишени, и гистерезис из характеристик исчезает.

Частным вариантом такого способа является проведение процесса при мишени, полностью покрытой пленкой химического соединения. В этом случае скорость распыления невелика и не влияет на парциальное давление реактивного газа в разряде. Поэтому все режимы в таком процессе стабильные. Свойства пленок хорошо воспроизводятся. Однако получаемые при этом пленки имеют свехстехиометрический состав, и такой режим проведения

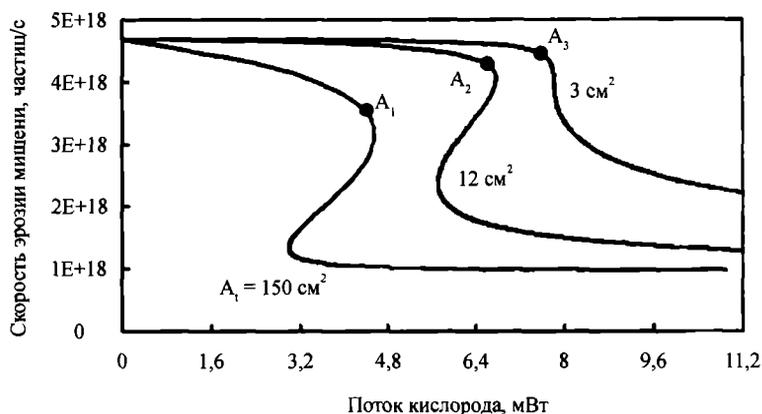
процесса далек от оптимального [1]. Например, при получении пленок окисла алюминия при полностью окисленной мишени скорость нанесения пленки составляет всего 2–3% от скорости нанесения металлической пленки при той же мощности, в то время как в оптимальном режиме при контроле процесса по парциальному давлению кислорода скорость нанесения стехиометрической пленки достигает 71% от скорости нанесения металлической пленки, то есть в 23 раза выше [16].

Таким образом, очевидным недостатком этого способа является получение пленки только сверхстехиометрического состава при принципиально низких скоростях нанесения.

#### Уменьшение площади мишени

Как правило, чем больше поток реактивного газа в камеру, тем больше степени покрытия химическим соединением поверхностей мишени и пленки. Но ход этих зависимостей не одинаков. Он зависит от соотношения площадей мишени и приемной поверхности (подложки и арматуры). Модель реактивного распыления Берга [4] предсказывает, что чем меньше относительная площадь мишени, тем меньше ее степень покрытия поверхности. Соответственно меньше вероятность появления гистерезиса на характеристиках разряда. Более того, при заданной площади приемной поверхности существует некоторая критическая величина площади мишени, ниже которой гистерезис в характеристиках процесса не наблюдается (рис. 4.5).

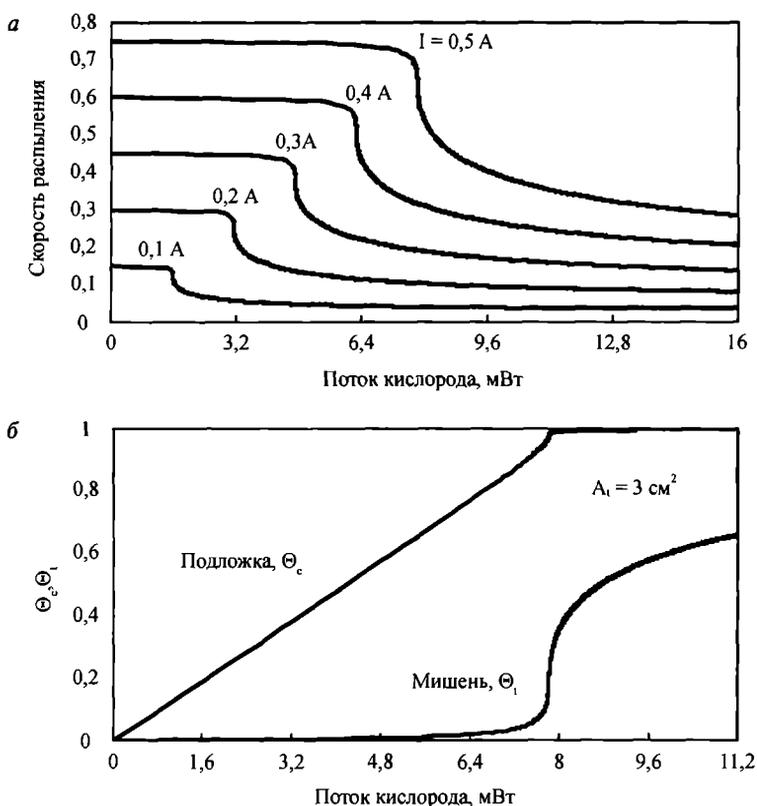
На рис. 4.5 показана скорость эрозии мишени в зависимости от потока кислорода при различных величинах площади мишени при ионном токе 0,5 А. Ясно видно, что предсказанные расчетами кривые S-образной формы, зависят от площади зоны эрозии, и гистерезис из них может устраняться уменьшением



**Рис. 4.5.** Рассчитанная скорость эрозии мишени в зависимости от потока кислорода при различных величинах эффективных площадей зон эрозии мишени при ионном токе 0,5 А [4]. Точки на кривых —  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  соответствуют оптимальным рабочим точкам

площади мишени до некоторой малой величины. То есть в этих условиях возможно получить свободные от гистерезиса характеристики. Отметим, что общая скорость эрозии естественно выше у мишеней малых размеров, чем у мишеней больших размеров при том же токе разряда.

Расчеты предсказывают, что уменьшение площади зоны эрозии будет приводить к увеличению разницы между химическими составами поверхности мишени и растущей пленки (рис. 4.6, б). В этом случае пленка стехиометрического соединения образуется на подложке при гораздо меньших потоках реактивного газа, чем на мишени, то есть пленка образуется уже практически стехиометрическая, а мишень еще не покрыта слоем химического соединения (рис. 4.6, б). Это близко к идеальному реактивному процессу распыления, причем описанный эффект не связан с увеличением плотности ионного тока на мишень, так



**Рис. 4.6.** Результаты расчета по модели [4]: а — подсчитанная скорость распыления в зависимости от потока реактивного газа при различных площадях мишени и постоянной величине ионного тока на мишень; б — подсчитанная скорость распыления в зависимости от потока реактивного газа при различных величинах ионного тока на мишень. Площадь мишени  $3 \text{ cm}^2$ ; в — сравнение составов слоев, образующихся на подложке и на мишени малой площади  $3 \text{ cm}^2$  в зависимости от потока реактивного газа

как форма кривых сохраняется такой при любых величинах плотности ионного тока на мишень (рис. 4.6, а).

Примеры экспериментального исключения гистерезиса из характеристик разряда при распылении алюминия в смеси аргона и кислорода путем уменьшения площади мишени приведены в [15, 17, 18]. Например, в работе [18] распыляемая мишень представляла собой охлаждаемый алюминиевый диск диаметром 15 см. Распыление вели среднечастотными импульсами. Аргон напускали до заданного давления 2,7 Па, а поток кислорода регулировали в широком диапазоне. Две магнитные системы магнетронов были опробованы. Одна из них — обычная, слабо разбалансированная система, создающая зону эрозии диаметром 9 см, вторая — система малого диаметра, создающая зону эрозии диаметром 2,5 см. Измеренная площадь малой зоны эрозии была примерно в 20 раз меньше, чем у обычной. Вторая система могла вращаться по кругу внутри корпуса магнетрона (0,4 об/с). Таким образом, концентрирующаяся мощность разряда в малой зоне эрозии была распределена по целой поверхности мишени с помощью движения магнитов внутри магнетрона. Такое движение позволяло подводить к малой зоне эрозии ту же максимальную мощность, что и к большой зоне распыления, не вызывая ее перегрева.

Проведенные эксперименты подтвердили теоретические построения. На рис. 4.7 показаны измеренные давления как функции от потока кислорода для больших и малых мишеней соответственно. Видно, что, как и ожидалось, гистерезис отсутствует при распылении малых мишеней, и скорость распыления у них выше.

Естественно, что критический размер мишени не одинаков для различных материалов и реактивных газов и зависит от конкретных параметров реактивного процесса. При применении этого способа возникают трудности с охлаж-



**Рис. 4.7.** Экспериментальные результаты для парциального давления кислорода при различных величинах эффективных площадей зон эрозии мишени [18]

дением мишени, так как резко вырастает выделяемая на мишени удельная мощность.

*Разделение объемов распыления мишени и нанесения пленки с разделительным напуском газов*

Один из способов исключить гистерезис — это разделить объемы, в которых происходят процессы распыления мишени и нанесения пленки, для чего в конструкцию рабочей камеры магнетронной установки вносят следующие элементы (рис. 4.8):

- магнетронный источник распыления заключен в специальный замкнутый объем с разделительной перегородкой напротив мишени (диафрагма),
- в разделительной перегородке устроено одно или несколько отверстий, общая площадь которых значительно меньше площади мишени,
- аргон напускается в объем с магнетроном, а реактивный газ — непосредственно к подложке.

При этом реактивный газ будет, в основном, поглощаться пленкой на подложке, и лишь малая часть пройдет через отверстия в перегородке в объем к магнетрону. Там прошедшие молекулы будут поглощаться пленкой на стенках экранов, и до мишени дойдет совсем малая их часть. Перепад давлений реактивного газа между этими двумя объемами может составлять один порядок.

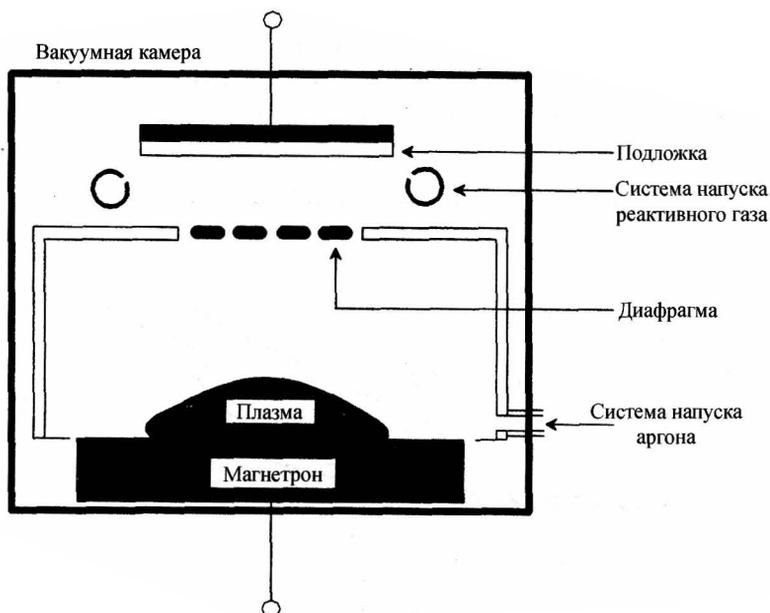


Рис. 4.8. Схема магнетронной распылительной системы с разделением объемов распыления и нанесения [2]

Это не всегда позволяет избежать гистерезиса на характеристиках разряда [19, 20]. Но если он и возникает, то возникает при очень больших потоках реактивного газа, которые уже не требуются для получения пленок стехиометрического состава. Поэтому при потоке и парциальном давлении реактивного газа, при которых на подложку наносится стехиометрическое соединение, поверхность мишени остается практически свободной от слоя химического соединения. Это позволяет избежать появления пробоев на поверхности мишени [19, 21–23] и использовать ИП постоянного тока, а не импульсный ИП.

Этот метод был применен не только при нанесении пленок окислов алюминия [20, 22, 24], тантала [19, 22], кремния, олова [22] и титана [24], но и для других диэлектриков, таких как нитриды кремния [24] и алюминия [23]. С помощью диафрагмы, разделяющей объема распыления и нанесения, удалось увеличить скорость нанесения окисла алюминия в восемь раз, по сравнению с распылением полностью покрытой соединением мишенью, несмотря на то что 60% распыленного металла осаждалось на диафрагме и экранах.

Недостатком этого способа является снижение эффективности использования мишени из-за того, что значительная часть распыленного материала оседает на экранах и не попадает на подложку. Это не только снижает скорость нанесения пленки, но и вызывает нежелательное отшелушивание пленки с поверхности экрана, что может отрицательно повлиять на качество пленки.

*Разделение процессов нанесения пленки и ее химической реакции с реактивным газом по времени*

Следующий подход был развит в работах [25–27], где полностью отделили процессы неактивного распыления мишени и нанесения металлической пленки от процессов преобразования ее в окисел или нитрид, разделив их по времени и осуществляя их в отдельных секторах вакуумной камеры.

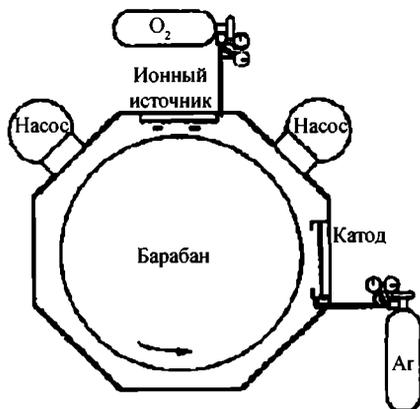


Рис. 4.9. Схема установки с разделением процессов нанесения металлической пленки от процессов ее окисления [27]

Для этого подложка устанавливалась на вращающийся подложкодержатель (рис. 4.9). На нем она последовательно и многократно проходила сектор напыления и сектор образования химического соединения. В первом секторе был расположен магнетрон с металлической мишенью, в этот сектор подавали только аргон и проводили распыление металла. Во втором секторе мог быть установлен либо разбалансированный магнетрон, к которому подавался большой поток реактивного газа, чтобы мишень была полностью покрыта слоем химического соединения, либо устанавливали источник ионов кислорода или азота с низкой энергией, которые бомбардировали растущую пленку, чтобы в пленке происходила химическая реакция, но не было ее распыления. Во втором секторе, где пленка подвергалась бомбардировке ионами реактивного газа, она становилась по составу близкой к стехиометрической. Состав получаемых пленок определялся потоком ионов реактивного газа на подложку и мощностью магнетрона. За один проход на подложку осаждали пленку толщиной не более 0,5–2 нм. Эта толщина была ограничена возможностью ее превращения в окисел или нитрид за один проход.

Сектора вакуумной камеры были с помощью экранов изолированы друг от друга, чтобы максимально пресечь перетекание газов из одного сектора в другой. Эти экраны, в отличие от предыдущего способа, не мешали пролету атомов металла от мишени до подложки, то есть не снижали эффективность распыления.

В описанном способе, как и в предыдущем, поверхность мишени оставалась обычно свободной от слоя химического соединения, что позволило избежать гистерезиса на характеристиках разряда [25, 27]. Пробои на поверхности мишени практически отсутствовали, поэтому для такого процесса можно использовать ИП постоянного тока, а не импульсного.

Недостатком этого способа является ограничение скорости нанесения пленки из-за того, что ограничена как толщина пленки, наносимой за один оборот, так и число оборотов подложкодержателя в единицу времени.

#### *Удаление слоя химического соединения с поверхности мишени*

Так как слой химического соединения на поверхности мишени — это причина гистерезиса, то значительное удаление его с поверхности мишени является еще одним способом устранить гистерезис, совершенствуя конструкцию самих магнетронов. Одна из таких конструкций представляет собой протяженный прямоугольный магнетрон, содержащий вместо одной несколько магнитных систем, образующих несколько зон эрозии [28], причем их длинные оси расположены перпендикулярно длинной оси магнетрона. Нераспыляемые участки внутри каждой зоны эрозии устраняются тем, что магнитные системы постоянно колеблются вдоль длины магнетрона [28].



Вторая такая конструкция, в которой достигается тот же результат, представляет собой постоянно движущуюся магнитную систему магнетрона, которая, проходя под всей поверхностью его мишени, очищает ее поверхность от слоя химического соединения [29]. Этот способ реализуется и во вращающихся цилиндрических магнетронах [7, 30, 31]. На концах мишеней вращающихся магнетронов, где не проходит зона эрозии и не происходит очистка от образующегося диэлектрика, применяют экраны, прикрывающие эти участки поверхности мишени от окисления и ионной бомбардировки [31].

Приведенные здесь способы устранения окисла с поверхности мишени одновременно обеспечивают повышение коэффициента использования материала мишени, однако отличаются значительной конструктивной сложностью.

#### *Импульсная подача реактивного газа*

Если трудно удержать желательный режим реактивного разряда с частично покрытой слоем химического соединения мишенью, то возможный выход — непрерывное динамическое изменение состояния мишени между двумя крайними ее состояниями. Таким способом устранения проблем, связанных с гистерезисом, является периодическая импульсная подача реактивного газа в камеру [32—37].

Длительность включения напуска реактивного газа обычно равна или больше времени, необходимого для полного покрытия поверхности мишени слоем химического соединения при заданной величине его потока. А длительность выключения напуска реактивного газа равна времени, необходимому для полной очистки поверхности мишени от слоя соединения при заданной мощности магнетрона. Период этих импульсов не может быть слишком большим, иначе пленка будет состоять из отдельных слоев металла и окисла. В такой ситуации состояние мишени каждый период меняется в диапазоне между чистой поверхностью и поверхностью, полностью покрытой соединением.

В работе [36] получили пленки окисла титана импульсным напуском кислорода. Длительности включения и выключения клапана напуска кислорода были фиксированы и равны каждая 0,5 с. Амплитуду потока напускаемого кислорода устанавливали такой, чтобы состав пленок соответствовал стехиометрическому. Скорость нанесения пленки окисла титана была достаточно высокой, так как большую часть периода мишень находилась в промежуточном неравновесном состоянии с поверхностью, лишь частично покрытой окислом. В дальнейшем [37] таким же способом были получены пленки окислов кремния, алюминия и сплава индий-олово.

Тем же способом в работе [35] получили скорость нанесения нитрида титана равную 70% от скорости нанесения титана при той же мощности. При этом длительности включения и выключения клапана напуска азота были равны соответственно 1,6 и 1,0 с. Между импульсами подачи азота на подложку успевали

нанести слой титана толщиной 3—5 нм. Этот слой затем реагировал с азотом во время импульса его напуска.

Зависимость скорости нанесения пленки нитрида титана от длительности периода импульсного напуска азота исследовалась в работе [32], в которой длительность напуска была равна длительности паузы. Было показано, что чем короче импульсы напуска газа, тем выше скорость нанесения. И при полупериоде 0,2 с и мощности разряда 10 кВт скорость нанесения нитрида титана становилась близкой к скорости нанесения металла. Здесь большая мощность разряда обеспечивала быстрые переходы между крайними состояниями поверхности мишени.

Большие длительности включения и выключения клапана напуска реактивного газа использовали в работах [33, 34]. При распылении титановой мишени сравнительно небольшой ВЧ мощностью 500 Вт в камеру подавали азот с периодом работы клапана от 10 до 240 с [33]. Было исследовано влияние коэффициента нагрузки различной величины от 0,2 до 0,8. При этих значениях периода и коэффициента нагрузки результат был примерно одинаков: получено воспроизводимое плавное изменение состава пленок и режимов нанесения (без резких изменений и запрещенных режимов). Из-за большого периода, с которым работал клапан напуска газа, пленки имели слоистую структуру. То есть такой способ был пригоден только при получении достаточно толстых пленок толщиной несколько микрон. Только в этом случае средний состав пленки соответствовал заданному составу.

Аналогичный способ был использован для получения пленки окисла титана в работе [38], где ВЧ мощностью распыляли титановую мишень в смеси аргона и кислорода. Напуск кислорода регулировался компьютером, управляющим потокометром, и осуществлялся импульсами с периодом, который меняли от 8 до 24 с. Длительность импульса напуска была равна длительности паузы. Как и в вышеописанных работах, скорость нанесения при периодическом напуске кислорода была получена больше, чем при непрерывном напуске.

Еще более длительные периоды включения-выключения напуска кислорода (1—5 мин.) применены в работе [34]. Таким способом получали слоистые покрытия на основе титана, в которых концентрация кислорода менялась по толщине покрытия по закону синуса.

Импульсная подача реактивного газа в камеру используется также и в реактивных процессах с двумя реактивными газами, в частности, при получении оксинитридов (глава 5).

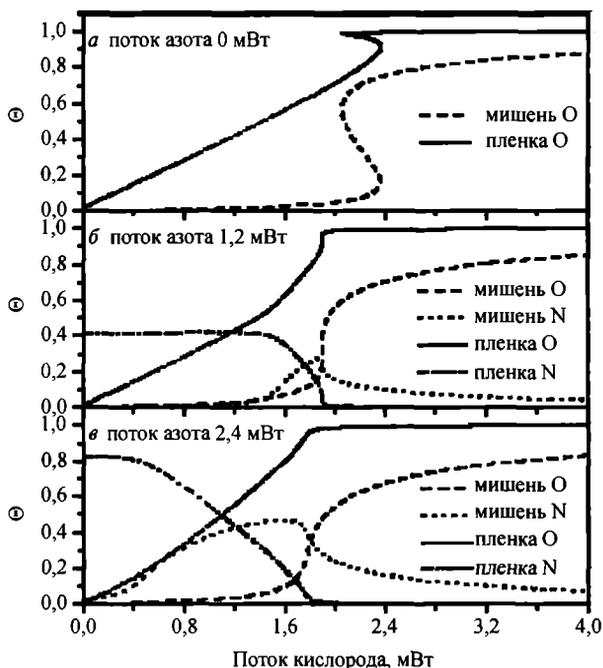
#### *Добавление второго реактивного газа*

В работе [39] предложили простой и недорогой способ контроля процессов распыления в среде аргона и кислорода. Способ заключается в дополнительном напуске азота в рабочую камеру.

В предыдущих работах авторов [39] был исследован процесс получения оксинитридов магнетронным распылением в газовой среде, содержащей два реактивных газа [40—42]. В данной работе авторы продолжали исследовать этот процесс экспериментально и разрабатывать для него математическую модель. Рассчитанные по предложенной модели зависимости основных параметров разряда от потока кислорода при различных заданных постоянных потоках азота показаны на рис. 4.10 и рис. 4.11.

Добавление азота в реактивный процесс с кислородом приводит к сосуществованию слоев нитрида и окисла на поверхности мишени. Степень покрытия мишени нитридом всегда выше, чем степень покрытия пленки до того момента, как уже сформированные связи азота с металлом разрушаются распылением и заменяются связями кислорода с металлом (рис. 4.10). Уже при потоке кислорода немного выше, чем 1,76 мДж, и добавленном потоке азота величиной 2,4 мДж получали стехиометрические пленки окисла. В этом режиме скорость нанесения пленки была практически такой же высокой, как и в процессе без напуска азота.

Как видно из рис. 4.10, 4.11, гистерезис исчезает при напуске достаточно высоких потоков азота. Причиной исчезновения гистерезиса из характеристик разряда является более высокий коэффициент распыления нитрида по сравнению



**Рис. 4.10.** Рассчитанные по модели [39] степени покрытия мишени и пленки нитридом и окислом от потока кислорода при трех различных постоянных потоках азота: *а* — 0 мВт; *б* — 1,2 мВт; *в* — 2,4 мВт

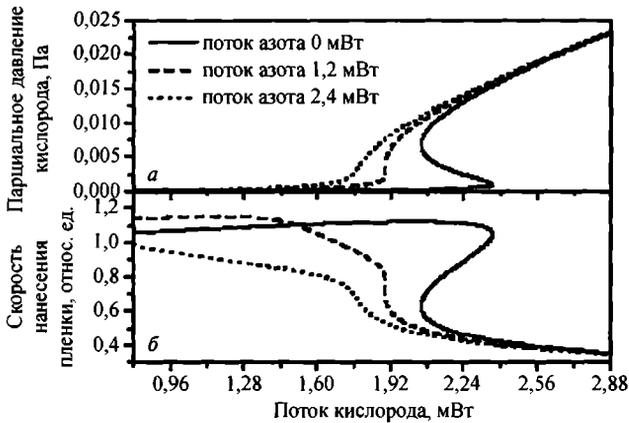
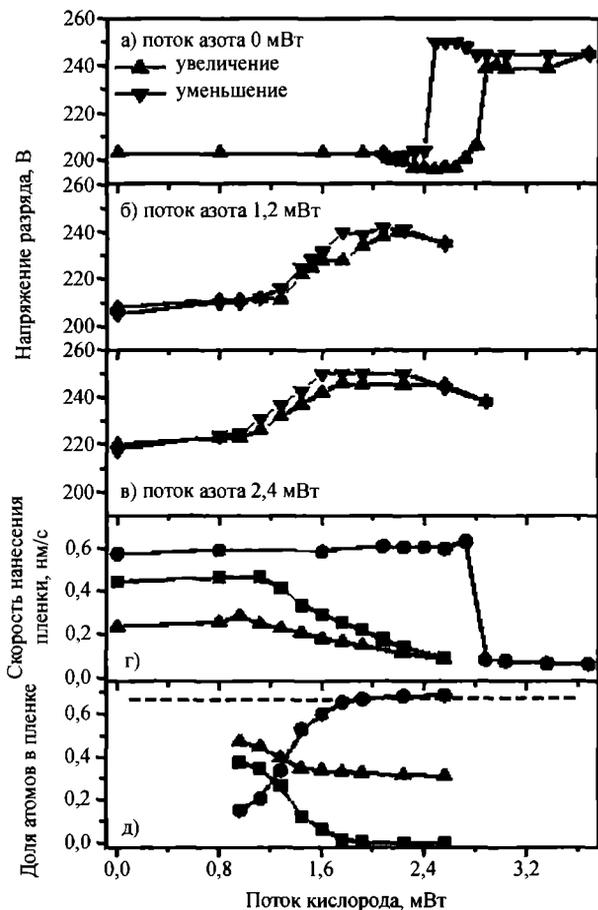


Рис. 4.11. Рассчитанные по модели [39] зависимости парциального давления кислорода (*a*) и нормализованной скорости нанесения пленки, относ. ед. (*б*) от потока кислорода при различных заданных постоянных потоках азота

с коэффициентом распыления окисла, что связано с меньшей энергией связи металла с азотом, чем с кислородом. Следовательно, существенным преимуществом процесса с двумя реактивными газами является отсутствие гистерезиса, стабильность режима распыления и, вследствие этого, отсутствие необходимости в активном контроле процесса.

Результаты, рассчитанные по модели [39] (рис. 4.10 и рис. 4.11), подтвердили экспериментально (рис. 4.12). В экспериментах [39] пленки окисла циркония получали из круглой мишени циркония диаметром 75 мм при распылении ее в разряде постоянного тока 0,4 А. Суммарное давление газов было 0,8 Па. Расстояние до подложки — 55 мм. В экспериментах авторы варьировали поток кислорода при постоянном потоке азота заданной величины. За условиями в разряде при реактивном нанесении окиси циркония авторы следили по напряжению разряда, скорости нанесения и составу пленок.

На рис. 4.12 показаны экспериментально полученные зависимости параметров разряда и свойств пленок окисла циркония. На рис. 4.12, *a*–*в* представлены экспериментальные зависимости напряжения разряда от потока кислорода при фиксированных потоках азота. Хорошо видно, что гистерезис исчезает при росте потока азота, что хорошо согласуется с предсказаниями по предложенной модели. Соответственно и скорость нанесения в этих условиях плавно меняется при увеличении потока кислорода (рис. 4.12, *г*), что также хорошо согласуется с предсказаниями по предложенной модели. В то же время анализ состава полученных пленок показал, что концентрация азота в стехиометрических пленках очень низка (рис. 4.12, *д*). При потоке кислорода 1,9 мДж азота в пленке не более 0,5%, при этом скорость нанесения выше в три раза по сравнению с пленками, полученными при потоке кислорода 2,9 мДж и без напуска азота. Подобное уве-



**Рис. 4.12.** Экспериментальные результаты [39]: (а–в) измеренное напряжение разряда при трех различных постоянных потоках азота, добавленных к варьируемому потоку кислорода; (г) иолученная скорость нанесения при различных потоках азота: кружки — 0 мДж, квадраты — 1,2 мДж, треугольники — 2,4 мДж; (д) состав пленки, полученной при добавлении потока азота 1,2 мДж: треугольники — цирконий, кружки — кислород, квадраты — азот. Концентрация кислорода в стехиометрических пленках окисла циркония показана пунктирной линией

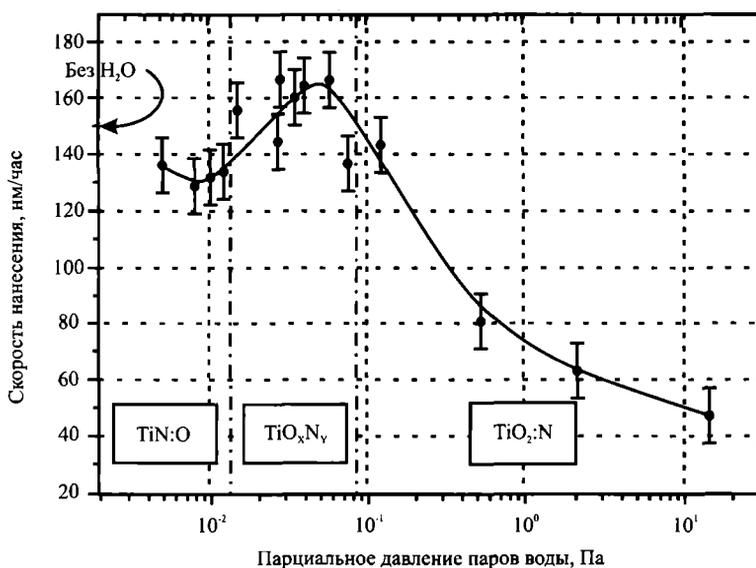
личение скорости в 2,5 раза при дополнительном напуске азота для стехиометрических пленок окисла циркония наблюдали и в работе [42].

Таким образом, авторы работ [39, 42] доказали, что предложенная ими модель процесса с двумя реактивными газами подтверждается экспериментально. Расчеты по модели и проведенные эксперименты показали, что добавление потока азота постоянной величины в процесс реактивного нанесения пленок окислов может приводить к стабилизации процесса и уменьшению и даже удалению гистерезиса из характеристик процесса. Кроме того, скорость нанесения в этих условиях увеличивается из-за более высокого коэффициента распыления

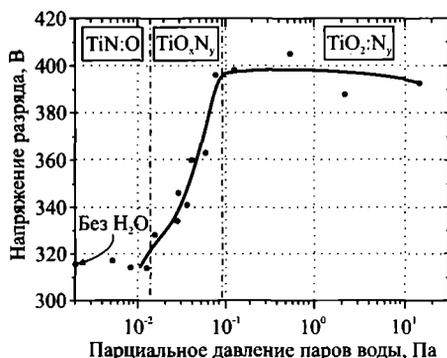
нитрида по сравнению с соответствующим окислом. В результате можно получить более высокие скорости нанесения при стабильном разряде по сравнению с процессом распыления в кислороде без напуска азота. При этом полученные пленки содержат очень низкое количество азота.

Несколько изменили описанный выше способ контролируемого нанесения оксинитридов авторы работы [43]. В начале процесса к потоку аргона добавляли поток азота такой величины, чтобы получать пленки нитрида титана. Затем в камеру добавляли окислитель, в качестве которого использовали пары воды. Их парциальное давление варьировали в диапазоне 0–0,1 Па, контролируя его по изменению общего давления в камере. Изменение скорости нанесения пленки в зависимости от парциального давления паров воды показано на рис. 4.13. Этот график отражает плавный переход от нанесения пленки нитрида титана к нанесению пленки оксинитрида и соответствующее этому изменение состояния поверхности мишени. Значительное падение скорости связано с началом образования на поверхности мишени оксида титана, скорость распыления которого значительно меньше скорости распыления нитрида титана.

Эти переходы отражаются и в плавном изменении напряжения разряда (рис. 4.14). Монотонная зависимость напряжения от парциального давления паров воды позволяла более тонко регулировать состав пленок, управляя напуском паров по величине напряжения. Наиболее быстрое изменение на-



**Рис. 4.13.** Изменение скорости нанесения пленки в зависимости от парциального давления паров воды [43]. Указаны три области различных составов пленки: нитрида титана, оксинитрида титана и диоксида титана



**Рис. 4.14.** Изменение напряжения разряда в зависимости от парциального давления паров воды [43]

пряжения соответствует диапазону давлений, где на поверхности мишени начинается переход от слоя нитрида к образованию слоя оксинитрида. В этом же диапазоне давлений получили максимальные скорости нанесения. После достижения максимума скорость снижается из-за образования оксида на мишени. Авторы считают, что избежать гистерезисных эффектов им удалось благодаря замене кислорода парами воды. Примесь водорода в пленке не превышала 10%.

Описанные способы стабилизации процесса реактивного распыления с помощью добавления второго реактивного газа отличаются простотой, но они не универсальны, и поэтому их применение в других процессах требует для каждого из них дополнительных исследований.

#### 4.2.2. Стабилизация и управление реактивным процессом по парциальному давлению реактивного газа

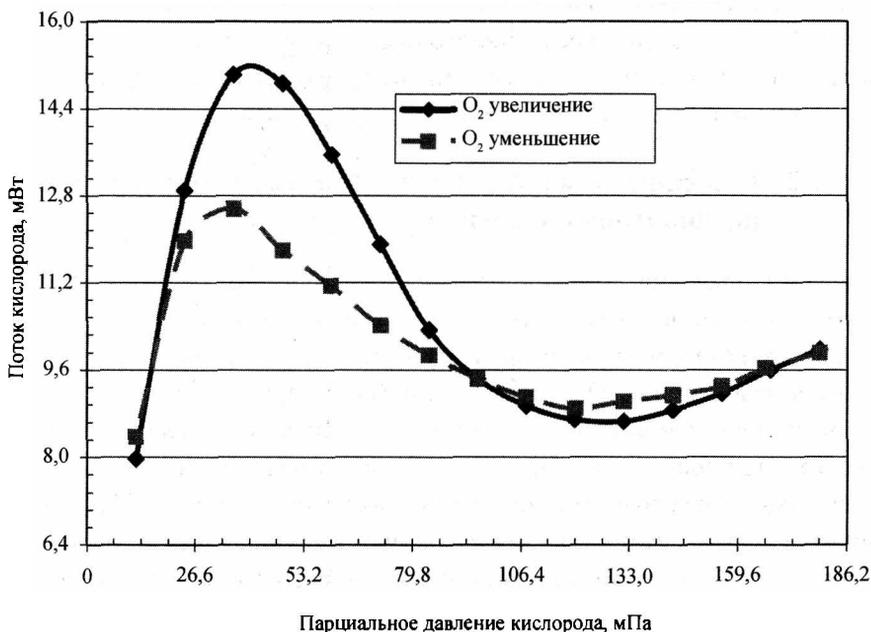
В разделе 4.1 показано, что при управлении процессом реактивного распыления регулированием величины потока реактивного газа имеет место гистерезис на характеристиках разряда, и наиболее интересная часть режимов становится недоступной. Одним из параметров разряда, которые резко меняются при гистерезисном переходе, является парциальное давление реактивного газа. То есть парциальное давление реактивного газа является параметром, чувствительным к условиям проведения реактивного процесса. Если сигнал, пропорциональный парциальному давлению реактивного газа, использовать для управления процессом, то можно стабилизировать процесс даже в области промежуточных режимов.

Действительно, парциальное давление реактивного газа в разряде можно измерять непосредственно во время процесса, и полученный сигнал использовать для управления напуском реактивного газа. Таким способом можно поддерживать постоянным парциальное давление реактивного газа в разря-

де и удерживать процесс в заданном режиме. Преимущество такого способа заключается в том, что все режимы становятся устойчивыми и доступными, в том числе и ранее запрещенные. Поэтому всегда может быть выбран оптимальный с точки зрения скорости нанесения режим нанесения пленки желательного состава.

Например, на рис. 4.15 показаны характеристики процесса реактивного нанесения пленок  $TiO_x$  при контроле процесса по парциальному давлению реактивного газа (кислорода). Показанные на рис. 4.15 характеристики имеют N-образную форму, универсальную для характеристик процесса реактивного нанесения пленок при контроле процесса по парциальному давлению реактивного газа. Такой формы характеристики свойственны всем реактивным разрядам. На полученных характеристиках любому заданному значению парциального давления реактивного газа отвечает одно требуемое значение потока этого газа.

В отличие от ситуации, показанной на рис. 4.1, где управление напуском реактивного газа вели по величине его потока, здесь управляемые переходы от чистой поверхности мишени к полностью покрытой окислом и обратно происходят плавным образом. Одновременно плавно меняются свойства получаемых пленок. Поэтому всегда можно выбрать на этих характеристиках



**Рис. 4.15.** Гистерезисная кривая процесса реактивного нанесения пленок  $TiO_x$  при контроле процесса по парциальному давлению реактивного газа [1]. Мощность разряда 1,0 кВт, давление аргона 3,1 мм рт. ст. Был использован биполярный импульсный ИП с частотой 100 кГц и длительностью реверсного импульса 2,0 мкс

оптимальный режим, обеспечивающий максимальные скорости нанесения пленок заданного состава.

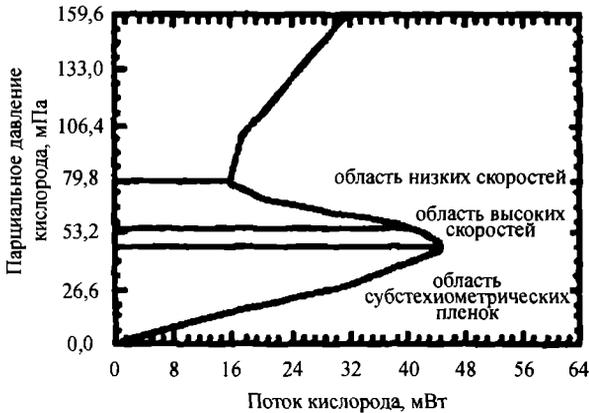
Как и любому процессу, реактивному разряду свойственны флуктуации, то есть небольшие отклонения от заданного режима. Они сопровождаются изменениями парциального давления реактивного газа, которым должна противодействовать система управления. При этом контроль реактивного процесса по парциальному давлению реактивного газа должен иметь достаточное быстродействие. Иначе даже небольшие отклонения в условиях разряда могут привести к неконтролируемым переходам в крайние режимы, например, режим полностью покрытой окислом мишени (см. гл. 8).

### 4.3. Измерение парциального давления реактивного газа внешними по отношению к разряду устройствами контроля

Парциальное давление реактивного газа в разряде, как известно, пропорционально плотности его молекул, присутствующих в плазме разряда. Плотность частиц реактивного газа можно оценить с помощью масспектрометра или оптического эмиссионного спектрометра.

Сигнал масспектрометра прямо пропорционален плотности частиц, присутствующих в плазме разряда. Преимуществом этого метода является то, что это практически прямые измерения плотности частиц в разряде. Могут использоваться сигналы от распыленных атомов мишени и от молекул их химических соединений или атомов/молекул реактивного газа. Кроме того, преимущество этого метода состоит в том, что он может контролировать одновременно плотность частиц нескольких газов или элементов, что очень полезно в сложных реактивных процессах, в которых используются несколько реактивных газов или распыляемых материалов. Это же его свойство позволяет отслеживать и оценивать влияние различных примесей во время реактивного процесса, например, паров воды, водорода, образовавшегося из паров воды, или кислорода при получении нитридов и т. п.

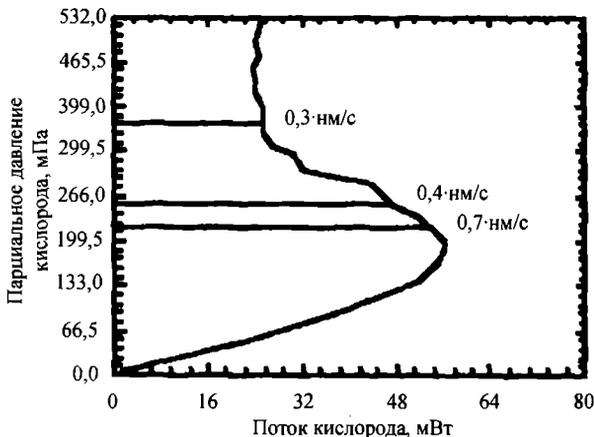
Например, Schneider с сотрудниками [9] исследовали процесс реактивного магнетронного нанесения пленок окиси алюминия и окиси циркония. Для питания магнетрона использовали импульсный ИП с частотой 50 кГц. Измерение парциального давления кислорода осуществляли с помощью масспектрометра. Такой контроль позволил стабильно воспроизводить все режимы распыления и снять плавную зависимость парциального давления кислорода от его потока. На рис. 4.16 и 4.17 показана часть этой зависимости у ее выступа.



**Рис. 4.16.** График процесса получения  $AlO_x$  при импульсном реактивном распылении алюминия в среде  $Ar/O_2$  с использованием контроля парциального давления кислорода [9]

Нанесение проводили при различных парциальных давлениях кислорода (табл. 4.1 [9]). Полученные скорости нанесения пленок выражены в процентах относительно скорости нанесения металла. Как и ожидалось, увеличение парциального давления кислорода уменьшало скорости нанесения пленок. Эти эксперименты ясно показывают, что высокие скорости нанесения пленки стехиометрического окисла могут быть получены только при точном поддержании заданной величины парциального давления (положения точки рабочего режима на кривой, характеризующей процесс).

Главный недостаток масспектрометрического контроля заключается в его недостаточном быстродействии. Смена данных в некоторых случаях занимает до 1 с вместо требуемых 32–64 мс [1]. Такая медлительность может привести



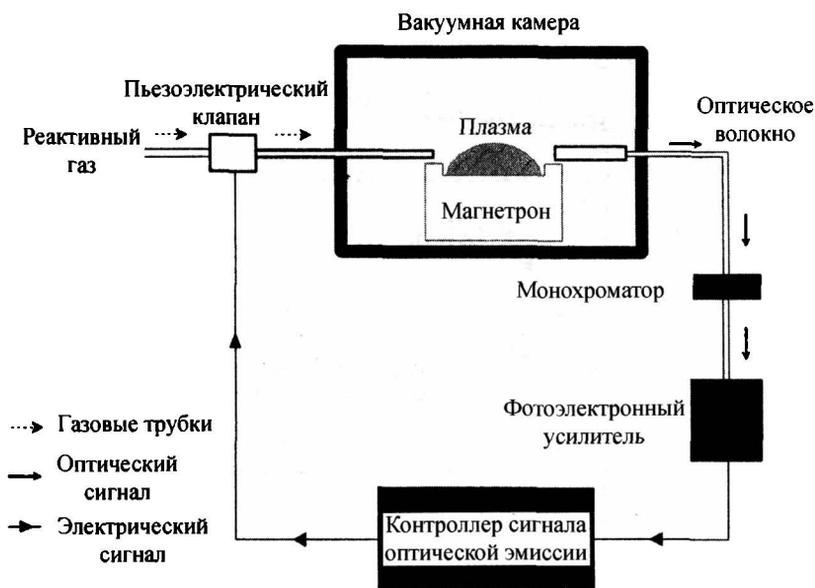
**Рис. 4.17.** График процесса получения  $ZrO_x$  при реактивном распылении импульсами постоянного тока алюминия в среде  $Ar/O_2$  с использованием контроля парциального давления кислорода [9]

**Таблица 4.1.** Скорость нанесения пленки в процентах от скорости нанесения металла при той же мощности разряда [9]

Материал мишени	Парциальное давление кислорода, мПа	Скорость нанесения пленки в % от скорости нанесения металла при той же мощности разряда
Цирконий	22,1	82
Цирконий	24,7	45
Цирконий	36,4	31
Алюминий	46,8	92
Алюминий	53,3	76
Алюминий	55,9	38

к нестабильности процесса. Правда, в настоящее время часто используются масспектрометры с дифференциальной откачкой, обладающие достаточным быстродействием [1]. Другой недостаток масспектрометров — дрейф показаний со временем. К счастью, амплитуды всех пиков, выявляемых прибором, дрейфуют одинаково, отношения их высот остаются постоянными. Поэтому для компенсации влияния дрейфа применяют корректировку величины выходного сигнала по величине отношения двух пиков, полученных от различных частиц в разряде.

Еще один недостаток масспектрометра — возможное влияние кислорода на работу ионизатора прибора, в особенности у масспектрометров высокого давления. При попадании кислорода в ионизатор сигналы от других элементов суще-

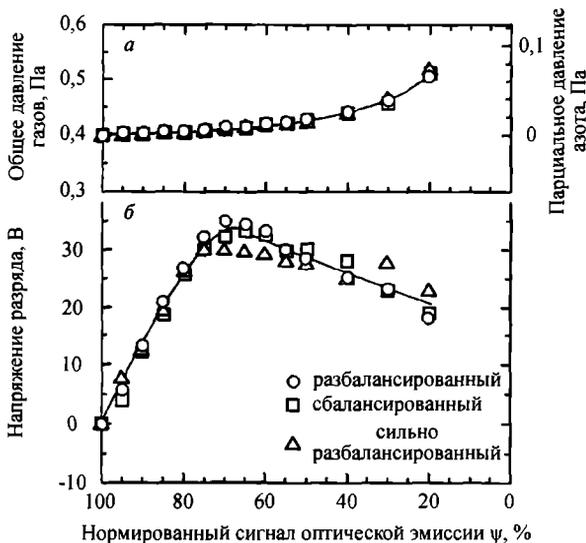


**Рис. 4.18.** Схема контроля реактивного магнетронного процесса распыления по оптической эмиссии из плазмы [2]

ственно искажаются. Поэтому для контроля реактивных процессов с участием кислорода рекомендуется использовать масспектрометры с дифференциальной откачкой, в которых парциальное давление кислорода в ионизаторе значительно меньше и практически не искажает его работу [1].

Хорошие результаты по стабилизации реактивного разряда в области переходных режимов достигнуты с помощью контроля оптической эмиссии из плазмы разряда [21, 44—47]. Сигнал оптического эмиссионного спектрометра (рис. 4.18) пропорционален оптической эмиссии присутствующих в плазме разряда возбужденных молекул и атомов газов и их радикалов. Могут использоваться также эмиссионные линии возбужденных атомов мишени, распыленных с ее поверхности, или молекул химического соединения этих атомов с атомами реактивного газа и их радикалов.

Сигнал оптической эмиссии возбужденных атомов реактивного газа из плазмы разряда пропорционален парциальному давлению реактивного газа в разряде и принципиально позволяет контролировать процесс реактивного распыления. Однако на практике такой способ используется не всегда, так как интенсивность излучения возбужденных атомов реактивного газа в большинстве случаев значительно слабее излучения возбужденных атомов металла. Поскольку обе эти интенсивности одновременно меняются при изменении условий в разряде, то одна может заменять другую. То, что они меняются в противофазе, учитывается в схеме управления.



**Рис. 4.19.** Зависимости общего давления газов и парциального давления азота (а) и напряжения разряда (б) от нормированного сигнала оптической эмиссии  $\psi$  [48]. Кружки, квадраты и треугольники показывают результаты для магнетронов различной степени разбалансированности

Например, в работе [48] исследовали распыление циркониевой мишени магнетрона в смеси аргона и азота. Распыление мишени диаметром 50 мм вели на постоянном токе при мощности 300 Вт. Контроль процесса осуществлялся по сигналу оптической эмиссии ( $\psi$ ) от возбужденных атомов циркония в плазме ( $\lambda = 468$  нм). При этом этот сигнал измерялся в процентах от его максимальной величины, принятой за 100%, полученной при распылении циркония в аргоне без запуска азота. Исследованный в работе диапазон изменений такого нормализованного сигнала составлял 20—100%. Его величина была основным параметром управления процесса, что позволило избежать гистерезиса в характеристиках разряда.

Графики на рис. 4.19 показывают изменения общего давления газов, парциального давления азота и напряжения разряда при различных установленных величинах нормированного сигнала оптической эмиссии —  $\psi$ . Кружки, квадраты и треугольники показывают результаты для магнетронов различной степени разбалансированности, которая как оказалось, не имела решающего значения. Вертикальная ось справа на рис. 4.19, а показывает изменение парциального давления азота. Когда оно увеличивается, величина  $\psi$  снижается. Одновременно напряжение разряда демонстрирует локальный максимум около  $\psi = 70\%$ . Такое его поведение типично для многих пар металл-газ при реактивном распылении (см. раздел 4.4). Авторы считают, что увеличение напряжения при высоких значениях  $\psi$  (низкие давления азота) связано с изменением коэффициента вторичной электронной эмиссии поверхности мишени, которая покрывается слоем нитрида. А уменьшение напряжения после его максимума связано, в основном, с изменением общего давления в разряде.

На рис. 4.20 показано уменьшение скорости нанесения пленки при уменьшении  $\psi$ . Скорость распыления циркония с поверхности мишени должна быть прямо пропорциональна  $\psi$ . Тонкая сплошная линия на рис. 4.20 показывает скорость нанесения, вычисленную по скорости распыления в отсутствие азо-

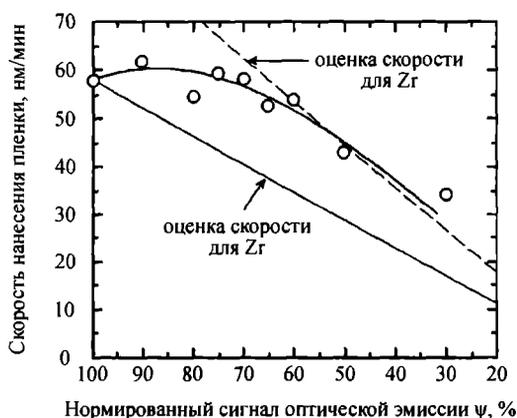


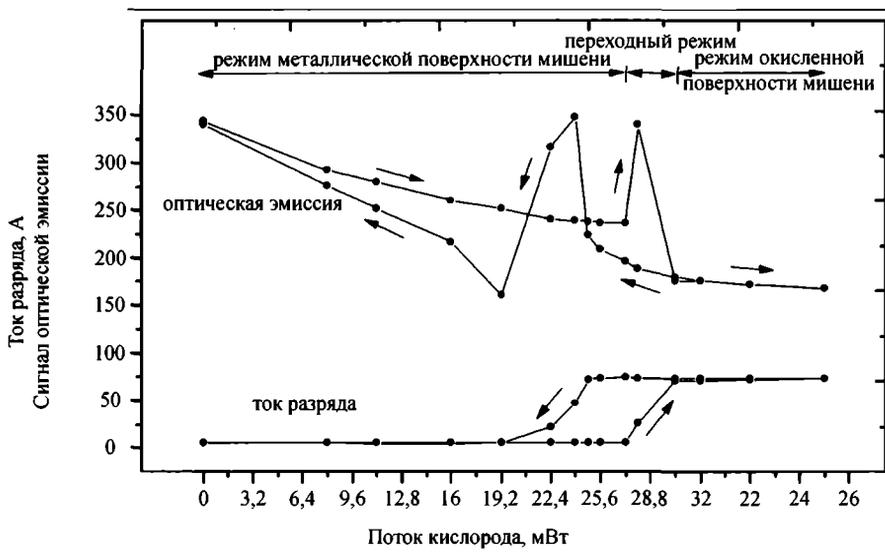
Рис. 4.20. Скорости нанесения пленки как функция  $\psi$  [48]

та. Однако все измеренные в эксперименте скорости нанесения ZrN оказались выше, чем предсказанные этой линией. Это связано с тем, что атомы азота включаются в пленку, взаимодействуют с цирконием, образуя нитрид циркония, рассчитанная скорость нанесения которого показана на рис. 4.20 прерывистой линией. Реальная скорость нанесения приближается к этой прерывистой линии, когда  $\psi$  уменьшается, и образуется пленка, по составу близкая к стехиометрическому.

Таким же образом контроль процесса по оптической эмиссии из плазмы разряда использовали в работах [44, 46]. Реактивное нанесение пленок оксида алюминия проводили [44, 46], распыляя алюминиевые мишени в дуальных магнетронах. К магнетронам подводили симметричные биполярные импульсы с частотой 50 кГц. Источник питания работал в режиме стабилизации напряжения. Напряжение импульсов было 750 В, длительность 5 мкс [44]. Система напуска кислорода располагалась параллельно оси симметрии между дуальными магнетронами [46].

Когда в разряд в чистом аргоне начинали добавлять кислород, то до величины его потока 0,027 Вт сигнал оптической эмиссии атомов алюминия снижался, а ток разряда оставался постоянным — 6 А. Дальнейшее увеличение потока кислорода вызывало резкое увеличение тока разряда и сигнала оптической эмиссии. Ток разряда монотонно увеличивался и достигал максимума примерно 75 А. Из-за этого одновременно увеличивался сигнал оптической эмиссии, он проходил свой максимум и затем падал к своему минимуму. Интересно, что переход от режима чистой мишени к переходному режиму сопровождался изменением цвета плазмы от красного к зеленому, показывая этим сильные изменения в возбуждении и рекомбинации частиц в плазме. После минимума оптической эмиссии дальнейшее увеличение потока кислорода не приводило к изменениям тока разряда или сигнала оптической эмиссии, которые остаются на своих уровнях максимума или минимума соответственно. Когда разряд переходил в режим полностью окисленной мишени, цвет плазмы становился голубым.

Немонотонный характер изменения сигнала оптической эмиссии объяснялся авторами следующим образом. Скорость нанесения пленки при росте потока кислорода тоже падала от 35 мкм/час при распылении алюминия до примерно 2 мкм/час при полностью окисленной мишени. Сигнал оптической эмиссии, с одной стороны, уменьшался из-за снижения скорости распыления. Но, с другой стороны, вероятность возбуждения распыленных атомов алюминия и, соответственно, сигнал оптической эмиссии, увеличиваются, когда ток разряда увеличивается из-за роста тока вторичной электронной эмиссии из окисленной мишени. Необходимо также учесть, что коэффициент распыления алюминия ионами кислорода выше, чем ионами аргона. Суммируя эти эффекты, можно

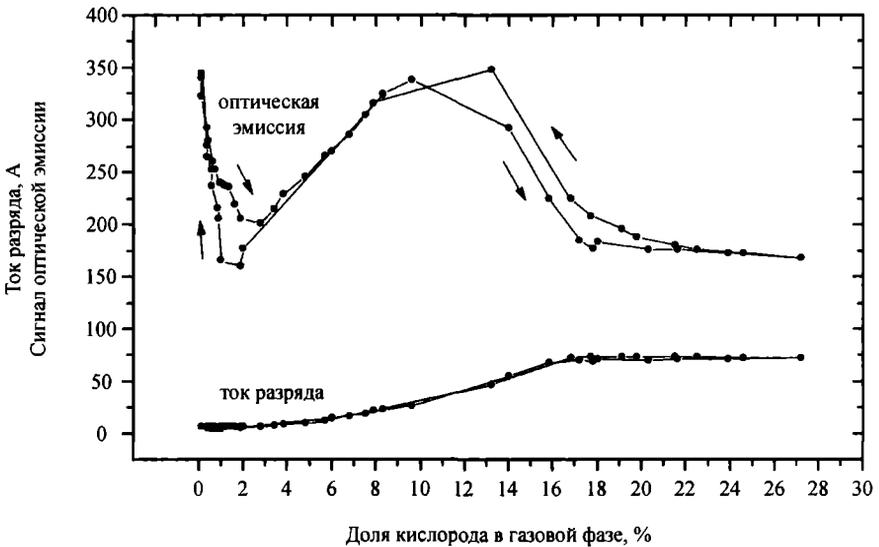


**Рис. 4.21.** Ток разряда и сигнал оптической эмиссии от атомов алюминия с длиной волны 396 нм как функция потока кислорода [44]. Область переходных режимов отмечена для случая роста потока кислорода

заключить, что сигнал оптической эмиссии — это сложная функция потока кислорода и тока разряда, как это показано на рис. 4.21.

Зависимости на рис. 4.21 иллюстрируют трудности поддержания состояния мишени в фиксированном промежуточном состоянии по степени ее окисления, что необходимо для контроля скорости нанесения и свойств пленок. Особенно важно поддерживать состояние мишени в фиксированном промежуточном состоянии по степени ее окисления, предпочтительно вблизи уровня, при котором начинается падение величины сигнала при дальнейшем окислении. Из рис. 4.21 видно, что ток разряда остается постоянным при потоках кислорода примерно до 27 мВт. При фиксированном потоке 28 мВт парциальное давление и ток разряда увеличились, хотя полного окисления мишени еще не произошло. Однако невозможно, чтобы мишень удерживалась при фиксированной степени окисления в течение длительного времени, если зафиксирована величина потока кислорода. В этом случае необходим ПИД контроллер, чтобы быстро регулировать поток кислорода и поддерживать ток разряда или сигнал оптической эмиссии на заданном уровне.

Однако трудно использовать ПИД контроллер, чтобы поддерживать сигнал оптической эмиссии на заданном уровне, так как, как это видно на рис. 4.21, сигнал оптической эмиссии меняется немонотонно. В этом случае необходимы два диапазона регулировки, так как различны знаки производной сигнала оптической эмиссии как функции потока кислорода в различных диапазонах потока кислорода. В то же время, если сигнал оптической эмиссии из плазмы



**Рис. 4.22.** Ток разряда и сигнал оптической эмиссии от атомов алюминия с длиной волны 396 нм как функция доли парциального давления кислорода в газовой фазе [45]

и ток разряда показаны как функции парциального давления кислорода или доли кислорода в газовой фазе, то они не содержат гистерезиса (рис. 4.22). Поэтому сигналы парциального давления кислорода или доли кислорода в газовой фазе пригодны на практике в качестве сигналов обратной связи системы контроля. Это подтверждает выводы работы [45].

Существенным достоинством метода контроля по оптической эмиссии из плазмы разряда является его быстроедействие: смена показаний может происходить через 10 мс [1]. Но и у этого метода есть недостаток — возможность снижения его сигнала из-за запыления в процессе работы распыляемым веществом входных «зрчков» прибора.

Экзотический метод контроля парциального давления реактивного газа предложен в работе [49]. Титановые мишени распыляли в дуальных магнетронах в смеси аргона и кислорода. Общее давление в камере  $P_{\text{общ}} = P_{\text{Ar}} + P_{\text{O}}$  измеряли датчиком и поддерживали фиксированным по величине. Плавно меняя величину потока аргона в камеру, плавно изменяли величину потока кислорода в камеру, так что его парциальное давление тоже менялось плавно. В результате характеристики разряда не содержали гистерезисных петель, и все режимы в промежуточной области разряда были доступны. Это дало возможность проводить процесс нанесения стехиометрических пленок оксида титана в оптимальном режиме. Точность такого метода ограничена точностью измерительного устройства давления в камере, которое обычно не лучше 20%.

## 4.4. Стабилизация процесса реактивного магнетронного распыления по электрическим параметрам разряда

При реактивном распылении электрические параметры разряда связаны с потоком реактивного газа довольно сложным образом (рис. 4.2). Однако эта сложность часто предоставляет нам возможность по электрическим параметрам разряда судить о процессах, имеющих место в разряде, и более того, с помощью этих параметров управлять этими процессами и стабилизировать режимы разряда. По сравнению с описанными выше способами, использующими внешние устройства контроля, этот способ является существенно более дешевым, доступным и быстродействующим. Ввиду важности и перспективности такого контроля он будет подробно рассмотрен в следующих разделах.

### 4.4.1. Причины изменения электрических параметров разряда при напуске реактивного газа

#### *Причины изменения величины напряжения разряда при малых концентрациях реактивного газа*

Как было показано выше, электрические параметры разряда (его проводимость) зависят от парциального давления реактивного газа в камере. В подавляющем большинстве случаев используют источники питания, в которых один из выходных параметров стабилизирован. При стабилизированном токе или мощности разряда (наиболее часто встречающийся случай) изменение парциального давления реактивного газа сказывается на величине напряжения разряда. Влияние доли реактивного газа в смеси газов на напряжение разряда можно объяснить [50—52] двумя причинами, действующими вместе или по отдельности:

- изменением условий в плазме (плотности плазмы, механизма ионизации, образования отрицательных ионов и т. п.),
- изменением состояния поверхности мишени, проявляющимся в изменении эффективной вторичной электронной эмиссии.

При малых концентрациях реактивного газа, когда степень покрытия поверхности мишени пренебрежимо мала, изменение электрических параметров разряда происходит, скорее всего, из-за изменений условий в плазме (плотности плазмы, механизма ионизации, образования отрицательных ионов и т. п.). Иными словами, добавление реактивного газа во время распыления еще чистой поверхности мишени должно приводить сначала к изменению полного сопротивления разряда из-за явлений в его плазме. Действительно, многие

исследователи отметили, что в реактивном разряде для различных сочетаний металл-реактивный газ полное сопротивление разряда и напряжение разряда увеличиваются еще до того, как мишень покрывается слоем химического соединения. Это было замечено для реактивного распыления алюминия [53—55], меди [56] и циркония [57, 58]. В работе [1] было предложено следующее объяснение: увеличение парциального давления реактивного газа в плазме может уменьшать плотность плазмы из-за того, что сечение ударной ионизации молекул реактивного газа меньше, чем у аргона, что приводит к возрастанию напряжения разряда.

Другое объяснение предложено в работах [51, 59, 60]. В начале напуска кислорода, когда степень покрытия мишени еще мала (много меньше единицы), молекулы кислорода отбирают на себя часть ионизирующих столкновений с электронами, поскольку их эффективность ионизации выше (потенциал ионизации меньше), чем у аргона [51]. В результате поверхность мишени в значительной мере бомбардируется ионами кислорода вместо ионов аргона [61]. Так как коэффициент вторичной эмиссии от ионов кислорода меньше, чем тот же коэффициент от ионов аргона, то это должно приводить к снижению тока разряда [62].

Совсем по-другому стремились объяснить такое явление авторы работы [50], а именно: неглубокой имплантацией ионов реактивного газа во время магнетронного распыления. Для того чтобы разобраться в этом, авторы [50] сосредоточились на комбинации серебряной мишени магнетрона и реактивного газа — азота, который при реактивном распылении серебра не образует соединения с ним. Им даже удалось экспериментально подтвердить отсутствие образования химического соединения в исследуемой системе. Поэтому такая неактивная система — идеальный случай для исследования разряда с чистой поверхностью мишени.

Авторы [50] после очистки поверхности мишени разрядом в аргоне бомбардировали ее ионами азота с энергией 5 кэВ из специального ионного источника. Затем в течение 20 с из камеры откачивался азот, после чего включали магнетрон при заданном стабилизированном токе в аргоне. Непрерывно регистрировалась величина напряжения на мишени. Увеличение напряжения на мишени по сравнению с напряжением на чистой мишени было тем больше, чем больше была доза облучения мишени ионами азота. И тем больше требовалось времени работы магнетрона, чтобы очистить мишень и вернуть напряжение к первоначальному значению. Таким образом, было показано, что без образования химического соединения на поверхности мишени благодаря только ионной имплантации изменяется напряжение разряда [50].

Во второй серии экспериментов доза облучения была постоянна, а менялось время между бомбардировкой мишени ионами азота и включением ее очистки.

Чем больше было это время, тем меньше возрастало напряжение разряда при последующем включении магнетрона. Когда это время стало 100 с, уже никакого влияния на величину напряжения не отметили. Из этого факта авторы сделали вывод, что эффект ионной имплантации азота временный, он снижается со временем из-за постепенного выхода имплантированных атомов азота из серебряной мишени. Этим авторы подтвердили, что химического соединения не образуется и повышение напряжения на мишени связано именно с имплантацией атомов азота в серебряную мишень.

В третьей серии экспериментов [50] с постоянно работающим магнетроном к аргону добавляли различное количество азота. При росте потока азота это приводило сначала к росту напряжения разряда, а затем к его уменьшению. Причем эта зависимость воспроизводилась как при росте доли азота, так и при ее уменьшении. Такое поведение нельзя объяснить только усилением ионизации в плазме, так как это приводило бы к уменьшению напряжения. А заметное увеличение напряжения можно объяснить опять-таки имплантацией атомов азота в серебряную мишень.

Механизм влияния имплантации следующий. Имплантация атомов азота в серебряную мишень уменьшает коэффициент вторичной электронной эмиссии, чем увеличивает полное сопротивление разряда и повышает его напряжение, причем уменьшение коэффициента связано не с образованием химического соединения, а с присутствием некоторого количества атомов азота внутри решетки серебряной мишени. Это количество зависит как от дозы облучения, так и от времени десорбции азота из мишени и от скорости очистки поверхности мишени. По оценкам авторов [50], толщина этого слоя примерно 1 нм.

При использовании других мишеней ситуация может быть более сложной [50]. Свой подход авторы работы [50] расширили для случая распыления кремния в смеси аргона с азотом [52, 63]. В работе [63] теоретически исследовали механизм влияния добавления азота к аргону в магнетронном разряде с кремниевой мишенью. Это исследование основывалось на предыдущих экспериментальных работах авторов [52]. Целью работы [63] было определить, что влияет сильнее: изменение плотности плазмы или изменение состояния поверхности мишени.

Как известно, атомарный азот слабо реагирует с кремнием, только активированные частицы азота хорошо реагируют с кремнием [64]. Для слабо взаимодействующих элементов, в данном случае кремния и азота, сильное изменение свойств поверхности мишени может определяться ионной имплантацией азота в мишень. Именно этим механизмом авторы объясняют изменение величины напряжения разряда при реактивном распылении кремния в смеси аргона и азота при малой его концентрации.

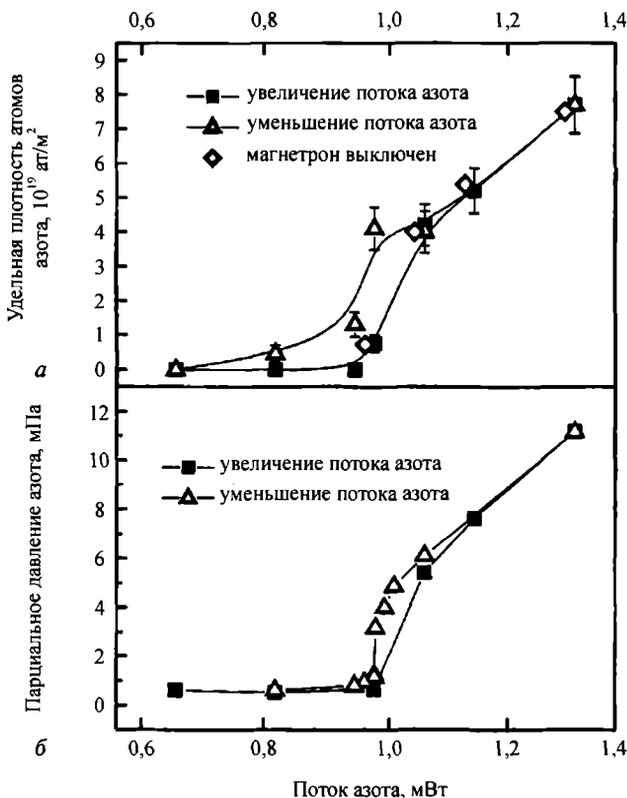
Наличие в кремниевой мишени после реактивного распыления атомов азота, которые не прореагировали с кремнием, авторы [52, 63] доказывают тем, что такая мишень после выключения напуска азота и разряда испускает заметное количество азота. Эти выходящие атомы азота диффундируют к поверхности из приповерхностного слоя мишени. Толщина этого слоя невелика, так как энергия имплантированных ионов при магнетронном распылении низка. При высоких плотностях ионного тока, имеющих место при магнетронном распылении, становится очень вероятным пересыщение азотом приповерхностного слоя мишени.

Замеченная в работах [52, 63] десорбция азота из кремниевой мишени после прекращения реактивного разряда указывает на другой, чем хемосорбция, механизм активности частиц азота в приповерхностных слоях кремневой мишени. Действительно, хемосорбция, по определению, — это результат сильной связи между атомами мишени и атомами реактивного газа. Поэтому присутствие несвязанных молекул азота в мишени трудно понять, если считать, что изменение свойств поверхности мишени было вызвано хемосорбцией.

Резкие изменения напряжения разряда и десорбция азота могли быть объяснены ионной имплантацией в мишень во время реактивного распыления кремния. Действительно, одновременное распыление и ионная имплантация приводят к равновесной концентрации атомов газа у поверхности мишени. Эта равновесная концентрация атомов газа обратно пропорциональна скорости распыления мишени. Имплантированные атомы азота могут в дальнейшем реагировать друг с другом с образованием молекул азота или реагировать с атомами мишени с образованием молекул нитрида.

Исследования ионной имплантации при реактивном магнетронном распылении титановой мишени в смеси аргона и азота были проведены и в работе [65]. Авторы работы [65] провели измерения поглощения реактивного газа поверхностью титановой мишени и компьютерные расчеты по модели взаимодействия поверхности мишени с поступающими к ней частицами реактивного газа (азота). В своих расчетах они учли помимо адсорбции еще действие ионной имплантации атомов азота в мишень.

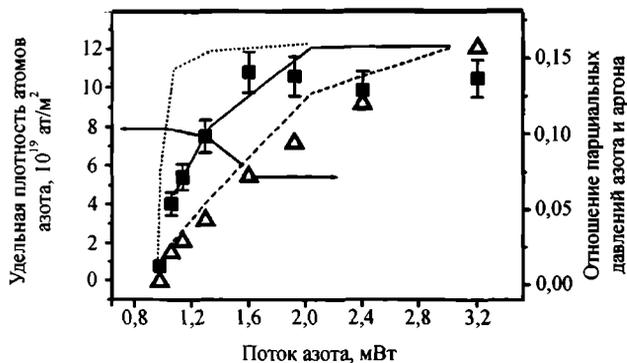
На графиках парциального давления азота (рис. 4.23, б) во время процесса магнетронного распыления видны ожидаемые гистерезисные переходы от металлической к полностью покрытой химическим соединением поверхности мишени и обратно. Эти данные качественно согласуются с предыдущими моделями. На рис. 4.23, а показана удельная плотность атомов азота, поглощенных поверхностью мишени в центре зоны эрозии при различных потоках азота (средние величины для всей зоны эрозии меньше примерно на 50%). Однако абсолютная величина содержания азота при высоких потоках азота значительно превышает его содержание, соответствующее одному адсорбированному моно-



**Рис. 4.23.** Удельная плотность атомов азота на поверхности титановой мишени (а) и парциальное давление азота (б) во время процесса магнетронного распыления при увеличении (черные квадраты) и уменьшении (пустые треугольники) потока азота [65]. Данные приведены для центра зоны эрозии. Ромбы отмечают соответствующее удельное поглощение азота после выключения магнетрона

слою. Это указывает, что поглощение азота определяется другим механизмом, чем поверхностная адсорбция. Когда же сравнивали содержание азота в мишени во время магнетронного распыления и после его выключения (рис. 4.23, а), никаких потерь азота не наблюдали. Это указывает на отсутствие значительной подвижной фракции поглощенного азота в титане.

На рис. 4.24 показаны относительное парциальное давление азота во время распыления и количество поглощенного мишенью азота, измеренное после выключения магнетрона. При увеличении потока азота количество поглощенных мишенью атомов азота достигает насыщения на уровне примерно  $1,05 \cdot 10^{20}$  ат/м<sup>2</sup>, что превышает число, соответствующее монослою. Этот результат не может объяснить модель, основанная только на хемосорбции монослоя, но может объяснить модель, основанная на имплантации ионов азота в мишень. Содержание азота в мишени после достижения насыщения, по расчетам авторов, соответствует слою TiN толщиной 2,5 нм. На основании своих экспериментов и рас-



**Рис. 4.24.** Отношение парциальных давлений азота и аргона (правая шкала, пустые треугольники) и удельная плотность атомов азота, поглощенных поверхностью мишени (левая шкала, черные квадратики), измеренные после выключения магнетрона [65]. Данные получены при увеличении потока азота в камеру

четов авторы [65] сделали вывод, что равновесное поглощение азота титановой мишенью, которое неоднородно распределено по зоне эрозии, есть результат баланса трех процессов: поверхностной адсорбции азота, имплантации азота в объем мишени и распыления азота ионами азота и аргона.

Свой подход авторы работ [50, 52] применили далее для случая распыления алюминия в смеси аргона с кислородом [53]. В работе [53] они исследовали механизм влияния добавления кислорода к аргону в магнетронном разряде с алюминиевой мишенью. Экспериментами, аналогичными проведенным в работе [50] и описанными выше, было показано, что модификация поверхности мишени нестабильна, она уменьшается со временем и не связана с образованием слоя химического соединения на ее поверхности. А основным механизмом изменения состояния поверхности мишени и полного сопротивления разряда является ионная имплантация кислорода в мишень [53].

Аналогичные экспериментальные результаты получены в работе [54], авторы которой объясняют их также тем, что добавление небольшого количества реактивного газа, когда поверхность мишени еще не покрывается диэлектриком, может приводить к имплантации реактивного газа в мишень. Это меняет свойства поверхности мишени, уменьшая коэффициент вторичной электронной эмиссии, из-за чего полное сопротивление разряда растет.

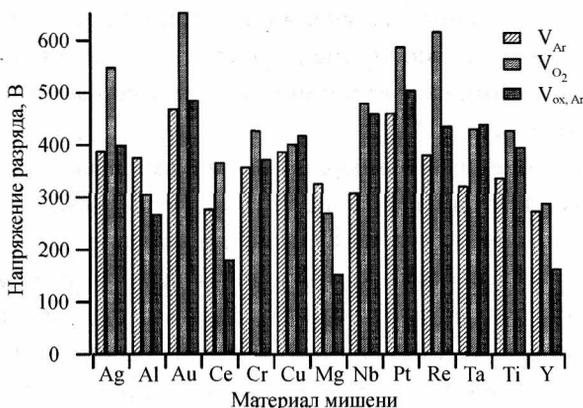
Описанное влияние ионной имплантации, по мнению авторов работ [50, 52, 53, 56, 63], при обычных реактивных распылительных процессах маскируется образованием слоя химического соединения на поверхности мишени. Это соединение имеет в большинстве случаев более высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии, что значительно снижает напряжение разряда. Тогда при добавлении небольших количеств реактивного газа коэффициент вторичной электронной эмиссии может увеличиваться за счет ионной имплантации,

а затем при добавлении больших количеств из-за образования химического соединения — уменьшаться, если коэффициент вторичной электронной эмиссии соединения выше, или в других случаях, когда коэффициент вторичной эмиссии химического соединения меньше, то напряжение разряда возрастает еще более значительно.

*Причины изменения величины напряжения разряда при значительных концентрациях реактивного газа*

Значительные концентрации реактивного газа — это такие концентрации, при которых уже значительная часть поверхности мишени (более 0,2—0,3) покрыта слоем химического соединения.

В предельном случае мишень полностью покрыта слоем химического соединения, что легко достигается, например, включением разряда в среде одного реактивного газа. В работе [51] показано, что при стабилизированном токе разряда его напряжение в среде одного кислорода больше, чем напряжение разряда в среде аргона, для большинства исследованных мишеней из металлов (Ag, Au, Ce, Cr, Cu, Nb, Pt, Re, Ta, Ti, Y), кроме Al и Mg (рис. 4.25). В тех же условиях напряжение разряда в среде аргона, но после обработки мишени разрядом в кислороде, выше для исследованных металлов (Ag, Au, Cr, Cu, Nb, Pt, Re, Ta, Ti), но ниже для остальных металлов Al, Mg, Ce и Y. Авторы объясняют это образованием как слоя окисла на поверхности мишени, так и приповерхностного слоя материала мишени, обогащенного кислородом из-за имплантации ионов кислорода. Изменение состояния поверхности мишени меняет коэффициент вторичной электронной эмиссии в ту или иную сторону. Как меняет, увеличивает или уменьшает, зависит от материала мишени. В соответствии с этими изменениями изменяется напряжение разряда. Одновременно происходят изменения свойств плазмы разряда, но, как считают авторы [51], при больших



**Рис. 4.25.** Сравнение напряжения разряда чистой мишени в среде аргона —  $V_{Ar}$ , в разряде в среде кислорода —  $V_{O_2}$  и начальное напряжение разряда окисленной мишени в среде аргона —  $V_{ox,Ar}$  [51]

концентрациях реактивного газа они менее значимы для изменения напряжения разряда.

Итак, знак изменения напряжения разряда зависит от материала мишени. Экспериментально показано, что если используется цинковая или алюминиевая мишень в среде аргона и кислорода, то напряжение разряда существенно снижается при росте потока кислорода в камеру [3, 53, 54, 66]. Напуск же достаточно большого количества кислорода к магнетрону с рениевой или танталовой мишенью существенно повышает напряжение разряда [67].

Механизмы резких гистерезисных переходов между двумя крайними состояниями мишени, по мнению Depla D. с сотрудниками [50, 52, 53, 56, 63], выглядят следующим образом. Снижение скорости распыления мишени при добавлении кислорода в камеру происходит из-за: образования на поверхности слоя химического соединения (окисла) и наличием в приповерхностном слое имплантированных атомов кислорода. Если концентрация реактивного газа в плазме становится выше критической, то концентрация имплантированных в мишень атомов реактивного газа становится достаточно высокой, чтобы реакция между атомами мишени и имплантированными атомами газа происходила еще до того, как атомы газа будут удалены распылением из мишени. Химическая реакция с атомами мишени приводит к уменьшению скорости распыления мишени и, следовательно, к увеличению поверхностной концентрации имплантированных частиц, еще более уменьшающих скорость распыления. Таким путем происходит лавинный переход к полностью покрытой химическим соединением поверхности мишени.

Кроме химической реакции с атомами мишени высокая концентрация реактивного газа в приповерхностных слоях мишени стимулирует образование молекул реактивного газа, которые могут десорбироваться из мишени, когда процесс распыления выключен.

Таким образом, основные изменения электрических параметров реактивного разряда при значительной степени покрытия мишени связаны с изменением величины коэффициента вторичной электронной эмиссии с поверхности мишени, определяемые:

- его уменьшением при бомбардировке ионами реактивного газа,
- ионной имплантацией в мишень атомов реактивного газа,
- образованием слоя химического соединения на поверхности подложки.

Последние два механизма могут приводить как к увеличению, так и к уменьшению величины коэффициента вторичной электронной эмиссии по сравнению с исходной величиной у чистой поверхности мишени. Три указанных механизма могут действовать как последовательно друг за другом, так и параллельно, в зависимости от материала мишени, реактивного газа и конструкции магнетрона. Поэтому некоторые конкретные реактивные процессы имеют не-

четко выраженные зависимости величины коэффициента вторичной электронной эмиссии от концентрации реактивного газа, и даже демонстрируют противоречащие друг другу результаты у разных исследователей для одних и тех же используемых веществ. Эти пары металл—реактивный газ приведены в третьей строке табл. 4.3.

Например, в реактивном магнетронном разряде с циркониевой мишенью при стабилизированной мощности или токе разряда напряжение разряда монотонно снижается, когда при добавлении кислорода мишень покрывается слоем окисла, имеющим больший коэффициент вторичной электронной эмиссии [57, 68]. В то же время в работе [58], где поддерживалась постоянная мощность разряда, при напуске небольшого количества кислорода (до 8,6%) пока поверхность мишени циркония не была покрыта окислом, напряжение разряда увеличивалось с 510 до 530 В, а ток соответственно уменьшался. Такое же поведение напряжения разряда с циркониевой мишенью отмечено в работе [69]. Затем при больших потоках кислорода, когда уже поверхность мишени покрывалась окислом, напряжение разряда падало до величины 390 В [58] или незначительно снижалось [69]. Такие зависимости получили при распылении как на постоянном токе, так и при низкочастотном импульсном распылении [69].

Сложную зависимость напряжения реактивного разряда от потока кислорода при распылении циркония наблюдали в работе [70]. В ней сравнивали реактивный разряд в смеси аргона и кислорода при магнетронном распылении цинковой и циркониевой мишеней. Распыление вели в режиме стабилизированного постоянного тока величиной 0,08 А.

Напряжение разряда для обеих мишеней показано на рис. 4.26. При росте доли кислорода напряжение разряда с цинковой мишенью уменьшается. Уменьшение напряжения разряда с цинковой мишенью связано с более высоким коэффициентом вторичной эмиссии электронов у окиси цинка, чем у цин-

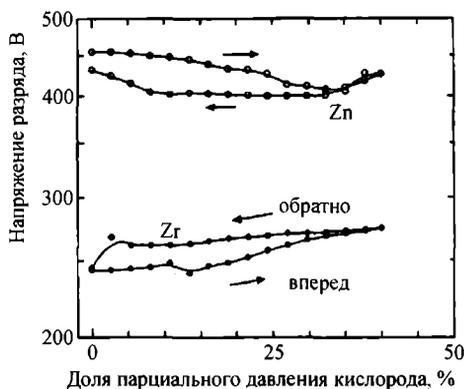


Рис. 4.26. Напряжение разряда в зависимости от доли парциального давления кислорода при распылении циркониевой и цинковой мишеней [70]

ка. Явления окисления поверхности мишени цинка хорошо описываются моделью роста доли окисленной поверхности при росте доли кислорода в разряде.

У разряда с циркониевой мишенью тенденция обратная: напряжение растет с ростом окисления. И это не может быть объяснено тем же механизмом, что и для цинка. Авторы [70] считают, что поверхность циркония изначально покрыта тонким слоем окисла и коэффициент вторичной эмиссии электронов из нее уже высокий, поэтому напряжение при малых потоках кислорода низкое. При дальнейшем увеличении потока кислорода толщина слоя окисла на мишени растет, и в этом слое происходит падение напряжения, что требует увеличения подводимого к мишени напряжения.

В последующей своей работе [71] авторы работы [70] сравнивали изменения напряжения реактивного разряда в магнетронах с циркониевой и титановой мишенями (рис. 4.27, б). По сравнению с циркониевой мишенью изменения напряжения разряда с титановой мишенью при росте парциального давления кислорода значительно больше. Когда давление кислорода уменьшали при распылении титановой мишени, величина напряжения оставалась постоянной. Это указывает на то, что окисел титана трудно удаляется распылением в смеси аргона и кислорода.

В более поздней работе [72] провели экспериментальное исследование изменения напряжения разряда при изменении величины парциального давления кислорода в процессе магнетронного распыления мишеней Nb, Ta, Zr и Hf в смеси аргона и кислорода. Распыление вели на постоянном токе, стабилизированном по величине. Напряжение на мишенях из Nb, Ta, Zr и Hf как функция парциального давления кислорода показано на рис. 4.28. Отметим, что для разряда с ниобиевой мишенью использовали более широкий диапазон давлений кислорода. Для указанных металлов напряжение сначала росло с ростом парциального давления кислорода, что было связано, по мнению авторов, с уменьшением коэффициента вторичной электронной эмиссии из мишени. Последнее событие произошло в результате образования слоя окисла на поверхности мишени или образования слоя имплантированных атомов кислорода под поверхностью мишени. Напряжение на мишени из Nb и Ta выросло до примерно 450 В, а для мишеней из Zr и Hf примерно до 250 В. Этими различиями и определялось, по мнению авторов, различие структуры получаемых пленок окислов, причем это влияние осуществлялось через изменение энергетических спектров ионов кислорода, бомбардирующих подложку (см. главу 2).

В работах [39, 73] получены аналогичные результаты: напряжение разряда росло с ростом напуска кислорода в камеру при распылении мишеней циркония и ниобия, максимальный прирост напряжения для циркония составлял всего 30–40 В, в то время как для ниобия — 250 В.

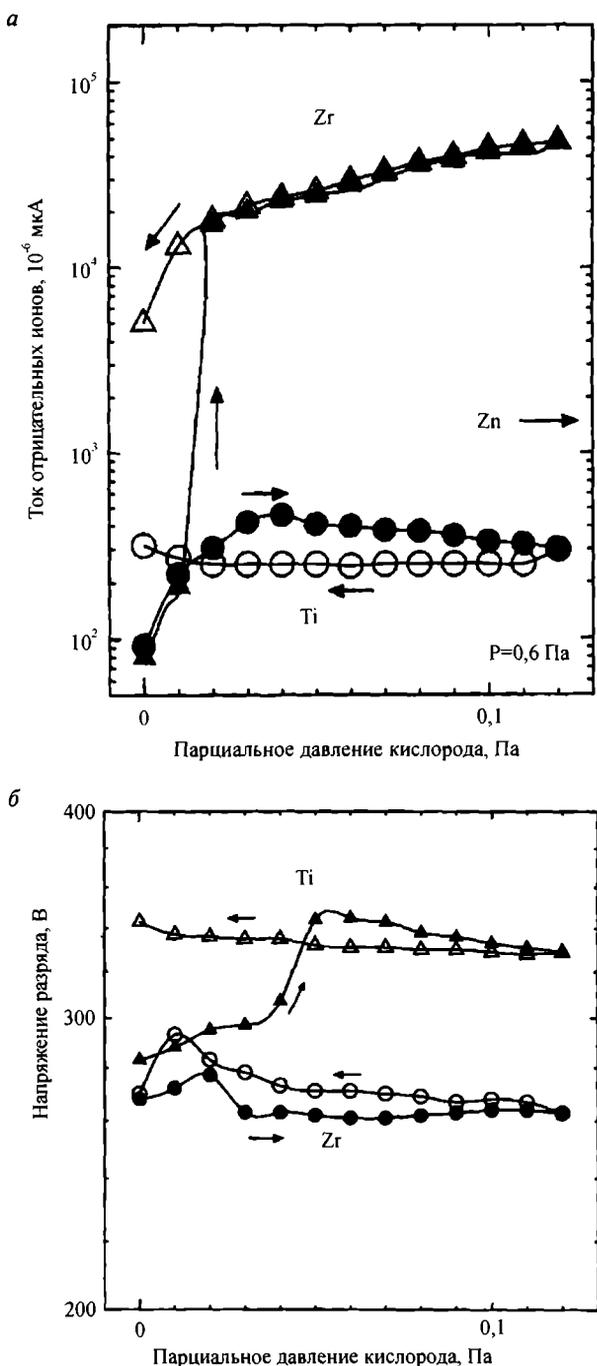


Рис. 4.27. *a* — ток отрицательных ионов; *б* — зависимость напряжения разряда от парциального давления кислорода [71]

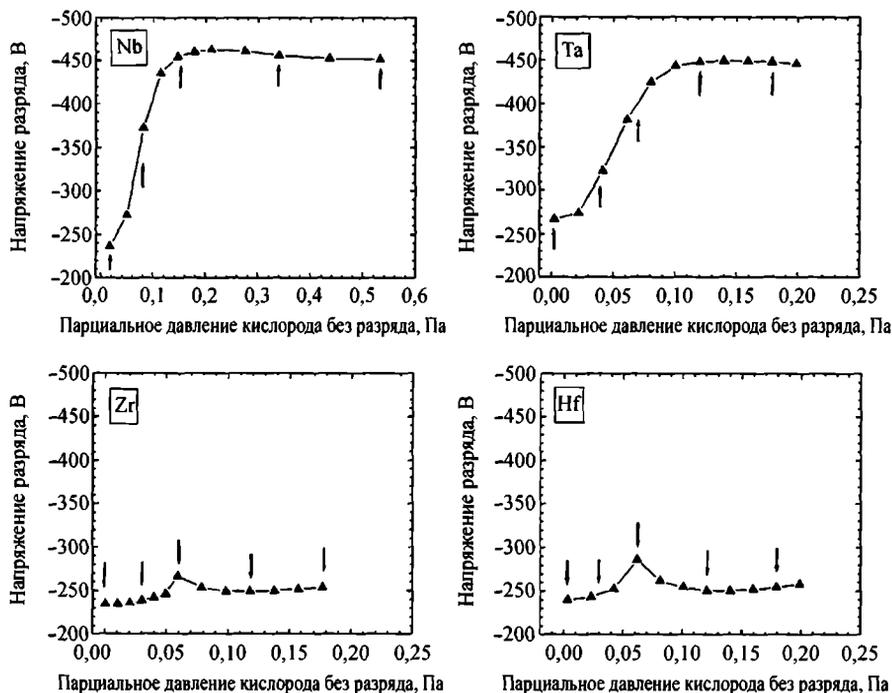
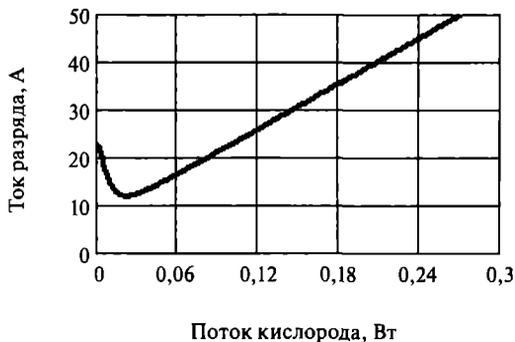


Рис. 4.28. Напряжение на мишени соответственно из Nb, Ta, Zr и Hf как функция парциального давления кислорода, установленного до включения разряда [72]. Стрелки показывают парциальные давления кислорода, при которых измеряли распределение ионов кислорода по энергиям

Отметим, что в различных работах по реактивному распылению циркония [39, 57, 58, 68–74] характер зависимости напряжения разряда от парциального давления кислорода различный и не всегда монотонный. Само по себе изменение напряжения разряда при распылении циркония в среде, содержащей кислород, как показано во всех работах, невелико. Поэтому полученные экспериментальные результаты больше зависят не только от изменения свойств поверхности мишени, а от изменений условий в плазме разряда, которые в большей мере определяются конструктивными особенностями используемого различными исследователями оборудования

В отличие от перечисленных выше работ, наш эксперимент (рис. 4.29) показал, что ВАХ дуальных оппозитных магнетронов с циркониевыми мишенями имеет сложную форму, подобную полученной в работах [13, 168]. В магнетронной установке Caroline D 12 B1, описанной в главе 9, при стабилизированном напряжении 360 В первые порции кислорода, добавляемого в камеру, сначала снижали ток разряда с 22 А до минимума 12 А. Затем с ростом потока кислорода ток разряда монотонно рос. Это говорит о смене механизмов, влияющих на коэффициент вторичной эмиссии электронов и полное сопротивление разряда, по-видимому, от модификации поверхности мишени имплантацией кислорода



**Рис. 4.29.** Зависимость тока разряда магнетрона с циркониевой мишенью в смеси аргона и кислорода от потока кислорода в камеру при стабилизированном напряжении разряда 360 В

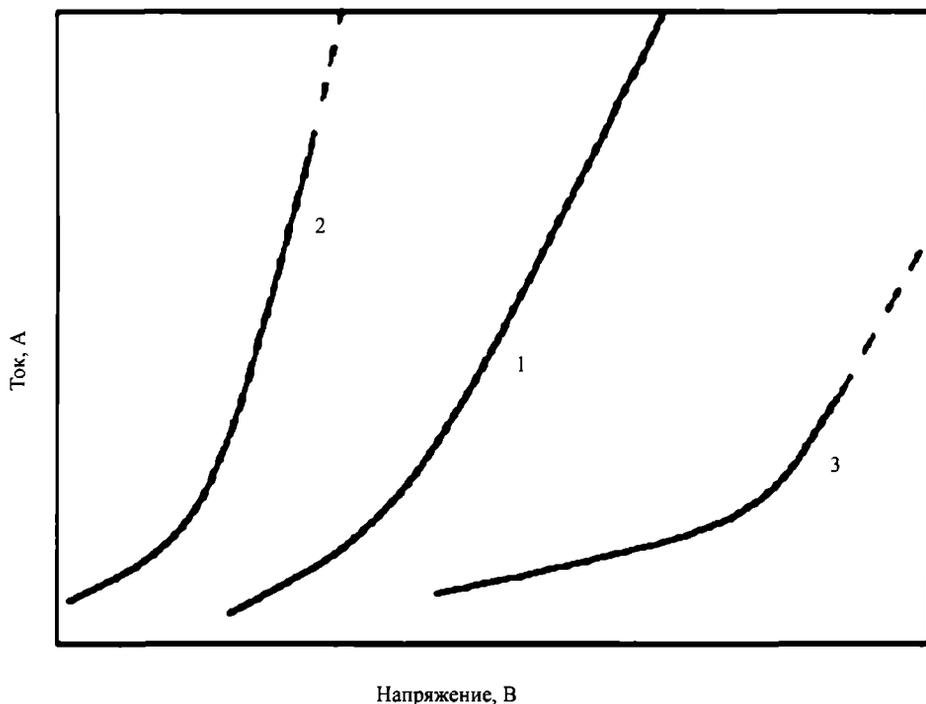
к окислению ее поверхности. В этих условиях изменения потока аргона в камеру влияли на разряд противоположным образом: в области режимов, в которых добавление кислорода снижает ток разряда, добавление аргона увеличивает ток разряда, а там, где добавление кислорода увеличивает ток разряда, добавление аргона уменьшает его ток.

#### 4.4.2. Особенности вольт-амперных характеристик реактивного магнетронного разряда при фиксированном потоке реактивного газа

Выше мы показали, что при напуске реактивного газа в магнетронный разряд могут иметь место различные процессы, приводящие к изменению электрических параметров разряда. Не все эти процессы и вызванные ими изменения имеют однозначное объяснение. Однако, так или иначе, они влияют на сопротивление разряда, в основном, через коэффициент вторичной электронной эмиссии поверхности мишени.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) реактивного магнетронного разряда представляют собой зависимости тока разряда от его напряжения, полученные при фиксированных потоках инертного и реактивного газов. Процессы в плазме газового разряда определяют форму его вольт-амперной характеристики и свойства получаемых пленок. В свою очередь, форма ВАХ разряда позволяет судить о процессах, происходящих в реактивном разряде и о свойствах получаемых пленок. Далее мы рассмотрим технологическое применение этих взаимозависимостей для гибкого регулирования процесса реактивного распыления.

Как известно, ВАХ разряда в аргоне имеет сравнительно простой вид: ток разряда монотонно увеличивается с ростом напряжения (рис. 4.30). Одновременно растет мощность разряда и скорость распыления мишени. При низком давлении остаточных газов поверхность мишени свободна от слоя химиче-



**Рис. 4.30.** ВАХ магнетрона в аргоне (1) или в реактивном газе при  $\gamma_c > \gamma_m$  (2) и при  $\gamma_c < \gamma_m$  (3) [75]

ского соединения. При включении и выключении разряда давление в камере практически не меняется, так как поглощение аргона растущей пленкой незначительно.

В реактивном газе (азоте, кислороде и т. п.) ВАХ разряда имеет тоже простой вид (рис. 4.30), представляющий собой монотонную зависимость тока от напряжения. Относительно ВАХ в аргоне она сдвинута в сторону больших или меньших токов. Это зависит, главным образом, от соотношения коэффициентов вторичной электронной эмиссии материала мишени  $\gamma_m$  и химического соединения  $\gamma_c$  [54]. Если  $\gamma_c > \gamma_m$ , то ВАХ в реактивном газе лежит выше ВАХ в аргоне, и, наоборот, если  $\gamma_c < \gamma_m$ , то — ниже. Соотношение коэффициентов определяет не только относительное положение ВАХ в реактивном газе, но и расстояние между ВАХ в аргоне и в реактивном газе. Чем больше различие  $\gamma_m$  и  $\gamma_c$ , тем дальше ВАХ отстоят друг от друга (см. также приведенные выше данные на рис. 4.25, полученные в работе [51]).

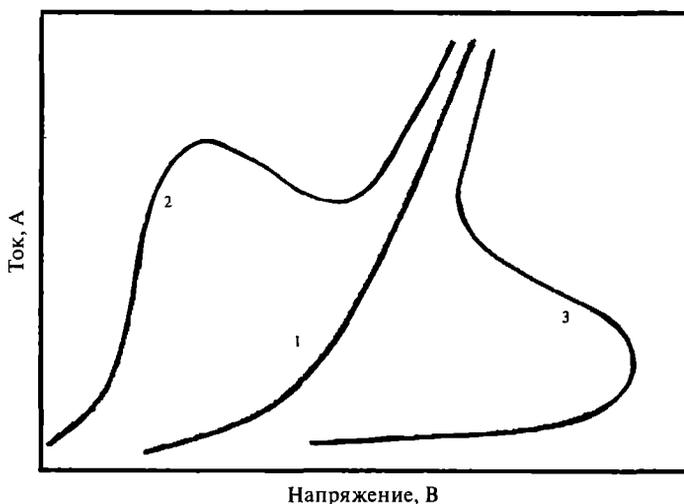
В отличие от разряда в аргоне, в котором давление в камере не зависит от мощности разряда, в разряде при фиксированном потоке реактивного газа его давление довольно быстро снижается с ростом мощности разряда из-за поглощения реактивного газа растущей пленкой. При достаточно большой мощности давление снижается настолько, что разряд гаснет. После этого

в отсутствие разряда давление в камере нарастает, и разряд снова загорается. Эти процессы повторяются, то есть разряд становится пульсирующим. Таким образом, мощный разряд в реактивном газе нестабилен. Однако известно, что пульсации в мощном магнетронном разряде не возникают, если кроме давления реактивного газа в камере создано достаточное давление инертного газа. Поэтому в магнетронных распылительных устройствах разряд в реактивном газе практически не используют, а реактивное распыление ведут в смеси инертного (обычно аргона) и реактивного газов. В этой ситуации можно наблюдать два вида ВАХ в смеси аргона и реактивного газа: при  $\gamma_c > \gamma_m$  (2) и при  $\gamma_c < \gamma_m$  (3) (рис. 4.31).

В каждом виде ВАХ можно выделить три области режимов реактивного магнетронного разряда. Первая — область больших мощностей разряда, где мишень практически свободна от слоя химического соединения, а парциальное давление реактивного газа мало. Поэтому ВАХ разряда в этой области приближается к ВАХ разряда в аргоне.

Вторая — область малых мощностей разряда. Здесь поверхность мишени полностью покрыта слоем химического соединения. Скорость распыления мала, а парциальное давление реактивного газа велико и определяет ход ВАХ. Поэтому здесь ВАХ близки к ВАХ разряда в соответствующем реактивном газе.

Между указанными областями расположена третья область — область промежуточных режимов, в которой мишень частично покрыта слоем химического соединения. При изменении степени покрытия мишени меняются давление реактивного газа, скорость распыления мишени, электрические и другие параметры разряда. Характерной особенностью этой области является отрицательное



**Рис. 4.31.** ВАХ магнетрона в аргоне (1) и в смеси аргона и реактивного газа при  $\gamma_c > \gamma_m$  (2) и при  $\gamma_c < \gamma_m$  (3) [75]. Потoki газов постоянны. Источники питания выбраны правильно

**Таблица 4.2.** Ширина области промежуточных режимов с отрицательным динамическим сопротивлением в процентах от ширины второй области в зависимости от величины энтальпии образования химического соединения [76]

Соединение	Энтальпия образования, КДж/моль	Ширина области промежуточных режимов
AlN	318	12—16%
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	750	20—24%
SiO <sub>2</sub>	910	40—50%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1676	30—40%

динамическое сопротивление разряда, что проявляется в отрицательной производной напряжения разряда по току разряда (отрицательный наклон кривых на рис. 4.31).

Ширина области промежуточных режимов с отрицательным динамическим сопротивлением в большой мере определяется энтальпией образования химического соединения [76]. Чем она больше, тем шире эта область. Если определять ширину этой области в процентах от ширины второй области, то полученные экспериментальные данные можно сопоставить с величиной энтальпии в табл. 4.2.

В работе [77] выявлена почти линейная зависимость величины критического давления азота от энергии образования нитрида. Точнее, надо сказать, что в этой работе измеряли парциальное давление азота не во время разряда, а до его включения. То есть на самом деле был определен критический поток азота в камеру. Кроме того, надо иметь в виду, что в данной работе при больших потоках азота существенно уменьшали поток аргона, чтобы сохранить постоянство общего давления, что используется далеко не во всех процессах. Влияние величины мольной энтальпии образования нитридов было оценено также в работе [78]. Там показали, что чем больше величина энтальпии, тем больше при прочих равных условиях степень покрытия нитридом поверхности мишени и больше концентрация азота в получаемых пленках.

Наличие двух видов ВАХ у разряда в смеси инертного и реактивного газов (рис. 4.31) определяется, как мы видели, соотношением  $\gamma_m$  и  $\gamma_c$ . Если  $\gamma_c > \gamma_m$ , то образуются N-образные характеристики (кривая 2), а если  $\gamma_c < \gamma_m$ , то образуются S-образные характеристики (кривая 3). ВАХ могут вырождаться в монотонные характеристики, когда парциальное давление реактивного газа в камере сравнительно слабо влияет на параметры разряда.

Для большинства пар металл—реактивный газ ВАХ реактивных разрядов располагаются по одну или другую сторону ВАХ неактивного разряда. Однако может быть некоторое усложнение формы ВАХ разряда у определенных пар металл—реактивный газ. Оно связано с тем, что у этих пар при небольших пар-

циальных давлениях реактивного газа сопротивление разряда меняется в одну сторону относительно неактивного разряда, а при более высоких парциальных давлениях реактивного газа — в другую (см. раздел 4.4.1). Такое явление может проявляться в пересечении полученных ВАХ с ВАХ неактивного разряда.

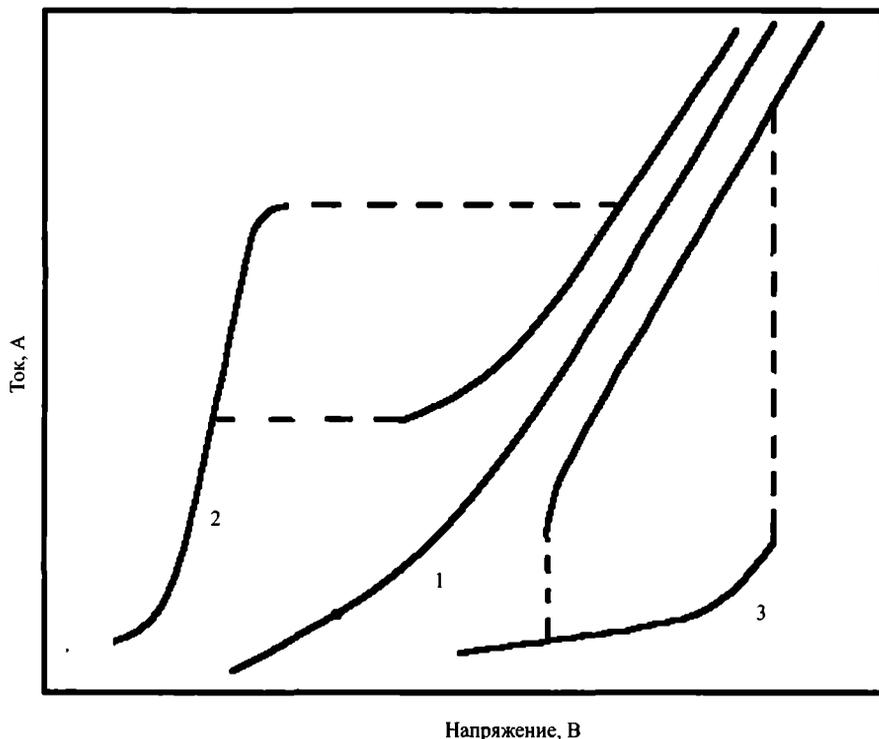
Существование двух форм ВАХ реактивного магнетронного разряда, N-образной и S-образной (рис. 4.31), предъявляет определенные требования к характеристикам источника питания. Правильно выбранный источник питания обеспечивает увеличение мощности разряда в ответ на увеличение парциального давления реактивного газа в камере. Тогда росту степени покрытия мишени из-за возросшего давления газа будет противодействовать увеличение скорости ее очистки из-за повышенной мощности разряда. Величина такого противодействия достаточна, чтобы в этом случае все режимы стали устойчивы, в том числе и в области промежуточных режимов. Поэтому для разряда с N-образной ВАХ он должен быть источником напряжения, а для разряда с S-образной ВАХ — источником тока.

Например, увеличение парциального давления реактивного газа в камере увеличивает степень покрытия мишени и одновременно при N-образной характеристике и ИП со стабилизированным напряжением увеличивает ток разряда. При большем токе — больше скорость очистки мишени от слоя химического соединения, поэтому степень покрытия мишени растет не до единицы, а до нового равновесного состояния, соответствующего новым условиям в вакуумной камере.

В противоположном случае, когда источник питания выбран неправильно, область промежуточных режимов исчезает из ВАХ разряда. На ее месте появляется гистерезисная петля, отражающая самопроизвольные переходы режима разряда от полностью покрытой мишени к полностью свободной, и наоборот (рис. 4.32).

Например, если для поддержания реактивного разряда, имеющего N-образную ВАХ, использовать источник стабилизированного тока, то при некотором увеличении давления реактивного газа сопровождающее его увеличение степени покрытия мишени вызовет снижение напряжения разряда и скорости распыления мишени. Последнее вызовет дальнейшее уменьшение скорости роста пленки, уменьшение скорости поглощения ею реактивного газа и увеличение его парциального давления в камере, что опять-таки увеличит степень покрытия мишени. Это происходит до тех пор, пока вся поверхность мишени не будет покрыта слоем химического соединения, причем этот процесс происходит лавинообразно.

Таким образом, правильный выбор источника питания позволяет устранить гистерезис. Исключение представляет собой ВАХ, которая возникает в редком случае, когда коэффициент вторичной электронной эмиссии химического со-



**Рис. 4.32.** ВАХ магнетрона в аргоне (1) и в смеси аргона и реактивного газа при  $\gamma_c > \gamma_m$  (2) и при  $\gamma_c < \gamma_m$  (3). Источники питания выбраны неправильно [75]. Пунктиром показаны самопроизвольные лавинообразные переходы

единения мало отличается от коэффициента вторичной электронной эмиссии исходного металла. В этом случае любой источник питания не обеспечивает однозначности режима разряда, и, следовательно, управление процессом по ВАХ разряда невозможно. Для таких процессов требуются другие способы контроля (масспектрометрический, оптико-эмиссионный и др.).

Вид ВАХ разряда и рекомендованный тип источника питания для получения пленок при различных комбинациях мишень — реактивный газ приведены в табл. 4.3. Последняя строка таблицы относится к случаям, когда коэффициенты вторичной электронной эмиссии материала мишени и его химического соединения близки по величине. В этом случае ВАХ в смеси газов монотонная и мало отличается от ВАХ в аргоне. Можно применять любой источник питания, но контролировать процесс по ВАХ разряда невозможно.

Сопоставим теперь свойства пленок, получаемых в режимах, соответствующих различным областям ВАХ, полученных при фиксированном потоке реактивного газа. В первой области режимов мощность разряда велика, мишень свободна от слоя химического соединения, в силу этих причин скорость ее распыления высока. В то же время парциальное давление реактивного газа мало,

**Таблица 4.3.** Вид ВАХ реактивного разряда и рекомендованный тип источника питания для получения пленок при различных комбинациях мишень — реактивный газ

Материал мишени	Реактивный газ	Вид ВАХ реактивного разряда	Рекомендуемый тип источника питания
Si, Al, Cu	$N_2$	N-образная	Со стабилизированным напряжением
Si, Al, Zn, Mg, Ce, Y, Pb, Sn, In, Hf	$O_2$		
Nb, V, Zr,	$N_2$	S-образная	Со стабилизированным током или мощностью
Ti, Ta, V, Ag, Au, Cu, Nb, Pt, Re	$O_2$		
Cr, Sn, In, Ti, Ta, Y	$N_2$	Слабо зависящая от давления реактивного газа	Любой ИП не гарантирует стабилизации

поэтому пленки растут с большой скоростью и со значительным дефицитом реактивного газа. Состав их далек от стехиометрического.

Во второй области ВАХ парциальное давление реактивного газа достаточно велико для образования пленок химического соединения стехиометрического и даже сверхстехиометрического состава. Однако из-за малых мощностей разряда и из-за того, что поверхность мишени покрыта слоем химического соединения, коэффициент распыления которого мал, скорость роста пленок в этой области режимов очень невысока.

Для получения стехиометрических пленок с высокой производительностью наибольший интерес представляет третья область ВАХ. В этой области при правильном выборе ИП при плавном увеличении скорости распыления парциальное давление реактивного газа монотонно снижается. В результате плавно изменяется состав пленок в сторону уменьшения доли реактивного газа. Это позволяет уверенно управлять составом получаемых пленок, выбирая положение рабочей точки на ВАХ разряда для получения заданного состава пленки.

Итак, знание формы ВАХ разряда позволяет правильно выбрать тип источника питания и получить устойчивые режимы электрического разряда в смеси инертного и реактивного газов, то есть стабилизировать все режимы процесса. ВАХ позволяет также контролировать состав газовой среды и точно регулировать потоки обоих газов в рабочую камеру [79, 80]. Ниже это будет проиллюстрировано сначала для потока реактивного газа.

На рис. 4.33 показаны ВАХ разряда в магнетроне с кремниевой мишенью в смеси аргона и азота [81]. Скорость откачки камеры и поток аргона были постоянны. Хорошо видны стадии превращения монотонной ВАХ в аргоне в N-образную ВАХ разряда в смеси газов. При стабилизированном напряже-

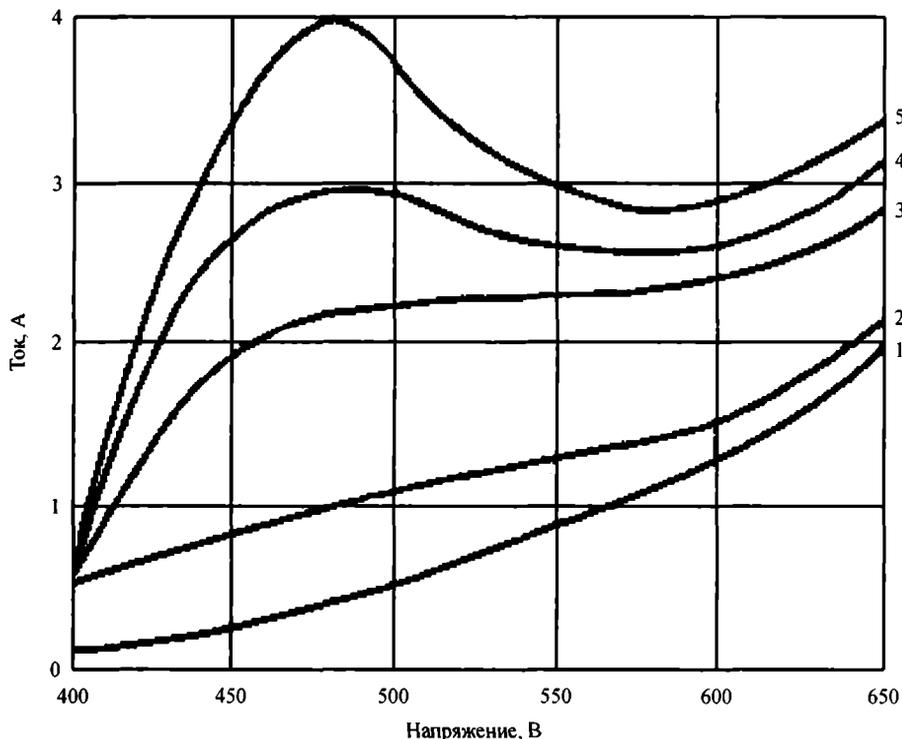


Рис. 4.33. ВАХ магнетрона с кремниевой мишенью в аргоне (1) и в смеси аргона и азота при возрастающих давлениях азота (2, 3, 4, 5) [81]

нии разряда рост потока азота сопровождается ростом тока разряда, причем зависимости эти однозначны, т.е. при увеличении или уменьшении потока азота каждому его значению соответствует одно значение тока разряда. Это дает возможность контролировать поток азота по току разряда. Можно сказать, что здесь сам магнетрон работает как косвенный измеритель парциального давления реактивного газа.

При малых потоках реактивного газа ВАХ разряда остается еще монотонной. Поэтому при таких потоках можно использовать ИП с любой характеристикой, но мощность разряда и скорость нанесения пленки будут небольшими. Этого вполне достаточно для лабораторных исследований, особенно для таких, в которых основной целью было исследование получаемых пленок различного состава. Для получения стехиометрического соединения при максимальной скорости нанесения необходимы наибольшие поток реактивного газа и ток разряда. Величина потока ограничена максимальным током разряда, обеспечиваемым используемым конкретным ИП.

Тот же способ контроля можно использовать и в случае S-образных ВАХ разряда [82]. На рис. 4.34 изображены ВАХ разряда в магнетроне с ниобиевой мишенью в смеси аргона и азота. При использовании источника питания со

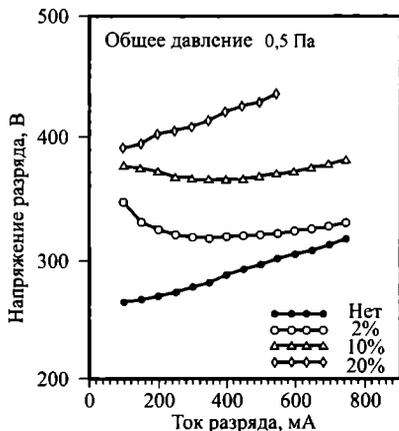


Рис. 4.34. Типичные ВАХ разряда с ниобиевой мишенью в аргоне и при содержании азота: 2%, 10% и 20% [13]

стабилизированным током напряжение разряда плавно растет с ростом потока азота, что позволяет его уверенно контролировать.

На состав получаемых пленок и скорость их нанесения кроме парциального давления реактивного газа существенное влияние оказывает величина давле-

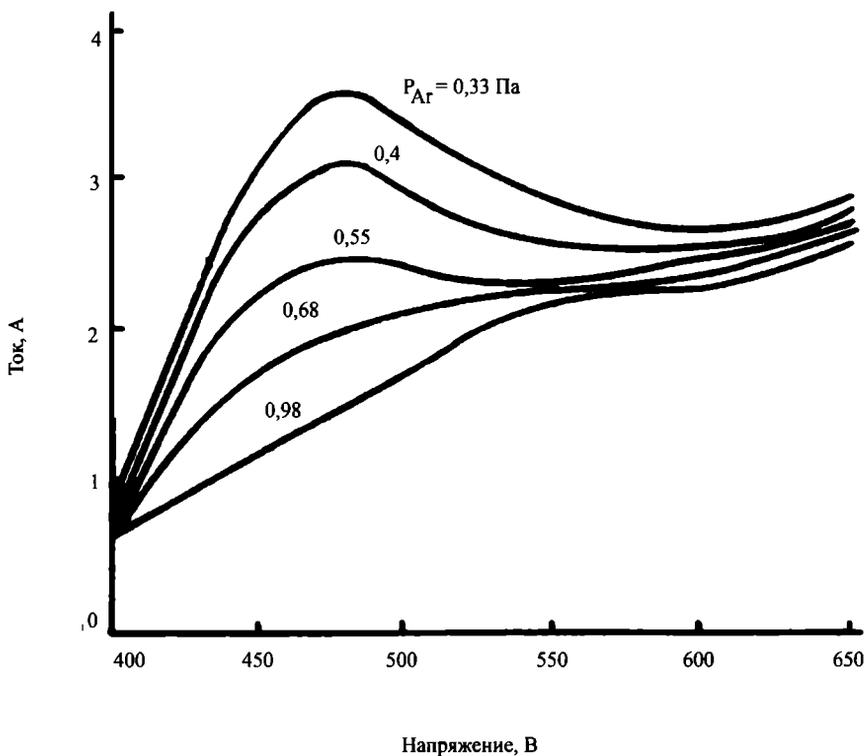


Рис. 4.35. ВАХ магнетрона с кремниевой мишенью в смеси аргона и азота при различных давлениях аргона в камере [81]

ния аргона в вакуумной камере, что отражается во влиянии его на ВАХ разряда (рис. 4.35) [79]. На рис. 4.65 приведены ВАХ разряда в магнетроне с кремниевой мишенью, полученные при постоянном потоке азота и различных давлениях аргона. Особенностью их является слабое влияние давления аргона на ток разряда в области минимума тока и значительное влияние в области максимума тока. Это позволяет по величине максимума тока регулировать количество аргона, делая это, конечно, после регулировки потока азота. Для достижения большей точности «подгонки» формы ВАХ регулировки потоков газов можно повторить. Таким образом, сам магнетрон может служить измерителем парциального давления азота и аргона.

Приведенные выше ВАХ реактивного разряда получены в планарных магнетронах с круглой мишенью диаметром 150 мм. Но указанные зависимости имеют место и в протяженном магнетроне с размером мишени  $1400 \times 120$  мм<sup>2</sup>. В таком магнетроне распыляли алюминиевую мишень в смеси аргона и азота. Полученная в этом процессе ВАХ приведена на рис. 4.36.

Описанный способ регулировки потоков газов по ВАХ разряда обеспечивают высокую воспроизводимость (не хуже  $\pm 5\%$ ) состава и толщины получаемых пленок. Его достоинства и преимущества по сравнению с другими методами состоят в том, что с его помощью контролируется ситуация непосредственно в разряде. Кроме того, автоматически учитываются обычно слабо контролируемые параметры процесса, такие как быстрота откачки вакуумных насосов, износ мишени, скорость газоотделения от поверхностей арматуры и подложки и т. п.

Одним из существенных преимуществ контроля процесса по электрическим параметрам разряда является его быстроедействие. Так как это электриче-

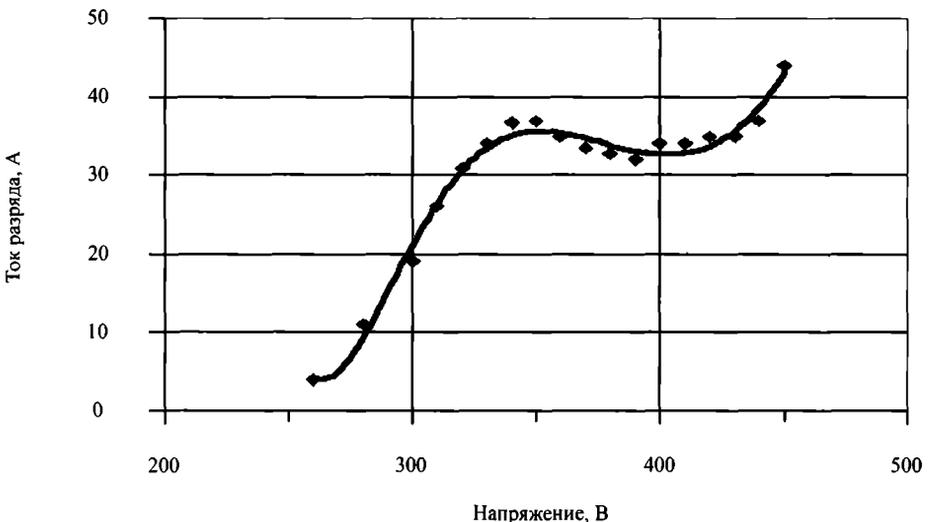


Рис. 4.36. ВАХ магнетрона с алюминиевой мишенью в смеси аргона и азота

ский сигнал, то время его реакции на изменение условий в разряде наименьшее среди других методов контроля и не превышает нескольких миллисекунд (против нескольких десятков миллисекунд у других методов) [1]. Подробнее требования к быстрдействию систем контроля рассмотрены в главе 8.

Детальные зависимости напряжения разряда от материала мишени, степени ее окисления, общего давления, коэффициента вторичной электронной эмиссии и т. п. рассмотрены в работах [83, 84] и в предыдущих разделах.

Таким образом, способ контроля реактивного процесса по электрическим параметрам разряда состоит в следующем. В зависимости от вида ВАХ реактивного разряда для стабилизации его режимов в области промежуточных режимов необходимо правильно выбрать тип источника питания по табл. 4.3, который будет стабилизировать один из электрических параметров разряда: ток или напряжение. Тогда состав газовой среды (потoki обоих газов в рабочую камеру) можно точно регулировать по величине второго электрического параметра разряда. Если же ВАХ разряда слабо зависит от данного сочетания металл-реактивный газ (третья строка табл. 4.3), то выбор типа ИП и стабилизирующего параметра разряда может быть произвольным, но тогда требуется какое-либо внешнее устройство контроля.

#### **4.4.3. Стабилизация реактивного процесса стабилизацией напряжения разряда и контроль напуска газа по току разряда**

Для сочетаний металл—реактивный газ, которые имеют N-образную ВАХ реактивного разряда, необходима стабилизация процесса реактивного разряда стабилизацией напряжения разряда с помощью ИП при одновременном поддержании заданной величины тока или мощности разряда с помощью управляемого схемой обратной связи потока реактивного газа.

Оказалось, что напряжение разряда может служить мерой концентрации атомов распыляемого металла в плазме. Действительно, одновременные изменения в величинах сигнала оптической эмиссии (СОЭ) от атомов алюминия в плазме (пропорциональное содержанию алюминиевых атомов в плазме) и напряжения разряда при постоянных давлении аргона и мощности разряда, полученные в работе [85] при изменении потока кислорода в камеру, показаны на рис. 4.37. В этой работе с помощью дуальных магнетронов распыляли алюминиевые мишени в смеси аргона и кислорода. На рис. 4.37 хорошо видно, что обе величины: и СОЭ, и напряжение разряда практически одинаково снижаются с ростом потока кислорода. Это указывает на то, что между напряжением разряда и концентрацией атомов алюминия в плазме разряда существует сильная корреляция, и поэтому напряжение может быть использовано как прямая мера концентрации распыленных атомов алюминия в плазме и косвенная мера

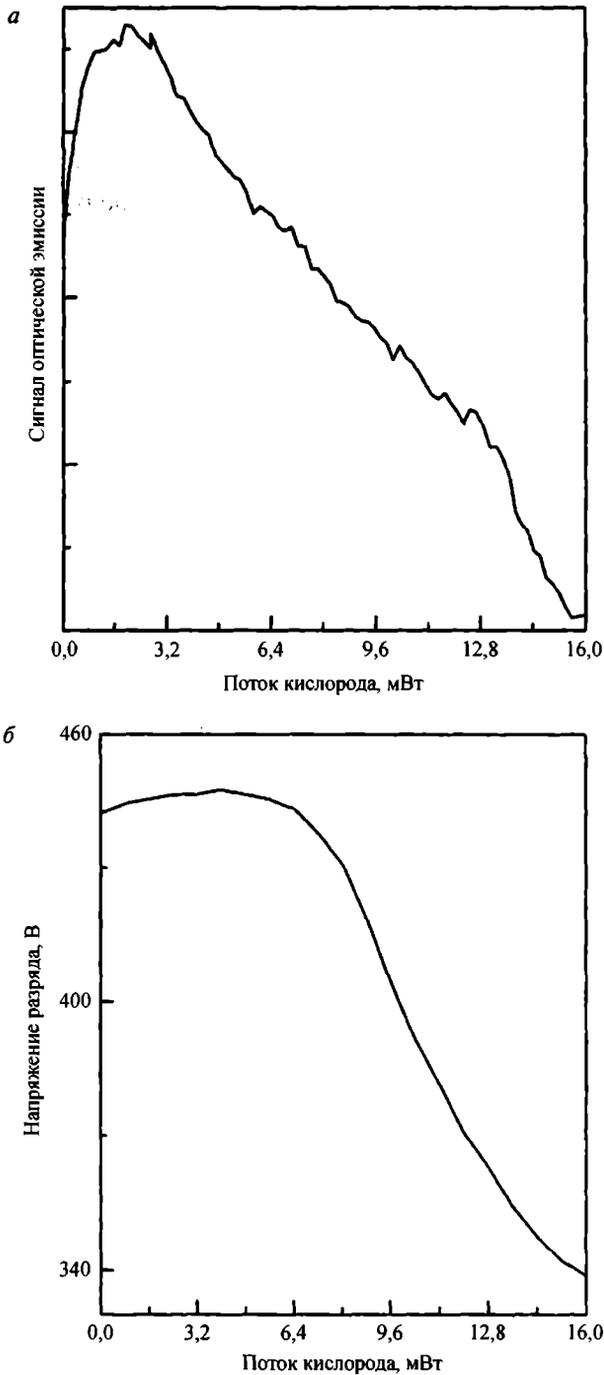


Рис. 4.37. Сравнение СОЭ (а) и напряжения разряда (б) как функций потока кислорода во время распыления алюминия в смеси аргона и кислорода [85]

степени покрытия поверхности мишени окислом. Следовательно, напряжение разряда может служить сигналом для стабилизации процесса реактивного распыления алюминия.

Результаты работы [85] подтверждены в работах [3, 86, 87]. Магнетрон с алюминиевой мишенью, работающий от биполярного импульсного ИП в режиме стабилизированной мощности, использовали для получения пленок  $Al_2O_3$  [3, 86, 87]. Сопоставление интенсивности излучения от атомов алюминия ( $\lambda = 395,6$  нм) и напряжения разряда показало, что они однозначно соответствуют друг другу и одновременно снижаются с ростом концентрации кислорода схожим образом.

Пример применения такого способа контроля реактивного разряда приведен на рис. 4.38. На нем показаны четыре области режимов разряда, которые можно выявить при уменьшении скорости нанесения пленки из-за увеличения потока кислорода. Этим областям соответствуют свои диапазоны потоков кислорода и напряжений разряда. Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что пленки, нанесенные в каждой из четырех областей, имеют различную структуру. В области 1 — пленки кристаллические металлические, в области 2 — аморфные металлические, в области 3 — кристаллическая  $\gamma$ -фаза окисла алюминия и в области 4 — аморфная структура окисла алюминия. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными в других работах [85], но здесь промежуточная область режимов разряда, в которой

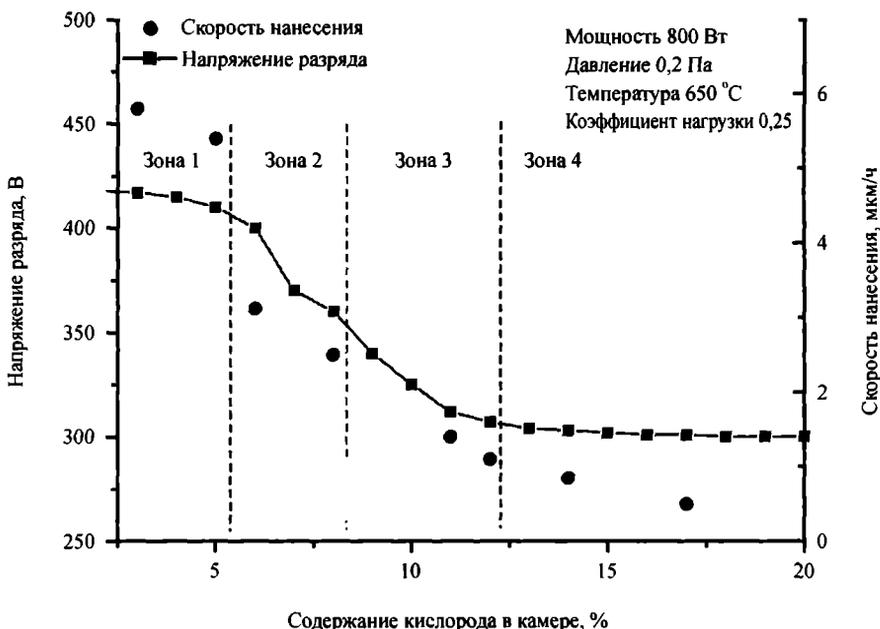


Рис. 4.38. Напряжение разряда и скорость нанесения как функции от содержания кислорода в камере [86]

мишень частично покрыта слоем окисла, разделена на две: вторую и третью. Во второй области в наносимой пленке появляется фаза окисла, а в третьей пленка уже становится полностью окисленной и кристаллической, состоящей из  $\gamma$ -фазы окисла алюминия. Одновременно с ростом потока кислорода растет твердость пленок. Она достигает максимальной величины 25,8 ГПа у пленок, соответствующих третьей области, то есть кристаллическим пленкам окисла алюминия.

Такая стабилизация позволила избежать запрещенных режимов разряда и обеспечила стабильное проведение процесса в любом режиме. Применять ее можно, когда напряжение разряда меняется монотонно при изменении состояния мишени, а разность напряжения разряда при чистой поверхности мишени и напряжения при полностью покрытой слое химического соединения поверхности мишени положительна и достаточно велика (более 50 В) [2].

#### 4.4.4. Стабилизация процесса по току разряда и управление напуском реактивного газа по напряжению разряда

Как было показано выше, для тех систем металл-реактивный газ, в которых реактивный разряд имеют S-образную ВАХ, необходима стабилизация процесса реактивного разряда стабилизацией тока разряда с помощью ИП при одновременном поддержании заданной величины напряжения разряда с помощью потока реактивного газа, управляемого схемой обратной связи. Например, в работе [13] определили, что при распылении ниобиевой мишени в смеси аргона с азотом с увеличением содержания реактивного газа (азота) при заданном токе растет напряжение разряда (рис. 4.34). То есть напряжение разряда является мерой напуска азота.

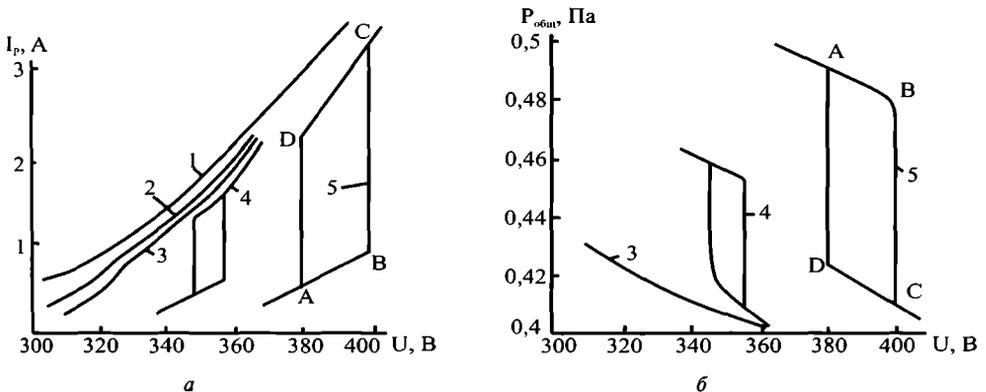


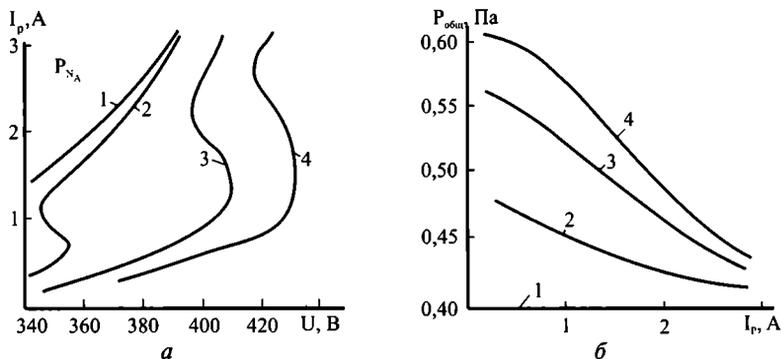
Рис. 4.39. Зависимости тока разряда  $I_p$  (а) и общего давления газов (б) во время разряда от напряжения разряда при различных начальных давлениях азота до включения разряда: 1 — 0 Па, 2 — 0,1 Па и 3 — 0,2 Па [82]. Режим стабилизации напряжения

В работе [82] тоже получали пленки нитрида ниобия распылением ниобиевой мишени в смеси аргона с азотом. Для питания магнетрона использовали ИП постоянного тока. Это было возможно, так как слой соединения ниобия и азота на поверхности подложки был достаточно проводящий, что препятствовало накоплению на нем заряда и появлению пробоев. В экспериментах использовали ИП в режимах стабилизированного напряжения или тока, хотя по табл. 4.3 для этой системы необходим ИП со стабилизацией тока. В зависимости от того, какой параметр стабилизировали, получали разные характеристики разряда (рис. 4.39 и 4.40). Как видим на графиках, совпадают только характеристики, полученные без напуска азота.

При стабилизации напряжения (рис. 4.39) видны гистерезисные петли, как на ВАХ, так и на зависимости общего давления газов во время разряда. Неустойчивость промежуточных состояний разряда в режиме стабилизации напряжения объясняется быстрым и неконтролируемым процессом покрытия мишени нитридом или освобождения мишени от него.

Для получения устойчивых промежуточных состояний разряда, соответствующих частично покрытой нитридом поверхности мишени, необходимо, как уже указывалось в предыдущем разделе, использовать для питания магнетрона ИП со стабилизацией тока. Полученные в этом случае характеристики приведены на рис. 4.40. ВАХ имеют S-образный вид. Все режимы устойчивы. Гистерезис отсутствует и на ВАХ, и на зависимостях общего давления газов во время разряда. Общее давление газов плавно снижается с ростом тока разряда.

В режиме стабилизации тока (рис. 4.40) чем больше давление азота, тем больше степень покрытия мишени нитридом и тем больше напряжение разряда. Разным давлениям азота в разряде соответствуют различные напряжения



**Рис. 4.40.** Зависимости тока разряда  $I_p$  (а) и общего давления газов (б) во время разряда от напряжения разряда при различных начальных давлениях азота до включения разряда: 1 — 0 Па, 2 — 0,1 Па и 3 — 0,2 Па [82]. Режим стабилизации тока

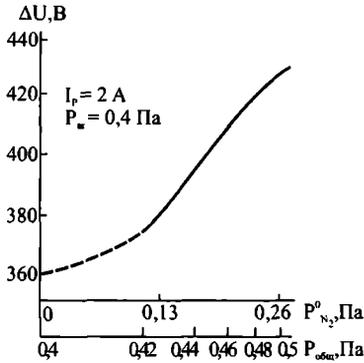


Рис. 4.41. Изменение напряжения разряда при постоянном токе разряда как функции парциального давления азота  $P^{\circ}_{N_2}$  и общего давления в камере  $P^{\circ}_{общ}$  до включения разряда [82]

разряда и, соответственно, приращение напряжения по сравнению с напряжением разряда в чистом аргоне —  $\Delta U$ .

Графики на рис. 4.41 и 4.42 дают возможность с помощью легко измеряемой величины  $\Delta U$  контролировать величину парциального давления азота в разряде и выбирать оптимальный режим нанесения пленок с точки зрения достижения пленок с максимальной температурой перехода в сверхпроводящее состояние. Описанный [82] способ регулировки режима разряда по  $\Delta U$  при стабилизированном токе разряда позволял воспроизводить условия разряда от процесса к процессу и поддерживать их во время процесса.

Поведение напряжения разряда с титановой мишенью как функции потока реактивного газа в камеру при постоянной мощности разряда, показанное на графиках рис. 4.43, аналогично поведению парциального давления в тех же условиях (рис. 4.1). На графике виден такой же гистерезис с неустойчивыми режимами при тех же потоках кислорода. Ситуация в корне меняется,

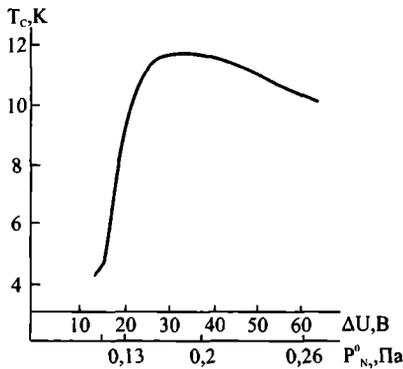
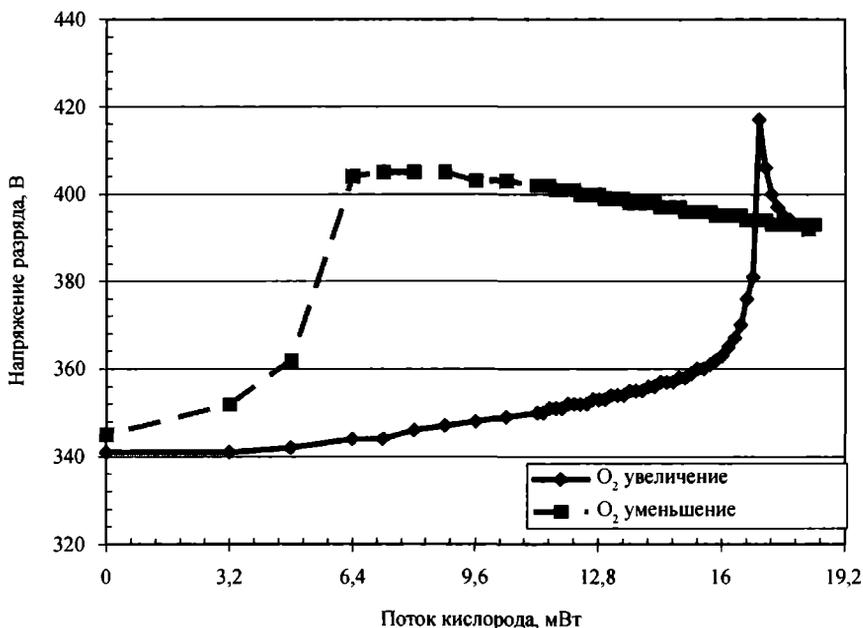


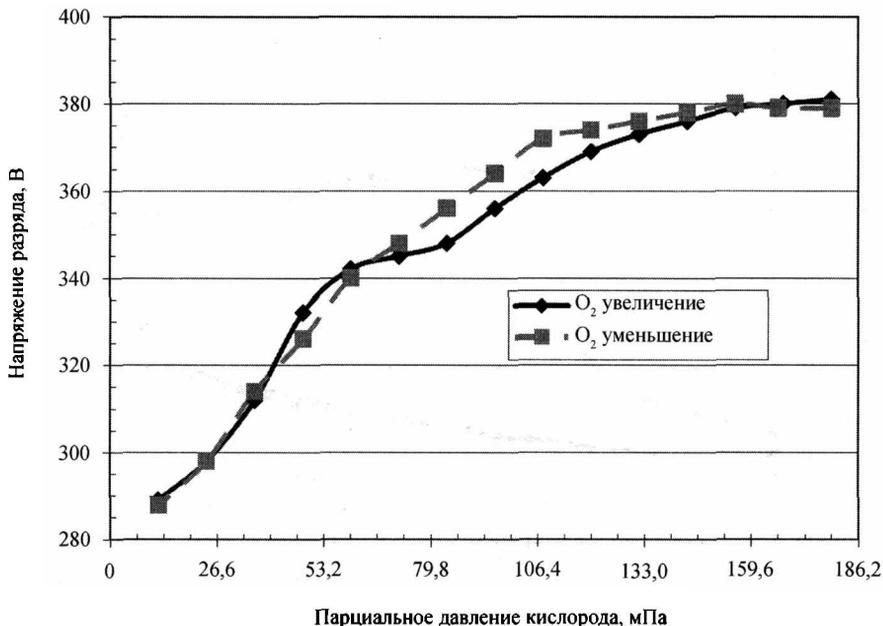
Рис. 4.42. Изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние пленки нитрида ниобия  $T_c$  от разности напряжений разряда  $\Delta U = U_{Ar+N} - U_{Ar}$  и от парциального давления азота  $P^{\circ}_{N_2}$  до включения разряда [82]. Ток разряда 2 А



**Рис. 4.43.** Напряжение разряда в процессе реактивного нанесения пленок  $TiO_x$  при контроле процесса по потоку реактивного газа [1]. Мощность разряда 1,0 кВт, давление аргона 0,4 Па. Был использован биполярный импульсный ИП с частотой 100 кГц и длительностью реверсного импульса 2,0 мкс

если вести тот же процесс, стабилизируя его по парциальному давлению реактивного газа (рис. 4.44). Хорошо видна монотонная зависимость напряжения разряда от парциального давления реактивного газа. Такая монотонная однозначная зависимость дает возможность судить о величине парциального давления реактивного газа по величине напряжения разряда и использовать напряжение разряда для управления потоком реактивного газа. Это обеспечивает проведение реактивного процесса без гистерезиса и запрещенных неустойчивых режимов.

Здесь надо отметить, что приведенная на рис. 4.44 монотонная зависимость имеет место в указанном диапазоне давлений. Если превысить указанный диапазон, то напряжение разряда сначала достигнет максимума, а затем начнет снижаться [1]. Достижение максимума напряжением разряда означает полное окисление поверхности мишени. При дальнейшем увеличении давления кислорода мишень уже не меняет своего состояния, меняется только давление газов и состав плазмы, что сопровождается снижением напряжения разряда. Здесь в более широком диапазоне давлений кислорода уже нет однозначной связи между напряжением и парциальным давлением, поэтому контроль парциального давления кислорода по напряжению разряда уже невозможен. На практи-



**Рис. 4.44.** Напряжение разряда как функция от парциального давления кислорода в процессе реактивного нанесения пленок  $TiO_x$  при контроле процесса по парциальному давлению реактивного газа [1]. Мощность разряда 1,0 кВт, давление аргона 0,4 Па. Был использован биполярный импульсный ИП с частотой 100 кГц и длительностью реверсного импульса 2,0 мкс

ке необходимо ограничивать напуск кислорода, чтобы он не вышел за пределы диапазона однозначной зависимости.

Описанные выше результаты подтверждены в работах [88, 89]. Там тоже исследовали реактивное магнетронное распыление титановой мишени в смеси аргона с кислородом. ИП работал в режиме стабилизированного тока. В работе [88] измерения парциальных давлений газов осуществляли масспектрометром. При увеличении доли кислорода в камере напряжение росло (рис. 4.45). Причем сначала медленно, а затем быстрее до достижения максимальной величины. Достижение максимума напряжения сопровождалось резким падением скорости нанесения пленки [88, 89]. Это говорит о том, что при этой концентрации кислорода степень покрытия мишени окислом достигала единицы. Рост напряжения авторы [88] объясняют увеличением полного сопротивления разряда из-за увеличения степени покрытия мишени, приводящего к сужению зоны эрозии, не покрытой окислом.

Та же ситуация наблюдалась в работах [67, 72]. В них исследованы процессы реактивного магнетронного нанесения окислов титана и гафния в разряде со стабилизированным током разряда. Эти металлы интересны тем, что показали неоднозначные ВАХ, которые мешали плавной регулировке про-

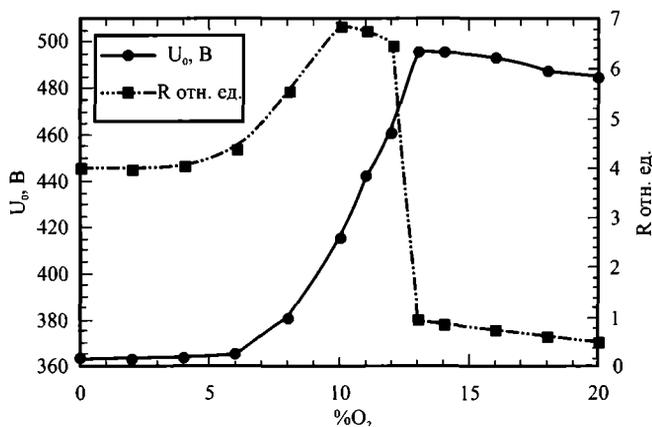


Рис. 4.45. Влияние доли кислорода в газовой смеси на напряжение разряда ( $U_0$  в вольтах) и скорость нанесения ( $R$  в относительных единицах) [88]

цесса [67]. С ростом потока кислорода напряжение разряда сначала росло на 100–200 В, а затем начинало падать (рис. 4.46). Особенно ярко это выражено в случае гафния: сначала крутой рост, а затем крутое падение напряжения (рис. 4.46). По мнению авторов [67], это — результат конкуренции двух процессов: изменения полного сопротивления разряда при изменении содержания кислорода и образования окисла на мишени гафния, увеличивающего эмиссию вторичных электронов. Сначала напряжение растет из-за увеличения полного сопротивления разряда. При достижении величины потока кислорода 6,4 мВт начинается окисление мишени, рост тока вторичных электронов и ионизации в разряде, что сопровождается падением напряжения (рис. 4.46,  $\theta$ ).

Таким образом, при стабилизированном токе или мощности разряда величина напряжения разряда может служить мерой степени окисления мишени и сигналом для управления напуском кислорода, но при выполнении следующих условий:

- в диапазоне режимов, при которых мишень еще не полностью покрыта окислом,
- диапазон изменений напряжения, вызванных изменением парциального давления реактивного газа, должен быть достаточно велик: не менее 50–100 В.

К сожалению, полное сопротивление разряда может меняться и от других причин, например, от температуры в камере, эрозии мишени, «исчезновения» анода, выделения газов из арматуры, течи в камеру, флуктуации потока аргона в камеру. То есть контроль процесса по напряжению разряда, так же, как и контроль по оптической эмиссии из плазмы разряда, не всегда точен. Эта проблема будет обсуждаться в следующем разделе 4.5.

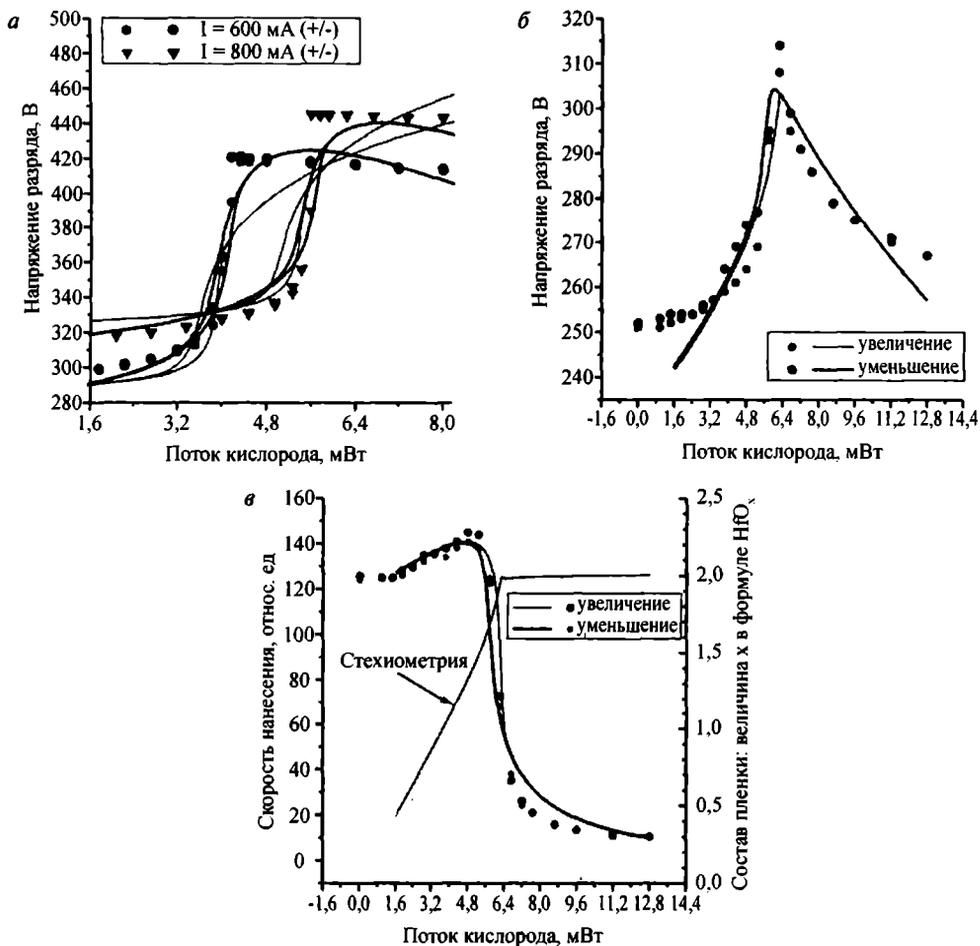


Рис. 4.46. Сравнение изменений напряжения разряда при изменении потока кислорода, рассчитанные по модели и полученные экспериментально для а —  $\text{TiO}_2$  и б —  $\text{HfO}_2$ ; в — изменение скорости нанесения  $\text{HfO}_2$  в зависимости от потока кислорода. Моделирование проводилось с учетом изменений вторичной электронной эмиссии из мишени и состава бомбардирующей мишень частиц при изменении потока реактивного газа [67]

#### 4.5. Достижение долговременной стабильности процесса реактивного магнетронного распыления

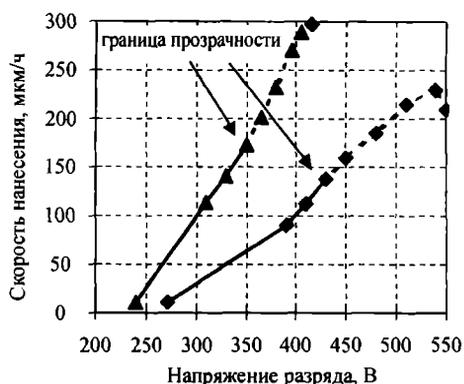
В реактивном процессе осаждения стехиометрических пленок важно обеспечить не только достижение, но и поддержание во время всего процесса оптимального режима, при котором имеет место максимальная скорость осаждения.

Выполнение основных требований к стабильности процесса в течение всего срока службы мишени должно обеспечивать:

- постоянство скорости нанесения,
- постоянство свойств пленок во время всего срока службы мишени,
- однородность свойств пленок по всей площади подложки,
- полную автоматизацию процесса нанесения пленки, обеспечивающую коррекцию параметров процесса во время всего срока службы мишени.

Одна из главных причин изменения параметров процесса распыления во время всего срока службы мишени унаследована от обычного процесса магнетронного распыления и связана с увеличением и неоднородностью эрозии мишени. Трудности достижения долговременной стабильности процесса магнетронного распыления существенно увеличиваются при реактивном нанесении. Кроме того, непосредственно во время процесса магнетронного распыления условия в рабочей камере могут значительно меняться. Это связано с нагревом подложки и арматуры, обезгаживанием стенок камеры и т. п. Но основные изменения связаны с увеличением глубины канавки зоны эрозии мишени.

Проблема износа мишени исследовалась в работе [62] при получении пленок окиси алюминия. На рис. 4.47 показана зависимость скорости нанесения пленки окиси алюминия от напряжения разряда при постоянной его мощности в среде аргона и кислорода в начале и в конце срока службы мишени [62]. На графиках отмечены предельные напряжения, при которых еще получают прозрачные пленки. В режимах, соответствующих этим точкам, образуются стехиометрические пленки. При напряжениях выше, чем у предельных точек, в пленку поступает меньше атомов кислорода и больше атомов металла,



**Рис. 4.47.** Зависимость скорости нанесения пленки окиси алюминия при распылении алюминиевой мишени в среде аргона и кислорода от напряжения разряда при постоянной его мощности [62]. Треугольники — в начале срока службы мишени и прямоугольники — в конце срока. Пунктирные линии показывают субстехиометрические пленки

что приводит к образованию субстехиометрических пленок (пунктирные линии). Объясняется это тем, что по мере износа мишени величина магнитного поля над зоной эрозии мишени растет, одновременно растет ток разряда при заданной мощности. При реактивном распылении это ведет к более интенсивному удалению слоя химического соединения с поверхности мишени и к более интенсивному распылению металла. Если никаких дополнительных мер не было принято, то это приводило к осаждению субстехиометрических пленок. Как видно из графиков (рис. 4.47), напряжение для предельных стехиометрических режимов сдвигается с 430 до 350 В за время всего срока службы мишени. Одновременно скорость осаждения стехиометрических пленок увеличивается со 140 до 170 нм/мин (рис. 4.47) [62].

Кроме углубления зоны эрозии по мере износа мишени происходит сужение зоны эрозии. Это может приводить к фокусировке энергичных частиц, исходящих из зоны эрозии к подложке. Среди них — распыленные атомы металла, отраженные от мишени нейтральные частицы аргона и отрицательные ионы кислорода, образовавшиеся у мишени. Эта фокусировка создает более неоднородное распределение потоков частиц и энергии, поступающих на подложку и поэтому может быть причиной неоднородностей свойств пленки, особенно чувствительных к бомбардировке энергичными частицами [62]. Кроме того, уменьшение напряжения разряда по мере износа мишени уменьшает энергию частиц, бомбардирующих подложку, что также может менять свойства получаемых пленок.

Один из сравнительно простых способов достижения долговременной стабильности процесса продемонстрирован в работе [90]. Там с помощью магнетронного источника распыляли кремниевую мишень в среде аргона и азота. Рабочий режим разряда, при котором получали пленки стехиометрического состава, находился на участке ВАХ с отрицательным динамическим сопротивлением (где  $\frac{dU}{dI} \leq 0$ ). Устойчивая работа в таком режиме возможна только при использовании ИП со стабилизированным напряжением (раздел 4.4.3).

За один процесс получали пленки нитрида кремния толщиной 4 мкм на 180 движущихся ситалловых подложках. Это требовало распыления большого количества кремния, что приводило к значительному углублению зоны эрозии уже за один процесс. Использовали мишень из монокристаллического кремния толщиной 8 мм, которой хватало на 16 процессов. За время ее полного износа ВАХ разряда существенно менялись (рис. 4.48). Они сдвигались в сторону меньших напряжений. Эти изменения существенно сказывались на толщине и составе получаемых пленок даже за один процесс. Если в каждом процессе устанавливать одно и то же рабочее напряжение, то по мере износа мишени ток разряда и скорость нанесения пленок растут, и в пленках появляется излишний

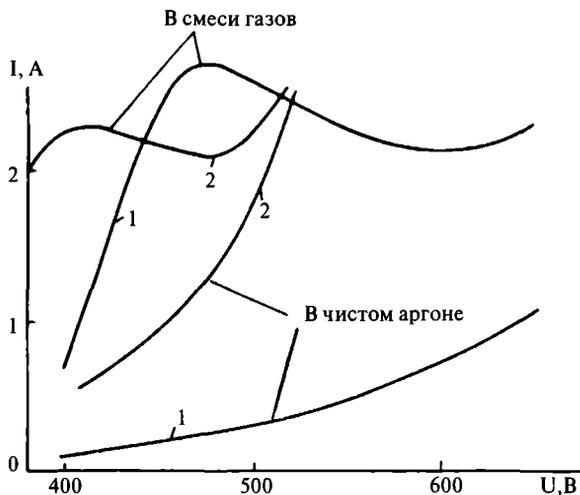


Рис. 4.48. ВАХ разряда для новой кремниевой мишени (1) и в конце срока ее службы (2) [90]

кремний. Поэтому напряжение разряда, при котором наносятся пленки стехиометрического состава, необходимо было уменьшать по мере износа мишени по определенному правилу.

В работе [90] было показано, что постоянство скорости нанесения стехиометрических пленок обеспечивает следующее правило изменения устанавливаемого напряжения разряда: в каждом процессе напряжение разряда должно быть таким, чтобы мощность разряда в аргоне до напуска азота была одинаковой и равной мощности в первом процессе. Затем при определенном таком образе напряжения напуском азота доводят мощность реактивного разряда до величины, зафиксированной в первом реактивном процессе. В результате было достигнуто постоянство скорости нанесения стехиометрических пленок нитрида кремния: разброс не превышал 10% за все время работы мишени.

Более сложное решение компенсации износа мишени — это применение конструкции магнетрона с движущейся магнитной системой [62]. Действенный способ — увеличение расстояния между магнитной системой и мишенью магнетрона по мере износа мишени. Это позволяет поддерживать постоянным магнитное поле у поверхности дна зоны эрозии. В свою очередь это в большой мере поддерживает постоянными напряжение разряда и поток заряженных частиц на подложку.

Коррекция положения магнитной системы [62] позволяет сохранять при износе мишени постоянными электрические параметры разряда и одновременно одно из двух: или оптимальный режим получения стехиометрических пленок (способ А), или скорость нанесения (способ В). Если требуется одновременно сохранять и оптимальный режим получения стехиометрических пленок, и ско-

рость нанесения (способ С), то оба параметра разряда — мощность и напряжение — должны корректироваться (увеличиваться) по мере износа мишени.

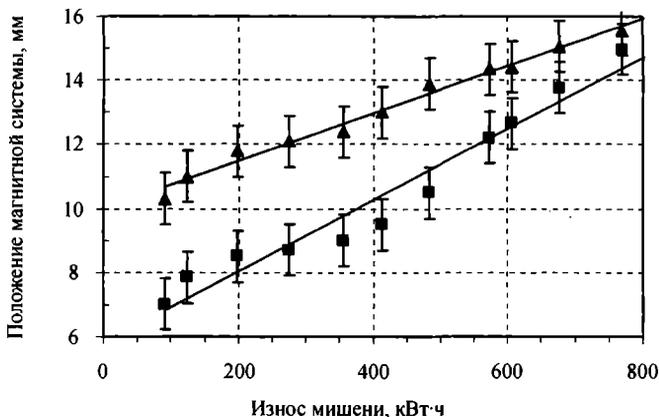
Эти способы были реализованы в работе [62]. Питание дуальных магнетонов осуществлялось униполярными импульсами с частотой 50 кГц и фактором нагрузки 0,64 [62]. Процесс реактивного распыления алюминиевой мишени вели 100 часов одним из указанных способов (табл. 4.4), поддерживая постоянство заданных параметров удалением магнитных систем от мишеней. В течение процесса никакой очистки мишеней, анодов и экранов не проводили. Остаточная толщина мишени была 0,5 мм. Процесс был стабилен весь срок службы мишени. Анод действовал тоже весь срок. Результаты использования различных способов проведения процесса показаны в табл. 4.4 [62].

Таким образом, способ А используется, когда важно сохранить параметры разряда, при которых получают стехиометрические пленки, но скорость осаждения при этом со временем снижается. Способы В и С используют, когда важно сохранить постоянной скорость осаждения. Но тогда свойства пленок не должны сильно зависеть от режима нанесения, иначе они будут изменяться.

Пример сравнения двух режимов приведен на рис. 4.49. Там положение магнитной системы менялось на 1 мм, когда глубина зоны эрозии возрастала на 0,97 мм. Движение магнитов в режиме В началось с большего расстояния от поверхности мишени по сравнению с режимом А, поскольку в начале работы новой мишени скорость нанесения в режиме В ниже, чем в режиме А. Одновременно с передвижением магнитной системы в режиме А снижали поток кислорода в камеру, а в режиме В — сохраняли поток кислорода постоянным, но снижали напряжение разряда. Уменьшение скорости нанесения пленки в течение службы мишени для неактивного и реактивного процессов, проведенных в режиме А, показано на рис. 4.50. Видно, что в реактивном процессе получения стехиометрических пленок окисла алюминия износ мишени сказывается на снижении скорости нанесения гораздо сильнее, чем при распылении алюминия в аргоне. Авторы [62] отмечают, что без перемещения магнитной системы падение скорости в конце срока службы мишени еще больше: до 155 нм/мин вместо 210 нм/мин.

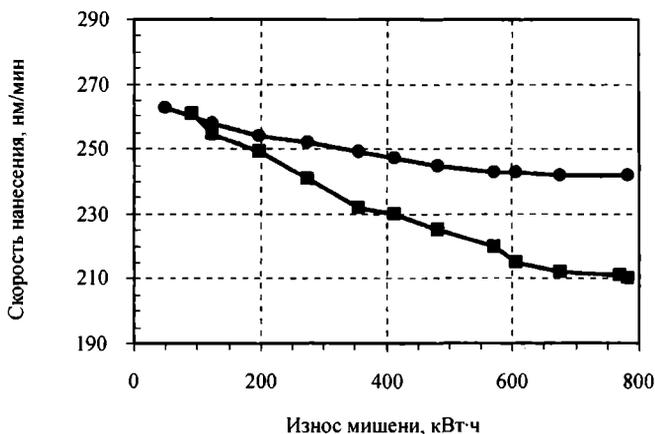
**Таблица 4.4.** Результаты использования различных способов движения магнитной системы магнетрона [62]

Характеристики процесса	Способ А	Способ В	Способ С
Электрические параметры разряда: мощность и напряжение	Постоянны	Постоянны	Меняются
Оптимальный режим получения стехиометрических пленок	Постоянен	Меняется	Постоянен
Скорость нанесения	Уменьшается	Постоянна	Постоянна

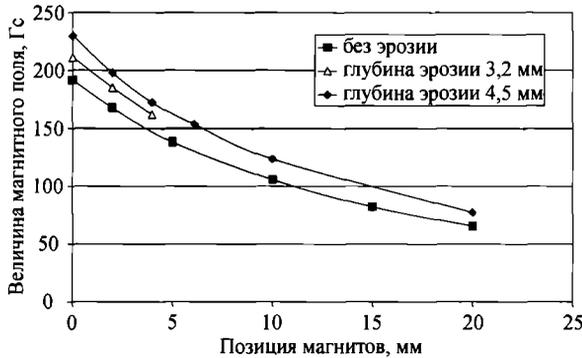


**Рис. 4.49.** Изменение расстояния от магнитной системы магнетрона до поверхности мишени в течение срока службы мишени до ее полного износа для режима А (квадраты), когда сохраняется режим получения стехиометрических пленок, и для режима В (треугольники), когда сохраняется скорость нанесения [62]

В работе [91] при получении пленок  $Al_2O_3$  влияние глубины эрозии алюминиевой мишени на форму характеристик разряда исключили, сделав магниты магнетронов подвижными. По мере износа расстояние между магнитами и обратной стороной мишени увеличивали, что позволило при увеличении глубины эрозии сохранять постоянной величину магнитного поля у поверхности мишени в центре зоны эрозии (рис. 4.51). На рис. 4.51 видно, что при глубине эрозии 4,5 мм требуется отодвинуть магнитную систему на 3,5 мм. При большей глубине эрозии, например 9 мм, требуется отодвинуть магнитную систему уже на 7 мм, чтобы сохранить постоянной величину магнитного поля у поверхности



**Рис. 4.50.** Снижение скоростей нанесения пленок за время всего срока службы мишени при поддержании постоянных мощности и напряжении разряда (режим А): для нереактивного разряда при 5 кВт (круги) и реактивного разряда при 8 кВт (квадраты) [62]



**Рис. 4.51.** Величина магнитного поля у поверхности мишени в центре зоны эрозии как функция расстояния между магнитной системой и обратной стороной мишени при различных глубинах эрозии [91]

мишени и те же условия роста пленки. Таким способом достигли долговременной стабильности процесса.

Движущиеся как перпендикулярно плоскости мишени, так и в ее плоскости, магнитные системы были использованы и в работах [29, 61, 92]. Они позволили сохранять при износе мишени оптимальный режим получения стехиометрических пленок. Этим были достигнуты: равномерный износ мишени, стабилизация параметров разряда во время всего срока службы мишени и очистка поверхности мишени от образующегося на ней слоя диэлектрика, что снижало количество пробоев и осыпание частиц с поверхности мишени. Более того, сдвигая по отдельности внутренние и внешние магниты вдоль поверхности мишени, регулировали степень разбалансированности магнетрона [92]. Дополнительное движение магнитной системы параллельно плоскости мишени позволяет избежать сужения и быстрого углубления зоны эрозии, что приводит к увеличению срока службы мишени и к повышению однородности потока заряженных частиц на подложку [28, 61, 62].

К сожалению, кроме изменения глубины зоны эрозии существует много других параметров, которые произвольно меняются во время самого процесса [16]. Это — нагрев стенок камеры, изменение суммарного давления газов, «исчезновение» анода и т. п. Например, при реактивном магнетронном распылении с управлением напуском кислорода по величине напряжения разряда после выхода на заданный режим наблюдалось далее небольшое медленное уменьшение потока кислорода в камеру в течение 15–20 минут, необходимое, чтобы поддержать постоянным заданное напряжение разряда (рис. 4.52). Такое изменение потока со временем, наблюдаемое во многих распылительных системах, связано с прогревом и обезгаживанием арматуры рабочей камеры и подложки и связанным с этим изменением сорбционной способности пленки, наносимой на них [3]. Когда камера приходит в рабочее состояние, дальнейшего дрейфа режимов не наблюдается.

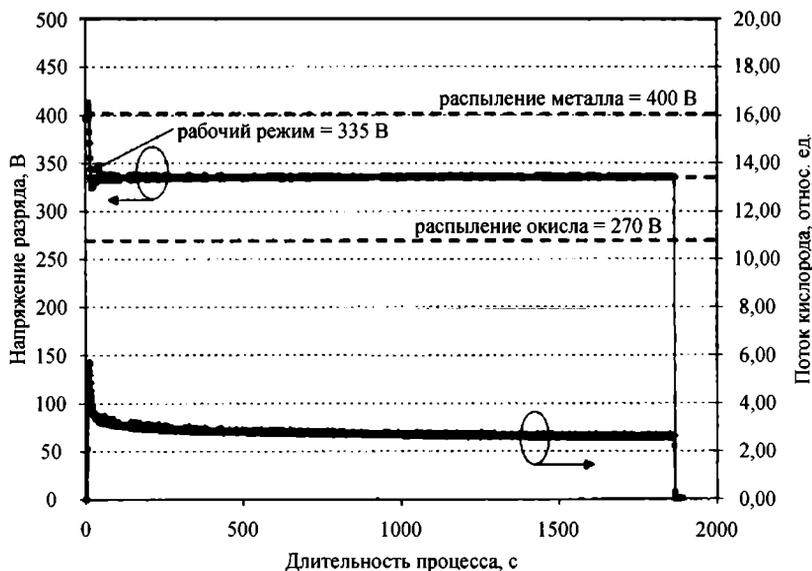


Рис. 4.52. Ход процесса получения пленки  $\text{AlO}_x$  [3]

В этих условиях электрические параметры разряда не всегда однозначно отражают изменения условий процесса. Если в качестве управляющего сигнала использовать сигналы от масспектрометра или от датчика оптической эмиссии, то они тоже, в какой-то мере, не лишены тех же недостатков. Например, сильной помехой является выделение активных газов из арматуры, в частности, паров воды или кислорода при получении нитридов [16].

Таким образом, для точного управления реактивным процессом одного управляющего сигнала бывает недостаточно. Требуется еще один дополнительный сигнал управления, позволяющий решить эту проблему. Для этого была разработана интегрированная система реактивного распыления (Integrated Reactive Sputtering System) (IRESS) [16]. Это многоуровневая система. Первый наиболее быстрый уровень — контроль заданной величины парциального давления реактивного газа. Это может быть напряжение разряда, сигнал от масспектрометра или интенсивность оптической эмиссии. Второй уровень должен учитывать более медленные изменения условий процесса и корректировать заданные величины первого уровня контроля. Такими сигналами могли бы быть, например, при напылении на рулонные материалы, пропускание или отражение получаемых пленок [93]. Когда эти величины начинают меняться, происходит коррекция величины, например, заданного напряжения. Эта же система позволяет решить проблемы с реактивным нанесением в среде двух реактивных газов [94] (раздел 5.2).

Таким сигналом второго уровня может быть сигнал от дополнительной системы обратной связи, отслеживающей сдвиг свойств мишени [95]. Например,

это может быть масспектрометр, выдающий сигнал соотношения различных пиков интенсивности сигналов от ионов с различным соотношением заряда к массе [88]. Когда такой сигнал меняется со временем, вводится уточнение в основную систему обратной связи для поддержания необходимой величины парциального давления реактивного газа.

Еще один способ достижения долговременной стабильности реактивного процесса продемонстрировали в работе [47], где прозрачные и проводящие пленки окиси цинка получали реактивным распылением мишеней из цинка с 2% примесью алюминия (ZAO). Мишени были установлены в дуальные магнетроны и имели размеры: длину 1400 мм и ширину 100 мм каждая. Для питания магнетронов использовали как ИП постоянного тока, так и СЧ импульсный ИП с частотой импульсов 40 кГц.

Контроль процесса осуществляли быстродействующей оптической измерительной системой, работающей в диапазоне 250—800 нм. Время отклика системы было несколько миллисекунд. В качестве сигналов, по которым следили за состоянием плазмы разряда, были интенсивности эмиссионных линий 777 и 636 нм, которые хорошо отражают величины концентраций кислорода и цинка в плазме. Для точного управления напуском кислорода использовали отношение двух интенсивностей эмиссионных линий 777 и 636 нм.

На рис. 4.53 показаны хронограммы процесса нанесения пленок ZAO распылением на постоянном токе. После включения ИП постоянного тока плазма

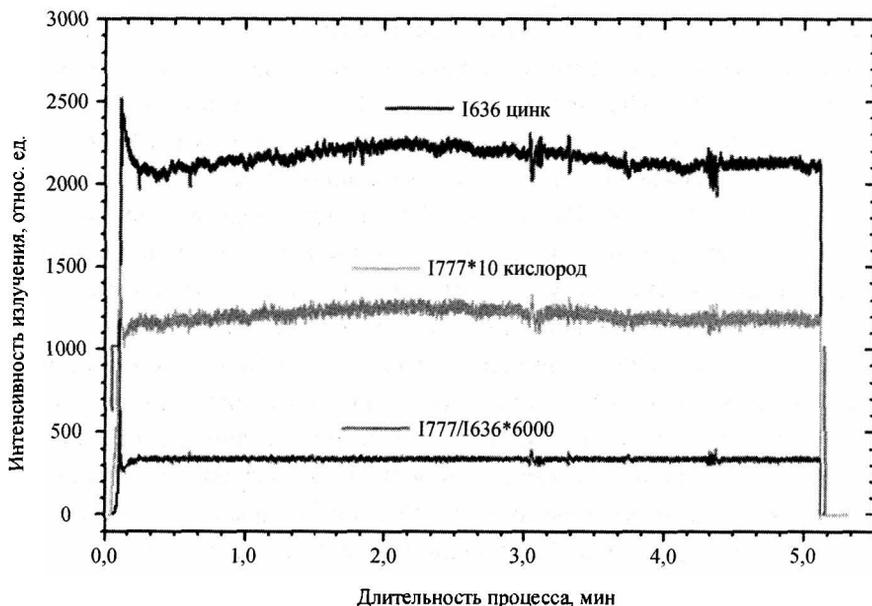


Рис. 4.53. Хронограммы процесса нанесения пленок ZAO: изменения интенсивности излучения со временем от атомов цинка и кислорода и их отношения [47]

разряда устанавливалась в течение 3 с. Затем примерно 15 с разряд с помощью системы контроля стабилизировался в заданной рабочей точке. Далее во время процесса были небольшие изменения интенсивностей эмиссии каждого излучения с длиной волны 636 и 777 нм, но их отношение оставалось постоянным.

При переключении питания магнетрона с ИП постоянного тока на импульсный СЧ ИП значительных изменений в условиях разряда не произошло. В то же время отмечалось, что при распылении на постоянном токе параметры получаемых пленок несколько выше, чем при СЧ импульсном распылении из тех же мишеней [47]. Изменение величины потока аргона в камеру слабо влияло на условия разряда и параметры получаемых пленок.

## 4.6. Влияние температуры мишени на процесс реактивного распыления

Распыление мишеней в магнетронных источниках происходит под действием интенсивной ионной бомбардировки. Коэффициент полезного действия ионного распыления невелик, поэтому в тепло превращается до 95% мощности разряда [57]. В результате на поверхности мишени выделяются достаточно большие мощности, которые могли бы вызвать существенный разогрев мишени и изменение ее свойств. Чтобы этого не произошло, в подавляющем большинстве существующих магнетронов мишени охлаждаются проточной водой непосредственно или косвенно. Поэтому считается, что во время процесса распыления, благодаря охлаждению, объемные свойства материала мишени не меняются. В то же время есть небольшое количество работ, в которых специально отказались от охлаждения мишеней и исследовали влияния высоких температур мишеней на процессы реактивного распыления. Как будет показано ниже, температура неохлаждаемой мишени — существенный параметр реактивного распыления, поэтому остановимся на этом подробнее.

Еще в 1985 году в работе [96] исследовали влияние температуры кремниевой мишени на скорость ее распыления (потерю веса) в магнетронном разряде в смеси аргона и кислорода. Для этого автор использовал круглые кремниевые мишени, установленные на охлаждаемом водой основании. Из-за плохого теплового контакта мишень при включенном разряде нагревалась. Температура нагрева была тем больше, чем больше мощность разряда, и достигала 1100 К.

Измерялась потеря веса мишени из-за распыления при различных мощностях разряда и в газовых смесях различного состава. Было установлено, что как в аргоне, так и в смеси аргона с большим количеством кислорода потеря веса мишени при распылении прямо пропорциональна мощности разряда, как это и ожидалось при ионном распылении. То есть в случаях, когда поверхность ми-

шени полностью покрыта окислом либо совершенно свободна от него, скорость распыления мишени не зависела от ее температуры.

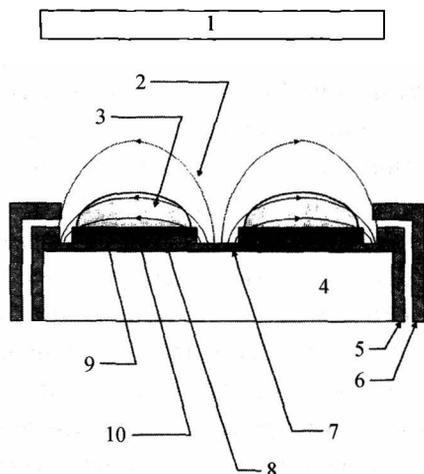
Совершенно по-другому росла потеря веса мишени, когда разряд происходил в смеси аргона с умеренным количеством кислорода, при котором поверхность мишени частично покрыта окислом. В этом случае потеря веса мишени возрастала не пропорционально мощности разряда, а гораздо быстрее. При высоких температурах потеря веса мишени была в несколько раз выше, чем можно было ожидать, исходя из одного только распыления при заданном токе разряда. Автор объясняет это так называемым реактивным испарением, то есть образованием на поверхности мишени молекул  $\text{SiO}$ , которые имеют низкую энергию испарения, и их интенсивным испарением. Действительно, автор показал, что зависимость потери веса мишени от ее температуры хорошо описывается экспонентой с энергией активации, равной энергии испарения  $\text{SiO}$ . Как и ожидалось, этот эффект был тем больше, чем меньше была площадь мишени, так как при той же мощности разряда увеличивалась ее температура.

Более подробные исследования провели в работе [97], где пленки окислов кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и ниобия ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) получали при магнетронном распылении в среде аргона и смесей аргона с кислородом и исследовали влияние на эти процессы повышенной температуры мишеней. Повышенные температуры мишеней достигались их разогревом от бомбардировки ионами.

Мишень из кремния была устроена довольно просто. Она представляла собой диск диаметром 51 мм и толщиной 0,5 мм. Этот диск для экспериментов с распылением из холодной мишени был припаян с помощью галлия к медному водоохлаждаемому основанию, а при распылении из горячей мишени просто укладывался на медное основание. Дополнительные радиационные экраны в этом случае не были нужны, так как необходимые высокие температуры были достигнуты без них.

Мишень из ниобия была устроена следующим образом (рис. 4.54): для распыления из холодной мишени диск ниобия диаметром 51 мм был припаян с помощью галлия к медному водоохлаждаемому основанию. Для распыления из горячей мишени были использованы два кольца из ниобия с внешним диаметром 38 мм и внутренним 13 мм. Их толщина была 0,5 мм. Одно из них служило мишенью, а второе — радиационным экраном. Их укладывали на ниобиевую мишень, предназначенную для экспериментов с распылением из холодной мишени. В этом случае она предотвращала загрязнение пленок атомами меди. Размеры колец были выбраны так, чтобы на них приходился практически весь поток ионов.

В экспериментах с горячими мишенями их сначала разогревали до заданной температуры распылением их в аргоне. Затем напускали нужный поток кислорода.



**Рис. 4.54.** Схема устройства магнетронного источника для распыления ниобия из горячей мишени [97]: 1 — подложка, 2 — магнитное поле, 3 — плазменный тороид, 4 — охлаждаемый водой медный катодный узел, 5 — прижим мишени, 6 — заземленный экран, 7 — слой галлия между ниобиевым диском и медным катодом, 8 — ниобиевый диск, 9 — кольцевая ниобиевая мишень, 10 — кольцевая ниобиевая мишень

При нереактивном распылении ниобия в среде аргона при увеличивающейся мощности разряда с 100 до 800 Вт мишени вели себя по-разному. Например, у холодной мишени напряжение и ток разряда монотонно росли, а у горячей мишени, температура которой в зоне эрозии увеличивалась с 1600 до 2310 К, напряжение снижалось, и ток вырастал значительно сильнее. При мощности разряда 800 Вт ток горячей мишени был в семь раз больше, чем у холодной, а напряжение во столько же раз меньше. Авторы объясняют это значительным увеличением термоэлектронной эмиссии из горячей мишени, из-за чего снижается полное сопротивление разряда.

Скорость нанесения пленки из холодной ниобиевой мишени, как обычно, росла линейно с ростом мощности. У горячей мишени скорость нанесения достигала максимума при 400 Вт и затем снижалась ниже скорости распыления из холодной мишени. Это объяснялось двумя факторами: снижением напряжения разряда и тем, что значительная часть тока разряда представляла собой ток электронов, эмитированных мишенью.

При реактивном распылении холодных ниобиевых мишеней с ростом потока кислорода в камеру наблюдалось резкое падение скорости, связанное с окислением мишени. Из-за окисления мишени начинались пробои на поверхности холодной мишени.

При реактивном распылении горячих ниобиевых мишеней падения скорости распыления при увеличении потока кислорода не наблюдалось. Она росла монотонно с ростом потока кислорода в камеру, что говорит об отсутствии за-

метного окисления поверхности горячих мишеней даже при получении стехиометрических пленок. Это подтверждается отсутствием пробоев на поверхности горячих мишеней. В случае ниобиевой мишени выигрыш в скорости нанесения стехиометрических пленок  $Nb_2O_5$  из горячей мишени был семикратным по сравнению с холодной мишенью при той же мощности.

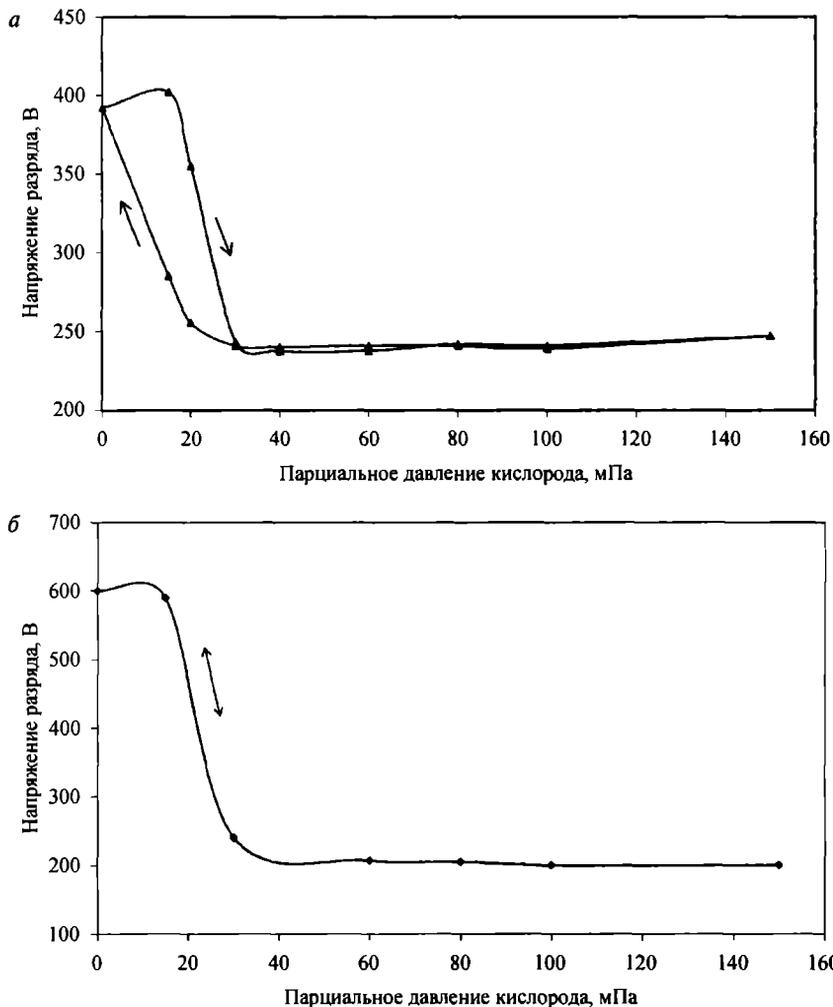
При реактивном распылении холодной кремниевой мишени наблюдалась картина, аналогичная ниобиевой мишени: с ростом потока кислорода скорость снижалась, что сопровождалось нарастанием числа пробоев.

Противоположным образом, чем у ниобия, происходило неактивное распыление горячей кремниевой мишени. При росте мощности ее температура достигала 1500 К, но этого было недостаточно для возникновения термоэлектронной эмиссии, поэтому ток разряда состоял в основном из ионов. При этом скорость нанесения из горячей мишени была в 1,4 раза выше, чем из холодной. А при реактивном распылении горячей кремниевой мишени был достигнут трехкратный выигрыш в скорости распыления.

Достигался выигрыш в скорости для обоих материалов из-за того, что поверхность мишени при высоких температурах очищается от окислов в результате образования и сублимации летучих субокислов ниобия ( $NbO$ ,  $NbO_2$ ) или кремния ( $SiO$ ). Такое удаление окислов с поверхности мишеней, в свою очередь, значительно увеличивает скорости распыления материала мишени и нанесения пленок.

В работе [59] сравнивали работу иттриевых мишеней: неохлаждаемой и охлаждаемой водой. Неохлаждаемая мишень была специально теплоизолирована от охлаждаемого основания, в результате ее температура возрастала до 600—900 °С. Полученные зависимости потенциала мишени магнетрона от парциального давления кислорода для *a* — «холодной» и *b* — «горячей» иттриевых мишеней при постоянном токе разряда 2 А показаны на рис. 4.55. Здесь так же, как и в работе [57], у «горячей» иттриевой мишени напряжение разряда в аргоне выше, чем у «холодной». При увеличении парциального давления кислорода в случае «холодной» мишени явно выявляется гистерезис (рис. 4.55, *a*). В тех же условиях при работе «горячей» мишени гистерезис отсутствует (рис. 4.55, *b*). Авторы полагают, что в случае «горячей» мишени степень ее покрытия диэлектриком снижается из-за увеличения скорости термической десорбции кислорода с поверхности мишени. Это проявляется в однозначности зависимости скорости роста пленки от парциального давления кислорода (рис. 4.55).

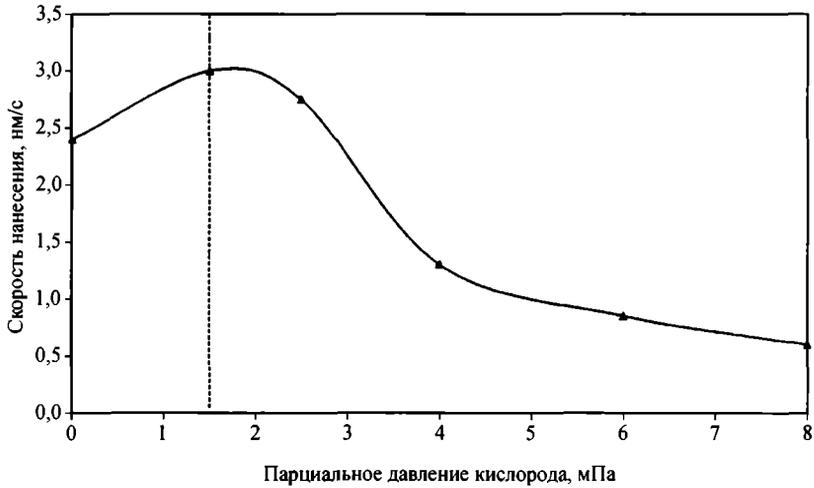
Исследование влияния температуры циркониевой и иттриевой мишеней на процесс реактивного распыления было продолжено более детально в работе [57]. В ней было использовано два способа реактивного распыления: распыление «холодной» мишени и распыление «горячей» мишени. В первом случае



**Рис. 4.55.** Зависимость потенциала мишени магнетрона от парциального давления кислорода для *а* — «холодной» и *б* — «горячей» иттриевых мишеней при постоянном токе разряда 2 А [59]

мишень прижата к охлаждаемому основанию через серебрясодержащую пасту, обеспечивающую хороший тепловой контакт. Температура такой мишени практически не зависела от мощности разряда и не выросла более чем до 50 °С. Во втором случае мишень была теплоизолирована от охлаждаемого основания введением зазора между ними. Температура такой мишени зависела от мощности разряда и выросла до 1000 °С, когда мощность разряда выросла до 1000 Вт (рис. 4.57).

На рис. 4.58 показана зависимость напряжения разряда при постоянном его токе от материала мишени, температуры мишени и парциального давления кислорода. Интересно, что у «горячих» мишеней указанных металлов на-

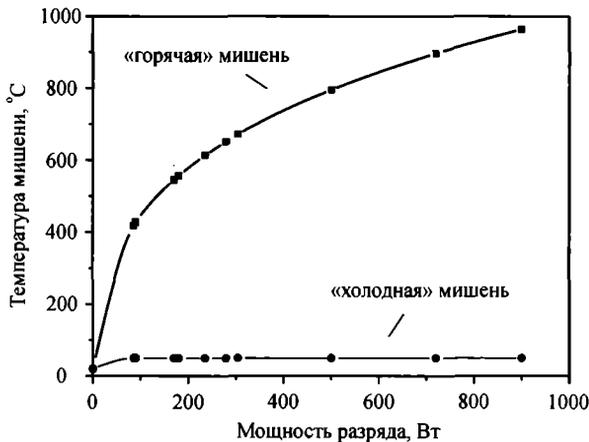


**Рис. 4.56.** Зависимость скорости нанесения пленки Y—O от парциального давления кислорода для «горячей» иттриевой мишени при постоянном токе разряда 2 А [59]

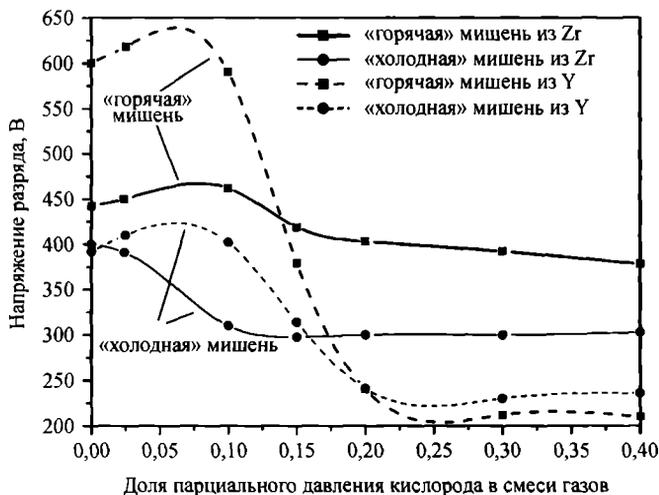
пряжение разряда в аргоне выше, чем у «холодных». Это говорит о снижении коэффициента вторичной электронной эмиссии из данного металла с ростом температуры мишени.

Напряжение по-разному менялось при добавлении в разряд небольшого количества кислорода. Когда степень покрытия поверхности мишени еще минимальна, напряжение монотонно снижалось, если мишень была охлаждаемая. В тех же условиях, но с горячей мишенью (примерно 1000 °С), напряжение разряда сначала растет примерно на 25 В, а затем снижается на 70 В.

При достаточных количествах кислорода в разряде напряжение реактивного магнетронного разряда существенно снижалось как у «горячих», так и «холод-



**Рис. 4.57.** Зависимость температуры «холодной» и «горячей» мишеней от мощности разряда [57]

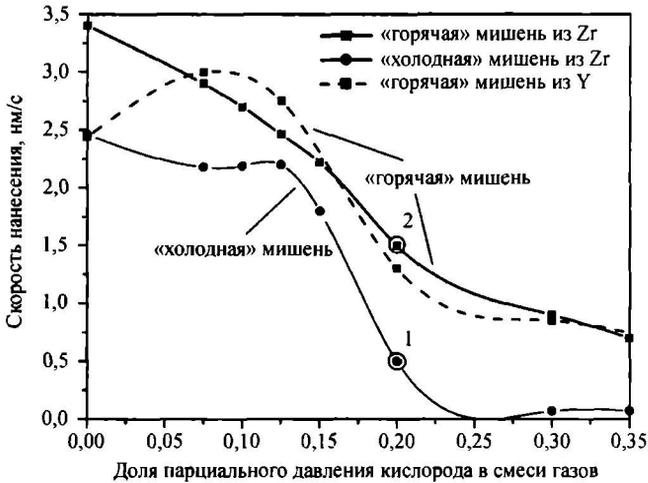


**Рис. 4.58.** Зависимость напряжения разряда для «холодной» и «горячей» мишени циркония и иттрия от доли парциального давления кислорода в смеси газов [57]. Общее давление 0,2 Па и ток разряда 2 А поддерживались постоянными

ных» мишеней. Такое снижение напряжения магнетронного разряда объясняется авторами увеличением степени покрытия поверхности мишени окислом, имеющим больший коэффициент вторичной электронной эмиссии.

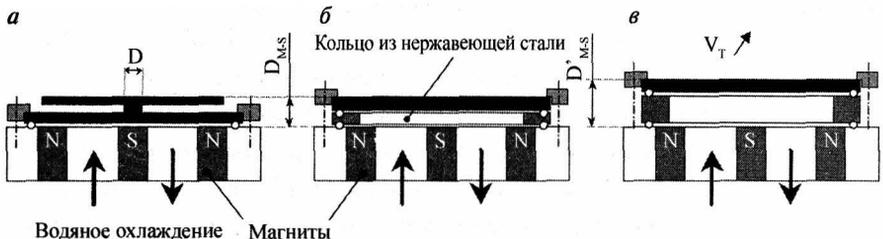
Для «горячей» мишени степень покрытия поверхности мишени окислом, по мнению авторов [57], уменьшается благодаря активируемой десорбции атомов кислорода, которая уменьшает эффективную степень ионизации газов. Этот эффект более значителен при низких парциальных давлениях кислорода, когда степень покрытия поверхности мишени еще невелика.

На рис. 4.59 показаны зависимости скорости нанесения пленок  $ZrO_x$  и  $Y_xO_y$  от доли парциального давления кислорода в смеси газов. Как видно из графика, скорость нанесения существенно зависит от температуры мишени. Даже в одном аргоне, когда циркониевая мишень «горячая», скорость нанесения в 1,4 раза больше, чем при «холодной» мишени. При росте парциального давления кислорода скорость нанесения пленок  $ZrO_x$ , как всегда, снижается. Однако для «горячей» мишени это снижение происходит гораздо медленнее, и скорость распыления «горячей» мишени всегда выше, чем «холодной». Когда пленка наносится в среде с большой долей кислорода, скорость ее нанесения из «горячей» циркониевой мишени более чем в 4 раза выше. Результаты для иттриевой мишени аналогичны результатам для циркониевой мишени. Объясняется это тем, как уже отмечалось, что во время реактивного распыления, когда мишень «горячая», степень ее покрытия диэлектриком ниже, чем при «холодной» мишени в тех же условиях. Это приводит к увеличению скорости распыления [57].



**Рис. 4.59.** Зависимость скорости нанесения пленок  $ZrO_x$  и  $Y_xO_y$  из «холодной» и «горячей» мишеней Zr и Y от доли парциального давления кислорода в смеси газов [57]. Общее давление 0,2 Па и ток разряда 1,5 А оддерживались постоянными

Полезь от подъема температуры титановой мишени при ее магнетронном распылении была продемонстрирована уже в первой работе коллектива авторов [98]. Авторы показали, что при распылении в аргоне скорость распыления горячей титановой мишени больше примерно в 1,4 раза, чем холодной. А в реактивном процессе «горячая» мишень меньше покрывается слоем химического соединения, что обеспечивает более высокие скорости распыления и большую устойчивость процесса. Однако в следующей работе [99] авторы отметили, что в их предыдущей работе [98] из-за температурной деформации мишени во время распыления происходило значительное увеличение напряжения разряда. Это значительно увеличивало коэффициент распыления титана из «горячей» мишени по сравнению с «холодной» мишенью. Чтобы выделить отдельное влияние температуры мишени на реактивное распыление, разработали новую конструкцию «горячей» мишени, использующую различные специальные держатели мишеней (рис. 4.60) [99].



**Рис. 4.60.** Схематическое изображение используемых держателей мишени, обеспечивающих: а — «горячую» мишень; б — охлаждаемую «холодную» мишень при том же расстоянии  $D_{M-S}$ , что и в случае а [99]

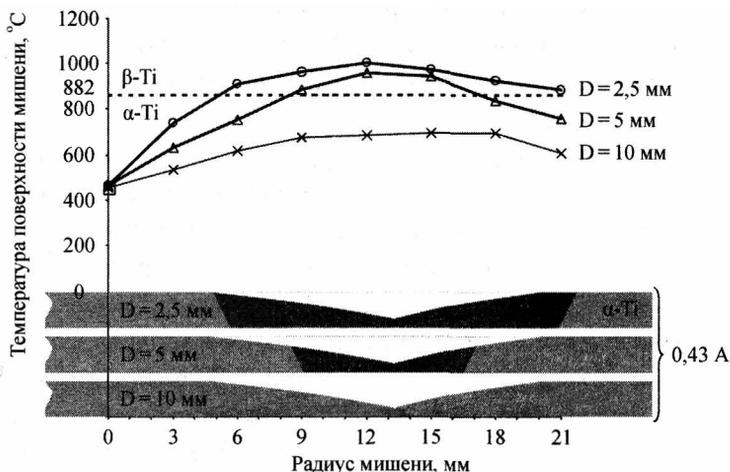
Увеличение температуры мишени достигалось, как обычно, нагревом мишени бомбардировкой ионами. В новой конструкции (рис. 4.60, *a*) уменьшение теплоотвода от мишени обеспечивалось резким уменьшением диаметра перешейка  $D$  в средней части ее толщины, что ограничивало тепловой поток, удаляемый охлаждаемым основанием. Чем меньше диаметр перешейка  $D$ , тем больше увеличение температуры. Расстояние между поверхностью мишени и магнитной системой  $D_{M-S} = 7,5$  мм было одинаковым для охлаждаемой и неохлаждаемой мишеней.

Новая конструкция «горячей» мишени обеспечила характеристики разряда, близкие к характеристикам с «холодной» мишенью, и показала хорошую воспроизводимость результатов экспериментов. Температура мишени выше  $350$  °С контролировалась оптическим пирометром. Во всех экспериментах задаваемым параметром был ток разряда, а его напряжение только измерялось.

В варианте, используемом для сравнения, мишень непосредственно охлаждадалась водой. Между мишенью и магнитной системой было вставлено кольцо из нержавеющей стали, чтобы обеспечить то же расстояние от магнитных полюсов до поверхности мишени  $D_{M-S}$ , что и у «горячей» мишени (рис. 4.60, *b*).

Электрическое сопротивление неактивного разряда с горячей титановой мишенью оказалось более высоким, чем с холодной мишенью. Это говорит о снижении коэффициента вторичной электронной эмиссии из титановой мишени при ее нагреве. Это справедливо и для реактивного распыления титановой мишени в смеси аргона и азота.

На рис. 4.61 показаны экспериментально полученные изменения температуры поверхности мишени при токе  $0,43$  А как функции диаметра перешейка



**Рис. 4.61.** Изменения температуры поверхности мишени и доли фазы  $\beta$ -титана как функции радиуса мишени и диаметра перешейка  $D$  при токе  $0,43$  А [99]

( $D = 2,5; 5$  и  $10$  мм) и расстояния от центра мишени. Наибольшая температура была, как и ожидалось, всегда в зоне эрозии. Там при высоких температурах происходил фазовый переход от  $\alpha$ -титана к  $\beta$ -титану. Температура такого перехода примерно  $1155$  К. Уменьшение диаметра  $D$  ниже  $5$ – $10$  мм приводило к увеличению доли фазы  $\beta$ -титана в зоне эрозии мишени.

Увеличение температуры поверхности мишени при токе  $0,43$  А увеличивало скорость нанесения в  $2,6$  раза как в аргоне, так и в смеси аргона и азота [99]. Скорость нанесения пленок титана в аргоне была тем больше, чем больше температура мишени, то есть меньше диаметр перешейка  $D$ . Одновременно уменьшалась ширина гистерезисной петли, которая даже практически исчезала при  $D = 2,5$  мм, что позволяло проводить процесс в стабильном режиме. Тот же результат был получен при повышенном токе  $0,83$  А и  $D = 5$  мм.

Авторы объясняют это уменьшением внедрения атомов азота в приповерхностные слои мишени, что сопровождается увеличением эффективности распыления. Как показано в работе [77], величина потока азота, необходимого для резкого перехода чистой поверхности мишени к полностью покрытой нитридом, увеличивается с ростом теплоты образования этого соединения. Так как теплота образования нитрида титана увеличивается с ростом температуры, то это сказывается благоприятно на стабильности процесса [99].

Исследовали [99] и зависимости парциального давления кислорода от его потока в камеру при токе разряда  $0,43$  А для «холодной» и «горячей» ( $D = 2,5$ ) мишеней. Как и в случае с азотом, увеличение температуры мишени уменьшает ширину гистерезисной петли. Однако в данном случае этого недостаточно, чтобы привести к удалению гистерезиса и стабилизации всех режимов. Достигнутая частичная стабилизация режимов согласуется с уменьшением коэффициента диффузии кислорода в  $40$ – $500$  раз в результате трансформации  $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$ , однако такое уменьшение коэффициента диффузии меньше, чем у азота.

Таким образом, увеличение температуры титановой мишени уменьшает ширину гистерезисной петли разряда в смеси аргона и кислорода и даже полностью устраняет гистерезис у разряда в смеси аргона и азота. В обоих случаях большая часть структуры приповерхностного слоя зоны эрозии мишени титана переходит в  $\beta\text{-Ti}$ . Стабилизирующий эффект увеличения температуры мишени явно связан с уменьшением диффузии металлоидов в мишень, которая при аллотропическом переходе  $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$  снижается на  $3$ – $4$  порядка для азота (полная стабилизация) и на  $2$  порядка для кислорода (частичная стабилизация). Показано, что в смеси аргона и кислорода при «горячей» мишени можно наносить близкие к стехиометрическим пленки двуокиси титана в более устойчивом режиме, чем при «холодной» мишени.

## Резюме

1. Эффекты от применения «горячих» мишеней:
  - при распылении в аргоне достаточно горячих мишеней происходит увеличение коэффициента распыления материала горячей мишени ионами аргона, что сказывается в увеличении скорости нанесения пленки;
  - при распылении в аргоне у достаточно горячих мишеней меняется коэффициент вторичной электронной эмиссии. Направление его изменения зависит от материала мишени. Для ниобия он увеличился с температурой, а для циркония, иттрия и титана уменьшался. Эти изменения сказываются соответствующим образом на полном электрическом сопротивлении неактивного разряда;
  - в реактивном разряде добавление к аргону реактивного газа влияет на ВАХ разряда слабее при горячей мишени. Это связано с уменьшением степени покрытия поверхности горячей мишени слоем химического соединения по сравнению с холодной мишенью. Этим объясняется увеличение скорости нанесения стехиометрических пленок при реактивном распылении из горячих мишеней для всех исследованных материалов;
  - повышенная энергия частиц, поступающих в пленку из горячих мишеней, обеспечивает упорядочение структуры получаемых пленок химического соединения.
2. Для проявления указанных эффектов от применения «горячих» мишеней необходимы температуры в диапазоне 1000—1500 К, поэтому такой разогрев мишеней применим только к мишеням из тугоплавких металлов.
3. Указанные эффекты связаны с изменением свойств поверхности материала мишени, но физические объяснения различны у разных исследователей и для различных материалов.

## Литература

- [1]. Sproul W.D., Christie D.J. and Carter D.C. Control of reactive sputtering processes. — *Thin Solid Films*, 491 (2005), 1—17.
- [2]. Safi I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. — *Surface and Coatings Technology*, 127 (2000), 203—219.
- [3]. Carter D.C., Sproul W.D. and Christie D.J. Integrated Process Control for Reactive Sputter Deposition of Dielectric Thin Films. — 46th Annual Techn. Conf. Proc., (2003), Soc. of Vac. Coaters, p. 23—28.

- [4]. Berg S. and Nyberg T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. — *Thin Solid Films*, 2005, v. 476, p. 215—230.
- [5]. Musil J. and all. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. — *Thin Solid Films*, 475 (2005), 208—218.
- [6]. Cheng Y. H. and all. Influence of O<sub>2</sub> flow rate on the structural properties of MgO films deposited by dual magnetron sputtering. — *Surface and Coatings Technology*, 177—178 (2004), 784—788.
- [7]. Kelly P. J. and all. A comparison of the characteristics of planar and cylindrical magnetrons operating in pulsed DC and AC modes. — *Surface and Coatings Technology*, 202 (2007), 952—956.
- [8]. Schneider J. M., Rohde S., Sproul W. D. and Matthews A. Recent developments in plasma assisted physical vapour deposition. — *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33 (2000), R173—R186.
- [9]. Schneider J. M. and all. Scaleable process for pulsed DC magnetron sputtering of non-conducting oxides. — *39th Annual Techn. Conf. Proc.*, (1996), Soc. of Vac. Coaters, p. 168—171.
- [10]. Kim GwangSeok, Kim BomSok, Lee SangYul, Hah JunHee. Structure and mechanical properties of Cr-Zr-N films synthesized by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources. — *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005), 1669—1675.
- [11]. Okamoto A, Serikawa T. Reactive sputtering characteristics of silicon in an Ar-N<sub>2</sub> mixture. — *Thin Solid Films*, 137 (1986), 143—151.
- [12]. Bartzsch H. and Frach P. Modeling the stability of reactive sputtering processes. — *Surface and Coatings Technology*, 142—144 (2001), 192—200.
- [13]. Brcka J. and Hotovy I. Processes on the target, discharge and NbN film behaviour in reactive dc magnetron deposition. — *Vacuum* 1995, v. 46, №6, p. 1407—1412.
- [14]. Spencer A. G. and Howson R. P. System design for high rate deposition of indium oxide solar coatings. — *SPIE*, 1016 (1988), 191—198.
- [15]. Andersson Jon M. and all. Energy distributions of positive and negative ions during magnetron sputtering of an Al target in Ar/O<sub>2</sub> mixtures. — *J. Appl. Physics*, 100, (2006) 033305-1-033305-5.
- [16]. Sproul W. D. and Sylvia B. E., Multi-Level Control for Reactive Sputtering. — *45th Annual Techn. Conf. Proc.*, (2002), Soc. Of Vac. Coaters, p. 11—15.
- [17]. Sridharan M. and all. Pulsed DC magnetron sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and their hardness. — *Surface and Coatings Technology*, 202 (2007), 920—924.
- [18]. Nyberg T., Berg S., Helmersson U. and Hartig K. Eliminating the hysteresis effect for reactive sputtering processes. — *Appl. Phys. Lett.*, 86, (2005), 164106-1 — 164106-3.

- [19]. Engelmark F. and all. Experimental and computer simulation studies of the «baffled target» reactive sputtering process. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2003, v. 21, №6, p. 1981—1987.
- [20]. Este G. and Westwood W. D., Reactive deposition of low loss  $\text{Al}_2\text{O}_3$  optical waveguides by modified dc planar magnetron sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2 (3) 1984, 1238—1247.
- [21]. Maniv S., Miner C. J., Westwood W. D. Transparent conducting zinc oxide and indium-tin oxide films prepared by modified reactive planar magnetron sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1983, v. 1, №3, p. 1370—1375.
- [22]. Scherer M. and Wirz P., Reactive high rate D. C. sputtering of oxides. — *Thin Solid Films*, 119, 1984, 203—209.
- [23]. Fomin A. A., Akhmatov V. and Selishchev S. Magnetron sputtering system stabilisation for high rate deposition of AlN films. — *Vacuum*, 49 (3) (1998), 247—251.
- [24]. Pang T. M. and all. A modified technique for the production of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by direct current reactive magnetron sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7 (3), 1989, p. 1254—1258.
- [25]. Clarke G. and all. High Precision Deposition of Oxide Coatings. — 43th Annual Techn. Conf. Proc., (2000), Soc. of Vac. Coaters, p. 244—249.
- [26]. Schiller S., Beister G. and Sieber W., Deposition of hard wear-resistant coatings by reactive D. C. plasmatron sputtering. — *Thin Solid Films*, 111 (1984), 259—268.
- [27]. Lehan J. P., Sargent R. B. and Klinger R. E. High-rate aluminum oxide deposition by MetaMode™ reactive sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10 (6), 1992, p. 3401—3406.
- [28]. Musil J., Rectangular magnetron with full target erosion. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17 (2) (1999), 555—563.
- [29]. Bartzsch H. Energetic Substrate Bombardment in Reactive Sputtering with Flange-Mounted Magnetrons in Different Pulse Modes. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002), Soc. of Vac. Coaters, p. 196—201.
- [30]. Hill R. J. Reactive sputtering and the use of anodes for optical coatings. — *J. Non-Crystalline Solids*, 218 (1997), 54—57.
- [31]. Hillendahl J. and Newcomb R. Utilization of silicon targets for reactive sputtering from a rotating cylindrical DC magnetron cathode. — 36th Annual Techn. Conf. Proc., (1993), Soc. of Vac. Coaters, p. 491—494.
- [32]. Sproul W. D. High rate reactive sputtering processes control. — *Surface and Coatings Technology*, 33 (1987), 73—81.
- [33]. Kimura S., Honda T and Fukushi D. Fine control of deposition film compositions using radio-frequency reactive sputtering with periodic gas additions. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17 (6) (1999), 3312—3316.

- [34]. Kusano E., Kinbara A. and Kondo I. Formation of compositionally graded multilayer films by discharge gas flow modulation in magnetron sputtering. — *J. of Non-Crystalline Solids*, 1997, v. 218, p. 58—61.
- [35]. Aronson A.J, Chen D. and Class W.H. preparation of titanium nitride by a pulsed D.C. magnetron reactive deposition technique using the moving mode of deposition. — *Thin Solid Films*, 72 (1980), 535—540.
- [36]. Howson R. P., Suzuki K., Bishop C. A., Ridge M. I. Reactive ion plating of  $\text{TiO}_2$ . — *Vacuum*, 34 (1984), 291—294.
- [37]. Howson R. P., Danson N. and Safi I. High rate reactive sputtering using gas pulsing: a technique for the creation of films onto large, flat substrates. — *Thin Solid Films*, 351 (1999), 32—36.
- [38]. Sekiguchi H. and all. Enhancement of the deposition rate of  $\text{TiO}_2$  film in radio frequency reactive sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12 (6), 1994, p. 3176—3179.
- [39]. Severin D., O. Kappertz, T. Kubart, T. Nyberg, and S. Berg, A. Pflug and M. Siemers, M. Wuttig. Process stabilization and increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides and oxynitrides. — *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006), 161504.
- [40]. P. Carlsson and all. Reactive sputtering using two reactive gases, experiments and computer modeling.— *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1993, v. 11, №4, p. 1534—1539.
- [41]. Venkataraj S. and all. Towards understanding the superior properties of transition metal oxynitrides prepared by reactive DC magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 502, (2006), 228—234.
- [42]. Ngaruiya J. M., Kappertz O., Liesch C., Muller P., Dronskowski R. and Wuttig M. Composition and formation mechanism of zirconium oxynitride films produced by reactive direct current magnetron sputtering. — *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201 (5), (2004), 967—976.
- [43]. Chappé J.-M. and all. Water as reactive gas to prepare titanium oxynitride thin films by reactive sputtering. — *Thin Solid Films*, 2003, v. 440, p. 66—73.
- [44]. Schutze A. and Quinto D.T. Pulsed plasma-assisted PVD sputter-deposited alumina thin films. — *Surface and Coatings Technology*, 162 (2003), 174—182.
- [45]. Sproul W.D. and all. Reactive direct current magnetron sputtering of aluminum oxide coatings. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1995, v. 13, №3, p. 1188—1191.
- [46]. Strumpfel J., Beister G., Schulze D., Kammer M. and Rehn St. Reactive Dual Magnetron Sputtering of Oxides for Large Area Production of Optical Multilayers. — 40th Annual Techn. Conf. Proc., (1997), Soc. of Vac. Coaters, p. 179—183.
- [47]. Wallendorf T., Marke S., May C., Strumpfel J. Optical investigations in a PEM controlled reactive magnetron sputter process for aluminium doped zinc oxide

- layers using metallic alloy targets. — *Surface and Coatings Technology*, 174—175 (2003), 222—228.
- [48]. Inoue S., Tominaga K., Howson R. P. and Kusaka K. Effects of nitrogen pressure and ion flux on the properties of direct current reactive magnetron sputtered Zr-N films. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13(6), 1995, 2808—2813.
- [49]. Baroch P. and all. Reactive magnetron sputtering of  $\text{TiO}_x$  films. — *Surface & Coatings Technology*, 193 (2005), 107—111.
- [50]. Depla D. and De Gryse R. Target voltage measurements during DC sputtering of silver in a nitrogen/argon plasma. — *Vacuum*, 69 (2003), 529—536.
- [51]. Depla D., Haemers J., De Gryse R. Discharge voltage measurements during reactive sputtering of oxides. — *Thin Solid Films*, 515 (2006), 468 — 471.
- [52]. Depla D., and all. Target voltage behaviour during DC sputtering of silicon in an argon/nitrogen mixture. — *Vacuum*, 66 (2002), 9—17.
- [53]. Depla D. and De Gryse R. Influence of oxygen addition on the target voltage during reactive sputtering of aluminium. — *Plasma Sources Sci. Technol.*, 10, 2001, 547—555.
- [54]. Lewis M.A., Gloker D.A. Measurements of secondary electron emission in reactive sputtering of aluminum and titanium nitrid. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1989, v. 7, №3, p. 1019—1024.
- [55]. Carter D. and all. Parameter optimization in pulsed DC reactive sputter deposition of aluminum oxide. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002), Soc. of Vac. Coaters, p. 570—577.
- [56]. Depla D., Haemers J. and De Gryse R. Target surface condition during reactive glow discharge sputtering of copper. — *Plasma Sources Sci. Technol.*, 11 (2002), 91—96.
- [57]. Laurikaitis M., Cyviene J. and Dudonis J. Deposition of Zr-ZrO<sub>x</sub> and Y<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films by reactive magnetron sputtering. — *Vacuum*, 78 (2005), 395—399.
- [58]. Hata T. and all. Studies on positive ion Behavior in reactive sputtering of yttria-stabilized zirconia (YSZ). — *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994), L455-L458.
- [59]. Cyviene J. and all. Synthesis of ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by combined arc and magnetron sputtering technique. — *Surface and Coatings Technology*, 180—181 (2004), 53—58.
- [60]. Heister U. and all. TwinMag II: Improving an advanced sputtering tool. — *Vacuum*, 59 (2000), 424—430.
- [61]. Frach P., Goedicke K., Gottfried C., Bartzsch H. A versatile coating tool for reactive in-line sputtering in different pulse modes. — *Surface and Coatings Technology*, 142—144 (2001), 628—634.
- [62]. Bartzsch H. and all. Ensuring long-term stability of process and film parameters during target lifetime in reactive magnetron sputtering. — *Surface and Coatings Technology*, 150 (2002), 88—94.

- [63]. Depla D. and De Gryse R. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation. — *Surface and Coatings Technology*, 183 (2003) 184—189.
- [64]. Affinito J., Parsons R. R. Mechanisms of voltage controlled, reactive, planar magnetron sputtering of Al in Ar/N<sub>2</sub> and Ar/O<sub>2</sub> atmospheres. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1984, v. 2, №3, p. 1275—1284.
- [65]. Guttler D., Abendroth B., Grotzschel R., Moller W., Depla D. Mechanisms of target poisoning during magnetron sputtering as investigated by real-time in situ analysis and collisional computer simulation. — *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 6134—6136.
- [66]. Pflug A. and all. Modeling of the Film Thickness Distribution Along Transport Direction in In-line Coaters for Reactive Sputtering. — 47th Annual Techn. Conf. Proc., (2004), Soc. of Vac. Coaters, p. 155—160.
- [67]. Pflug A. and all. Modeling of the Plasma Impedance in Reactive Magnetron Sputtering for Various Target Materials. — 48th Annual Techn. Conf. Proc., (2005), Soc. of Vac. Coaters, p. 298—301.
- [68]. Jones F. High-rate reactive sputter deposition of zirconium dioxide. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1988, v. 6, №6, p. 3088—3097.
- [69]. Sarakinos K., Alami J., Klever C., Wuttig M. Process stabilization and enhancement of deposition rate during reactive high power pulsed magnetron sputtering of zirconium oxide. — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), 5033—5035.
- [70]. Tominaga K. and Kikuma T. Energetic oxygen ions in the reactive sputtering of the Zr target in Ar+O<sub>2</sub> atmosphere. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19 (4) (2001), 1582—1585.
- [71]. Tominaga K., Ito D. and Miyamoto Y. Energetic negative ions in titanium oxide deposition by reactive sputtering in Ar/O<sub>2</sub>. — *Vacuum*, 80 (2006), 654—657.
- [72]. Mraz S. and Schneider J. M. Influence of the negative oxygen ions on the structure evolution of transition metal oxide thin films. — *J. Appl. Phys.*, 100 (2006), 023503-1-023503-6.
- [73]. Ngaruiya J. M., Kappertz O., Mohamed S. H. and Wuttig M. Structure formation upon reactive direct current magnetron sputtering of transition metal oxide films. — *Appl. Phys. Lett.*, 85 (5) (2004), 748—750.
- [74]. Kubart T., Trinh D. H., Liljeholm L., Hultman L., Högberg H., Nyberga T. and Berg S. Experiments and modeling of dual reactive magnetron sputtering using two reactive gases. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 26 (4), (2008), 565—570.
- [75]. Сейдман Л. А. Способы управления процессом реактивного магнетронного распыления с помощью вольтамперных характеристик разряда. — В кн. «Труды постоянно действующего научно-технического семинара «Электровакуумная техника и технология» / Под ред. А. В. Горина, М., 1999. 168 с.

- [76]. Hohnke D.K., Schmatz D.J. and Hurley M.D. Reactive sputter deposition: a quantitative analysis.— *Thin Solid Films*, 1984, v. 118, p. 301—310.
- [77]. Mientus R., Ellmer K. Reactive DC magnetron sputtering of elemental targets in Ar/N<sub>2</sub> mixtures: relation between the discharge characteristics and the heat of formation of the corresponding nitrides. — *Surface and Coatings Technology*, 116—119 (1999), 1093—1101.
- [78]. Hofmann S. Target and substrate surface reaction kinetics in magnetron sputtering of nitride coatings. — *Thin Solid Films*, 191 (1990), 335—348.
- [79]. Колесов Е. И., Сейдман Л. А. Способ получения пленок химического соединения. — Авт. свид. 1297504 с приоритетом от 21 июня 1985 г.
- [80]. Колесов Е. И., Сейдман Л. А. Способ плазменного реактивного нанесения пленок в вакууме. — Авт. свид. 1163656 с приоритетом от 1 сентября 1983 г.
- [81]. Сейдман Л. А. Получение пленок нитрида кремния реактивным распылением на постоянном токе. // *Электронная промышленность*. 1984. Вып. 4 (132). С. 15—20.
- [82]. Будянский М. Я., Сейдман Л. А. Получение сверхпроводящих пленок нитрида ниобия. // *Электронная промышленность*. 1992. Вып. 2. С. 21—24.
- [83]. Depla D. and all. Influence of the target composition on the discharge voltage during magnetron sputtering. — *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006), 848—854.
- [84]. Depla D., and all. Discharge voltage measurements during magnetron sputtering. — *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006), 4329—4338.
- [85]. Cremer R. and all. Sputter deposition of crystalline alumina coatings. — *Surface and Coatings Technology*, 163—164 (2003), 157—163.
- [86]. Bobzin K. and all. Relation of hardness and oxygen flow of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by reactive bipolar pulsed magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, v. 494, p. 255—262.
- [87]. Kelly P.J. and all. Reactive pulsed magnetron sputtering process for alumina films. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, v. 18, №6, p. 2890—2896.
- [88]. Vancoppenolle V. and all. Glow discharge mass spectrometry study of the deposition of TiO<sub>2</sub> thin film by direct current reactive magnetron sputtering of Ti target. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17 (6) 1999, p. 3317—3321.
- [89]. Yoshimura K., Miki T. and Tanemura S. TiO<sub>2</sub> electrochromic thin films reactive direct current magnetron sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 (5) 1997, p. 2673—2676.
- [90]. Воронов Б. М., Сейдман Л. А. Промышленное использование метода реактивного магнетронного нанесения. // *Электронная промышленность*. 1986. №4. С. 17—19.

- [91]. Astrand M., Selinder T.I., Fietzke F., Klostermann H.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated cemented carbide cutting tools. — *Surface & Coatings Technology*, 188—189 (2004), 186—192.
- [92]. Onifade A.A., Kelly P.J. The influence of deposition parameters on the structure and properties of magnetron-sputtered titania coatings. — *Thin Solid Films*, 494 (2006), 8—12.
- [93]. Strümpfel J., Melde C., Reinhold E. and Richter J. In-Situ Optical Measurements of Transmittance, and Reflectance by Ellipsometry on Glass, Strips and Webs in Large Area Coating Plants. — 42th Annual Techn. Conf. Proc., (1999), Soc. of Vac. Coaters, p. 280—285.
- [94]. Sproul W.D., Christie D.J., Carter D.C., Berg S. and Nyberg T. Control of the Reactive Sputtering Process Using Two Reactive Gases — 46th Annual Techn. Conf. Proc., (2003), Soc. of Vac. Coaters, p. 98—103.
- [95]. Sproul W.D., Christie D.J. and Carter D.C. A Multi-Zone, Multi-Gas Reactive Sputtering Control System. — 48th Annual Techn. Conf. Proc., (2005), Soc. of Vac. Coaters, p. 3—8.
- [96]. Steenbeck K. The abrasion of hot silicon targets by reactive sputtering in  $\text{Ar-O}_2$ . — *Thin Solid Films*, 123 (1985), 239—244.
- [97]. Chau R. Y. and all. Effect of target temperature on the reactive d.c.-sputtering of silicon and niobium oxides. — *Thin Solid Films*, 1996, v. 287, p. 57—64.
- [98]. Billard A. and all. Influence of the target temperature on a reactive sputtering process. — *Surface and Coatings Technology*, 116—119 (1999), 721—726.
- [99]. Mercs D., Perry F., Billard A. Hot target sputtering: A new way for high-rate deposition of stoichiometric ceramic films. — *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006), 2276—2281.

## **ГЛАВА 5**

# **ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ТРОЙНЫХ И БОЛЕЕ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Выше рассмотрены реактивные процессы получения пленок химических соединений, состоящих из атомов двух элементов: атомов материала мишени и атомов реактивного газа. Однако метод реактивного магнетронного распыления позволяет получать пленки более сложных химических соединений, состоящих из атомов трех и более элементов:

- атомов материалов двух (иногда более двух) различных мишеней и атомов одного реактивного газа,
- атомов материала одной мишени и атомов двух различных реактивных газов.

Количество элементов в пленке может быть еще больше, если мишени выполнены из сплава нескольких элементов. Однако реактивное распыление из одной мишени, состоящей из нескольких элементов, здесь рассматриваться не будет, так как особенности процесса распыления рассмотрены в работе [1] и практически не отличаются от обычного реактивного распыления, описанного выше. Далее мы рассмотрим возможности реактивного магнетронного распыления с участием не менее трех элементов, вступающих в химическую реакцию.

### **5.1. Одновременное реактивное магнетронное распыление различных мишеней**

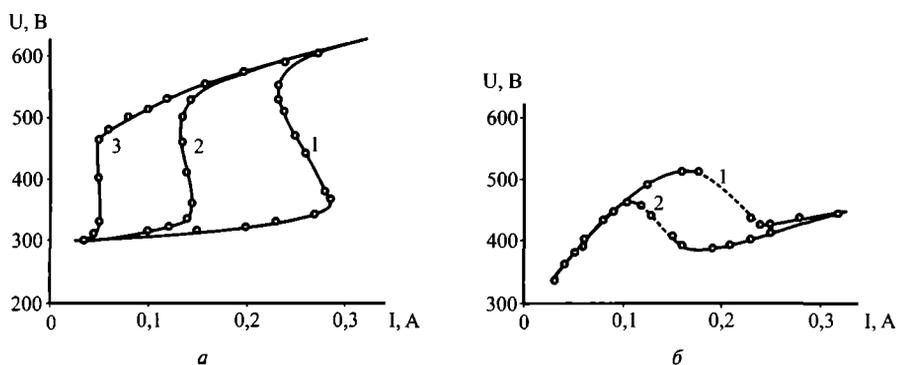
#### **5.1.1. Особенности процесса реактивного магнетронного сораспыления различных мишеней в среде с кислородом**

Одновременное распыление мишеней из различных материалов называется сораспылением, и соответственно, одновременное распыление различных мишеней в среде, содержащей реактивный газ, называется реактивным сораспылением [2]. Цель такого процесса — контролируемое нанесение хими-

ческого соединения реактивного газа и нескольких материалов, даже тех, сплавы которых невозможно или трудно получить какими-либо другими способами.

Сложность процесса реактивного сораспыления по сравнению с реактивным распылением из одного магнетрона заключается во взаимном влиянии режима работы одного магнетрона на режим другого. Это влияние осуществляется через изменение величины парциального давления реактивного газа в камере. Еще в 1982 году в работе [3] было показано, что при одновременной работе магнетронов с алюминиевой и титановой мишенями в смеси аргона и кислорода увеличение мощности у одного из них снижает парциальное давление кислорода в камере, что, в свою очередь, значительно меняет режим другого магнетрона. Это хорошо отражается на их ВАХ (рис. 5.1), на которых смещаются участки характеристик одного магнетрона, соответствующие промежуточной области режимов (там, где мишень частично покрыта слоем соединения), при изменении напряжения разряда второго магнетрона.

Моделирование реактивного процесса сораспыления и экспериментальное исследование сораспыления мишеней в среде с кислородом было проведено в работах [2, 4, 5]. Модели для реактивного процесса сораспыления основаны на тех же предположениях, что и модели для реактивного процесса распыления одной мишени (глава 8). В частности, моделирование реактивного процесса сораспыления и экспериментальное исследование сораспыления титановой и хромовой мишеней в среде с кислородом было проведено в работе [5]. Как и в работе [3], изменения режима работы одной мишени влияли на режимы работы другой. Тем не менее, как было показано, во время сораспыления при любых мощностях, подводимых к магнетронам, наблюдается только



**Рис. 5.1.** Изменения ВАХ одного магнетрона при изменении режимов работы второго [3]: *а* — магнетрона с кремниевой мишенью при работе магнетрона с титановой мишенью при напряжениях разряда: 0 В (кривая 1), 420 В (кривая 2), 600 В (кривая 3); *б* — магнетрона с титановой мишенью при работе магнетрона с кремниевой мишенью при напряжениях разряда: 0 В (кривая 3), 420 В (кривая 2)

одна петля гистерезиса на зависимостях характеристик разряда от потока реактивного газа. Величины подводимых к магнетронам мощностей определяют только границы петли гистерезиса (потоки реактивного разряда, при которых происходят лавинообразные переходы между крайними режимами разряда). Это говорит о том, что, несмотря на усложнение процесса сораспыления из-за взаимного влияния режимов разряда каждого магнетрона, можно применять способы контроля процесса, применяемые для реактивного распыления одной мишени.

При контроле парциального давления реактивного газа состав пленок, их коэффициенты преломления и другие свойства хорошо воспроизводятся и могут варьироваться в широких пределах. Например, в одной рабочей камере в обычном реактивном процессе получали пленки  $\text{SiO}_2$  с коэффициентом преломления 1,5 или пленки  $\text{TiO}_2$  с коэффициентом преломления 2,4. А в процессе реактивного сораспыления воспроизводимо получали пленки из смеси этих окислов с различным соотношением кремния и титана, коэффициент преломления которых лежал в диапазоне 1,5–2,4 [2].

Другой пример: покрытия на основе  $\text{ZrO}_2$ , стабилизацию высокотемпературной тетрагональной фазы в которых осуществляли с помощью введения примесей из окислов алюминия, получали в работе [6]. Нанесение вели одновременно из двух круглых планарных мишеней, циркониевой и алюминиевой, диаметром 125 мм, установленных в магнетронах, расположенных под углом  $45^\circ$  к оси подложки на расстоянии от нее 100 мм. Суммарная мощность разрядов в обоих магнетронах была постоянной (500 Вт). Мощность разряда постоянного тока каждого магнетрона меняли от 0 до 500 Вт, чтобы изменять состав пленки. Подложка находилась под плавающим потенциалом. В ходе процесса ее температура поднималась до  $300^\circ\text{C}$ . Парциальное давление кислорода поддерживали таким, чтобы поверхность мишени была частично покрыта окислом. Длительность процесса нанесения была 90 мин, за это время получали пленки толщиной 1–2 мкм.

Состав и структура пленок, состоящих из смеси окислов, в зависимости от мощности разряда магнетрона с циркониевой мишенью показаны на рис. 5.2. Видно, что весь диапазон составов окисных пленок может быть получен изменением мощности разрядов магнетронов.

Пленки чистого окисла циркония демонстрировали колончатую структуру моноклинной фазы [6]. Колонны были вертикальны и оканчивались наверху огранкой. Среди них имелись поры, образующиеся в результате самозатенения (см. главу 6). В начале роста пленки образовывались зародыши тетрагональной фазы. Они развивались без пор до толщины пленки примерно 100 нм, образуя зерна размером примерно 10 нм. Затем конкурирующий рост приводил к предпочтительному образованию текстурированной пленки с преобладанием моно-

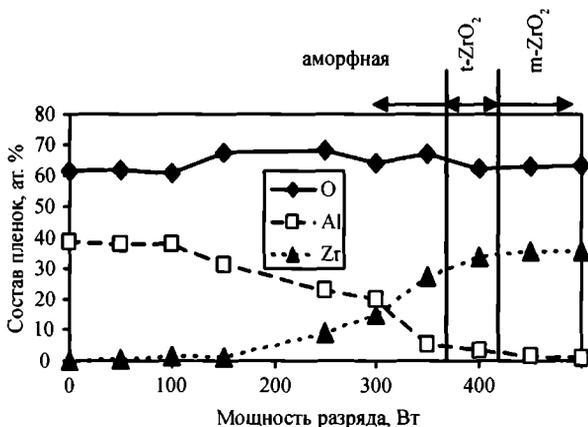


Рис. 5.2. Состав и структура пленок из смеси окислов в зависимости от мощности разряда магнетрона с циркониевой мишенью [6]

клинной фазы. Добавление алюминия в пленки приводило к прекращению роста моноклинной фазы и образованию аморфных пленок. Такое прекращение роста кристаллических пленок окисла циркония сопровождалось сегрегацией алюминия с соответствующим ограничением мобильности молекул окисла циркония и тенденцией окисла алюминия к росту аморфных пленок при используемых температурах подложки менее 300 °С.

В работе [7] использовали сораспыление циркониевой и кремниевой мишеней в смеси аргона и кислорода для получения тонкого слоя (1–2 нм) из смеси двух окислов  $ZrO_2$  и  $SiO_2$ . Эти слои применяли в качестве подзатворного диэлектрика полупроводникового прибора. Состав слоев регулировали, меняя мощность разряда в магнетроне с циркониевой мишенью и поддерживая мощность кремниевого магнетрона постоянной. Подзатворный окисел оптимального, с точки зрения минимального тока утечки, состава содержал 12% циркония. Полученные слои были аморфными. Их граница раздела с кремнием сохранялась при кратковременной термообработке до 900 °С.

Смеси различных окислов исследовали в работе [8]. Сораспыление проводили на постоянном токе из двух магнетронов с мишенями из кремния и алюминия диаметром 7,5 см. Соотношение двух металлов в покрытии меняли, изменяя соотношение мощностей у каждого магнетрона. Процесс проводили в смеси аргона и кислорода при давлении 0,11 Па. Состав газовой смеси контролировали по оптическому излучению из плазмы. Расстояние до подложки было 13 см. Скорость нанесения была 0,34–0,7 нм/с при мощности разряда 250–480 Вт. Для всех однослойных покрытий толщина была 900 нм. Результаты измерения оптических свойств покрытий, полученных нанесением смесей окислов, например,  $SiO_2$  и  $HfO_2$ , приведены на рис. 5.3, где для полученных пленок коэффициент преломления —  $n$  и коэффициент экстинкции —  $k$ .

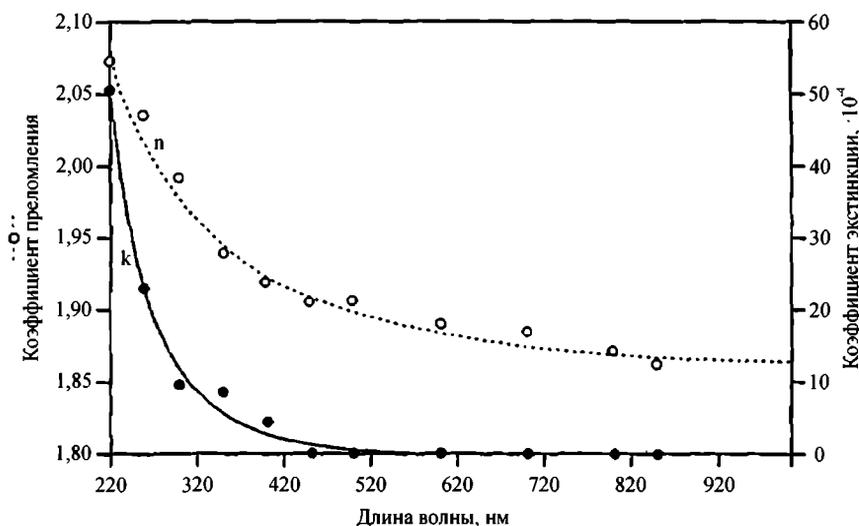


Рис. 5.3. Коэффициент преломления —  $n$  и коэффициент экстинкции —  $k$  полученных пленок  $Hf_xSi_{1-x}O_2$  [8]

В результате из чередующихся слоев окислов  $SiO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Ta_2O_5$  и  $Al_2O_3$  и слоев их смесей были созданы различные интерференционные многослойные покрытия (зеркала, узко- и широкополосные оптические фильтры) [8]. Полученные покрытия как однокомпонентные, так и многокомпонентные, имели высокую стойкость к окружающим условиям. Например, после 7 дней в камере влаги при  $65^\circ C$  и влажности 95% не было обнаружено отслаиваний, шелушения или растрескивания.

Покрытия из смеси окислов тантала и титана получали и исследовали в работе [9]. Для этого два магнетрона с круглыми мишенями (танталовой и титановой) диаметром 5 см были направлены на вращающуюся кремниевую подложку [9]. Питание магнетронов осуществляли импульсными ИП с частотой 20 кГц. Общее давление газов поддерживали 1,3 Па, а поток аргона 0,08 Вт. Танталовую мишень распыляли током 1,8 А. Добавку титана в пленку осуществляли изменением мощности титанового магнетрона от нуля до 2,7 А. При этом концентрация титана в пленке менялась в диапазоне от нуля до 10% прямо пропорционально току разряда. Поток кислорода меняли от нуля до 0,048 Вт. Содержание окисла титана, то есть величина  $x$  в формуле  $(Ta_2O_5)_{1-x}(TiO_2)_x$ , менялась в диапазоне от нуля до 0,455.

Результаты сораспыления двух мишеней показаны на рис. 5.4. При контроле процесса по потоку кислорода, как известно, наблюдается гистерезис. Видно, что гистерезис в этом случае имеет место при более высоких потоках кислорода, чем при распылении какой-либо одной мишени, поскольку при распылении двух мишеней поглощается больше кислорода. Переход от металлического распыления к распылению слоя окисла на мишени происходит

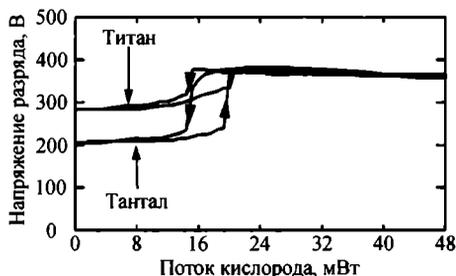


Рис. 5.4. Характеристики разряда сораспыления танталовой и титановой мишеней

при 19 мВт вместо 1 мВт, а обратный переход — при примерно 15 мВт вместо 3 мВт.

### 5.1.2. Покрyтия с повышенной твердостью на основе нитридов переходных металлов

Одним из важных направлений развития нанотехнологии и получения новых материалов является создание сверхтвердых нанокompозитных покрытий, выяснение закономерностей формирования их фазово-структурных состояний и природы их уникальных прочностных свойств. Прежде всего, это связано с новыми возможностями целенаправленного формирования комплекса физических свойств покрытий: твердости, а также тепло- и электропроводности, коэффициента трения, сопротивления коррозии и т. п. В данном разделе будет рассмотрено главным образом получение покрытий повышенной твердости. В настоящее время процесс осаждения из паров с ионным ассистированием, в частности, реактивное магнетронное распыление — доминирующий процесс в промышленном производстве сверхтвердых покрытий режущего инструмента [10].

Бинарные нитриды переходных металлов состава MN (типа TiN, ZrN, NbN, CrN) известны своими высокими твердостью и механической стойкостью. Поэтому они издавна используются в качестве покрытий для режущих и других применяемых при механической обработке инструментов. Улучшение свойств пленок бинарных нитридов может быть достигнуто добавлением третьего элемента X (типа Al, B, Cr, Si, Ge) для получения тройных соединений [11, 12]. Их свойства строго зависят от концентрации элемента X. Даже при малой концентрации дополнительного элемента (10—20%) радикально меняются химические связи, структура и морфология пленок. В такого типа пленках тройных нитридных систем (M-X-N) макроскопические свойства (твердость, термическая стабильность, электрическая проводимость и механические напряжения) зависят от микроструктурных свойств пленок (кристаллической структуры, морфологии поверхности, особенностей химических связей) [11, 12, 13].

### *Модели образования покрытий с повышенной твердостью*

В настоящее время предложены и активно обсуждаются две модели увеличения твердости покрытий на основе нитридов переходных металлов путем добавления в них небольших количеств другого металла [14]. Первая модель [10, 15–17] исходит из того, что твердость покрытия увеличивается из-за создания наноструктуры нитрида переходного металла: нанокристаллы (размером 4–10 нм) нитрида переходного металла находятся в аморфной оболочке нитрида другого металла. В таких покрытиях реализуется новый принцип термической стабилизации наносостояний путем термодинамически контролируемой сегрегации вторичных фаз, не растворимых в объеме кристаллических зерен [16, 18]. Один из самых известных примеров — нанокомпозиты на основе TiN, то есть покрытия типа Ti-X-N, где элемент X это, например, алюминий, кремний, бор или углерод. Они широко применяются для покрытия инструментов.

Созданием нанокристаллических состояний с размером зерна в несколько нанометров достигаются уникальные прочностные свойства, высокие вязкость разрушения, адгезия и т. п. [6]. Высокая твердость таких покрытий объясняется малым размером кристаллитов. Это связано с тем, что при размерах зерна  $d = 5–8$  нм невозможны генерация и распространение дислокаций, подавлено распространение трещин и скольжение границ зерен, а предел текучести имеет значения, близкие к теоретическому сопротивлению сдвига [15, 18, 19]. Все эти факторы улучшают механические свойства нанокомпозитного покрытия. Поэтому сейчас такие нанокомпозитные пленки интенсивно изучаются и разрабатываются новые методы их получения и применения [10, 20].

Вторая модель [14] исходит из того, что твердость покрытия увеличивается из-за эффекта растворения дополнительного металла в нитриде переходного металла. В этом случае атомы дополнительного металла встраиваются в кристаллическую решетку нитрида переходного металла и из-за различия в атомных радиусах создают в ней напряжения, препятствующие деформации [11, 14, 21]. Это увеличивает твердость и сопротивление сдвигу.

Образование одно- или многофазных пленок зависит от химической активности элементов M, X и N и от параметров процесса нанесения. Во всех пленках M-X-N выделение атомов X по границам зерен ограничивает рост кристаллов и способствует образованию новой фазы [11, 12]. Например, в случае добавления к TiN кремния образуются двухфазные пленки, содержащие нанокристаллиты  $TiN_x$ , окруженные аморфной фазой  $SiN_x$ . В противоположность пленкам с добавлением кремния пленки с добавлением германия содержат металлическую аморфную фазу  $TiGe_x$ , поскольку активность германия к титану выше, чем к азоту [11, 12].

В реальных покрытиях, полученных в процессах реактивного сораспыления, механизмы, соответствующие двум этим моделям, могут действовать

как последовательно, так и параллельно. На основе экспериментальных данных авторы [11, 12, 13] представили обобщенную модель образования пленок M-X-N на примере системы Nb-Si-N [11, 12]. В зависимости от концентрации кремния выделили три типичных области (рис. 5.5). В первой области (концентрация кремния от 0 до 4 ат.%) атомы кремния замещают атомы ниобия в решетке нитрида ниобия, так что растут однофазные пленки. Во второй области (концентрация кремния от 4 до 7 ат.%) предел растворимости уже превышен, поэтому некоторые атомы кремния выделяются на поверхности зерен в виде  $\text{SiN}_x$ . Доля покрытия поверхности зерен увеличивается до максимума при росте концентрации кремния. Дальнейшее увеличение концентрации кремния (область 3) приводит к появлению нанокompозитной структуры: зерна  $\text{NbN}:\text{Si}$  покрыты слоями  $\text{SiN}_x$ . Увеличение количества этой аморфной фазы в пленках сопровождается уменьшением размера зерен и сохранением постоянной толщины аморфного слоя.

Модель применима к пленкам Ti-Ge-N и Ti-Si-N. В этих пленках аморфные фазы  $\text{TiGe}_y$  и  $\text{SiN}_x$  образуются на поверхности кристаллов TiN даже при низких концентрациях кремния или германия. При этом область растворимости элемента X отсутствует, и различимы только две области: вторая и третья. Приведенная модель описывает образование тройных нитридов различного состава в виде пленок, полученных магнетронным сораспылением.

В работе [16] проведен обзор свойств покрытий с высокой твердостью и связь их свойств с их структурой и со способом получения. В ней, как и в работе [12], проанализирована основная концепция создания супертвердых покрытий, которая основана на термодинамическом разделении фаз, которое приводит к образованию стабильной наноструктуры. Чтобы достичь этого во время нанесения, необходимы достаточно высокие концентрация и ак-

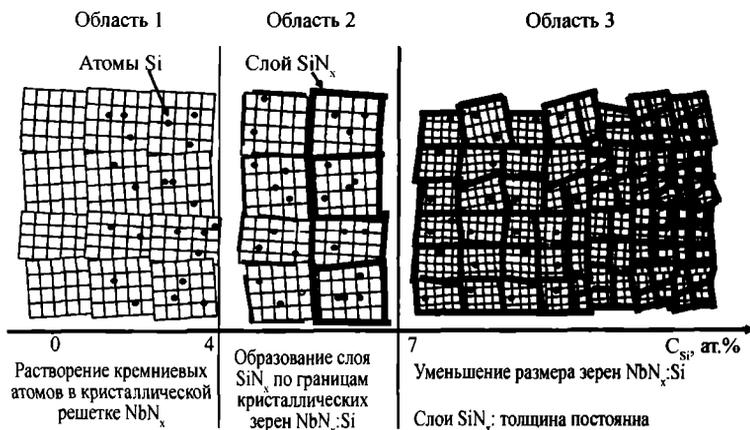


Рис. 5.5. Модель образования тройных систем типа M-X-N на примере системы Nb-Si-N [12]

тивность азота и высокие температуры подложки (500—800 °С). Азот должен создать высокие термодинамические движущие силы, а высокая температура подложки должна обеспечить контролируруемую диффузией сегрегацию фаз, чтобы процесс сегрегации успел пройти достаточно быстро во время нанесения. Максимальная твердость бывает достигнута, например, когда примерно монослой ковалентного нитрида, такого как  $\text{Si}_3\text{N}_4$  или BN, покрывает поверхность полярного твердого нанокристаллита из нитрида переходного металла. Такая концепция подтверждена, как это будет показано ниже, многими системами из различных материалов. Когда требования концепции [16] выполнены, покрытия демонстрируют блестящую термическую стабильность при отжиге в азоте при 1100—1200 °С и высокую сопротивляемость окислению на воздухе при более чем 800 °С. Требуемая температура подложки может быть значительно снижена, если использовать ионную бомбардировку растущей пленки.

#### *Получение пленок сложных нитридов реактивным магнетронным сораспылением*

В этом разделе рассмотрим, как пленки повышенной твердости, состоящие из тройных нитридов типа M-X-N (Ti-Si-N, Ti-Ge-N, Ti-Sn-N, Nb-Si-N, Zr-Si-N и Cr-Si-N и т. п.), получали реактивным магнетронным сораспылением мишеней чистых M и X элементов при концентрациях элемента X в пленке, не превышающих 20% [12].

Для регулируемого реактивного сораспыления обычно используются двоянные, чаще дуальные [10, 14, 15, 17, 22—28], в большинстве своем разбалансированные магнетроны с замкнутыми магнитными полями [15, 17, 22, 23, 25, 27, 29—31] с различными мишенями. Один из пары магнетронов содержал основной металл нитрида — один из переходных металлов, второй — металл, используемый в качестве примеси. Поскольку нитриды переходных металлов являются проводящими соединениями, то для их получения можно использовать отдельные ИП постоянного тока [15, 19, 29, 32, 33]. Так как второй магнетрон содержит мишень из металла, образующего диэлектрический нитрид, то для его питания целесообразно использовать импульсный СЧ ИП (глава 2) [15, 19, 27]. Иногда для питания магнетрона, содержащего мишень из металла, образующего диэлектрический нитрид, используют ВЧ ИП [33].

Удобнее всего для питания дуальных магнетронов использовать импульсные биполярные СЧ ИП [14, 22, 24, 25, 28]. В подавляющем большинстве случаев гибкий контроль соотношения концентраций двух металлов в пленке обеспечивали независимой регулировкой мощности, подводимой к каждому магнетрону. Это дает возможность одновременно распылять разные металлы и получать пленки сплавов контролируемого состава или химических соединений этих сплавов с реактивными газами [14, 15, 17, 19, 31, 34—38].

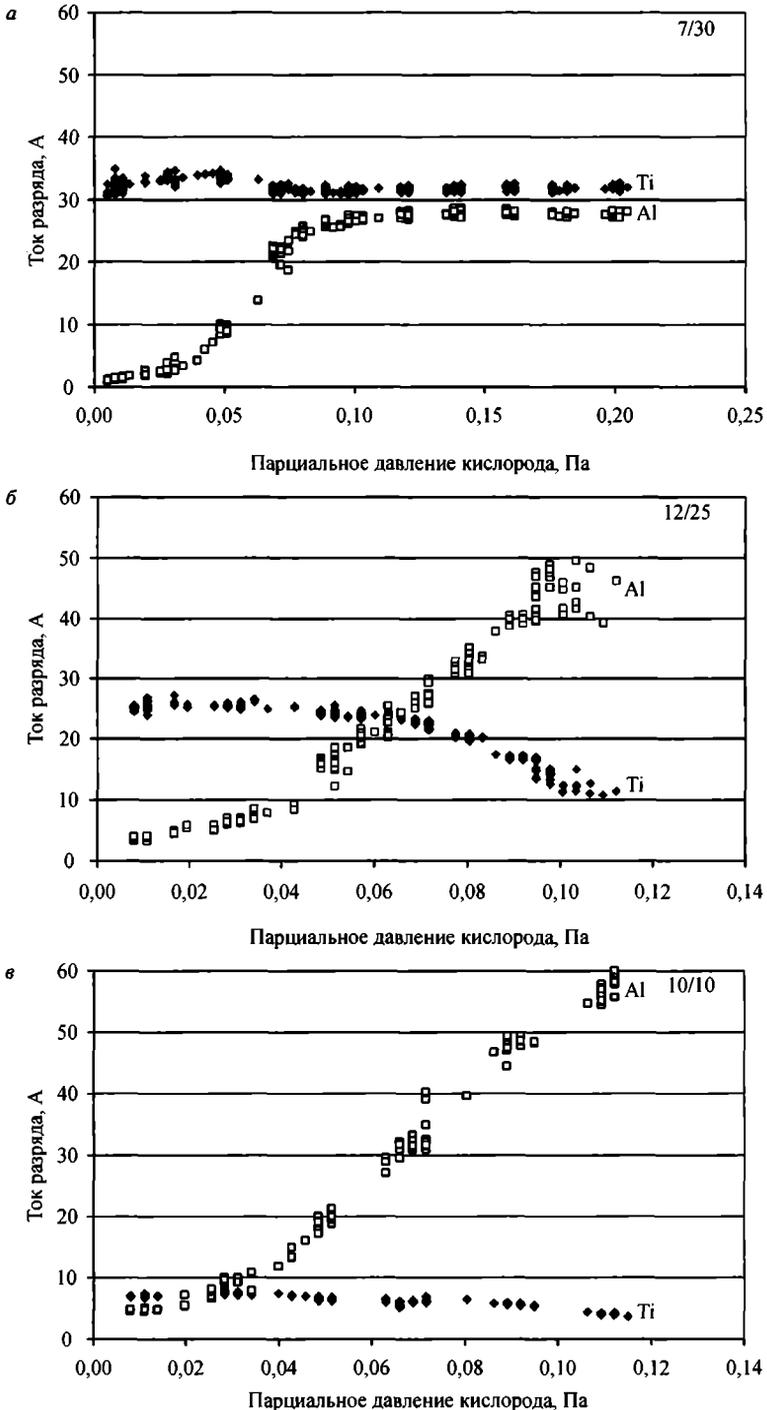
Соотношение металлов в пленке можно регулировать и менять длительность импульсов [24]. В работе [24] непрерывно изменяли состав покрытия  $Zr_{1-x}Al_xN$  в диапазоне от  $x = 0$  до  $x = 1$  в поисках состава более твердого по сравнению с покрытием  $ZrN$ . Этого достигали изменением длительности импульсов. Использовали три режима распыления с различной длиной импульсов, распыляющих алюминий, при постоянной длине импульсов, распыляющих цирконий, и постоянной паузе. Во время распыления алюминия ток в импульсе нарастал более круто, чем при распылении циркония. Поэтому при равной длительности импульсов амплитуда тока алюминиевого магнетрона была значительно выше, чем циркониевого. Меняя соотношение металлов в пленке, исследователи остальные условия процесса сохраняли неизменными.

Перед нанесением покрытия поверхности мишеней очищались распылением ионами аргона в течение нескольких минут. Как правило, и поверхность подложек очищалась ионным распылением. Часто перед нанесением покрытия наносили адгезионный слой металла переходной группы толщиной 100–500 нм [15, 17–19, 27, 29, 30].

Получение пленок сложных нитридов вели в смеси аргона и азота. Как и для всякого реактивного процесса, в данном случае обязателен контроль напуска реактивного газа по его парциальному давлению в разряде. Для этого в большинстве случаев использовали управление напуском азота по сигналу масспектрометра или оптического спектрометра.

Так как для получения тройных нитридов используются металлы, свойства которых резко различаются, то мишени из этих металлов по-разному реагируют на напуск азота в камеру. Например, увеличение парциального давления азота приводило к резкому увеличению тока на алюминиевую мишень и небольшому снижению тока у титановой мишени (рис. 5.6). Увеличение тока на алюминиевую мишень авторы объясняют увеличением коэффициента вторичной электронной эмиссии с 0,086 для чистого алюминия до 0,661 для алюминия, распыляемого азотом [39].

Парциальное давление азота обычно выбирали таким, чтобы гарантировать получение стехиометрического бинарного нитрида с соотношением  $N/M$  близким к единице, здесь  $M$  — количество атомов металла-основы. Химический состав нанесенных пленок показан на рис. 5.7. В случае  $Ti-X-N$  ( $X = Ge, Sn$ ) активность элемента  $X$  с азотом значительно ниже, чем активность титана с азотом. Из-за этого концентрация азота в пленках ниже, чем в пленках с примесью кремния  $M-Si-N$ . Кроме того, она быстро снижается при увеличении концентрации  $Ge$  или  $Sn$  (рис. 5.7). Это подтверждает то, что атомы этих примесей не соединяются с азотом, и что связи  $Ti-N$  частично заменяются связями  $Ti-X$  при росте концентрации  $Ge$  или  $Sn$ .



**Рис. 5.6.** Токи титановой и алюминиевой мишеней в зависимости от парциального давления азота для трех соотношений длительностей распыляющих импульсов: *a* — 7/30, *б* — 12/25 и *в* — 10/10 [40]

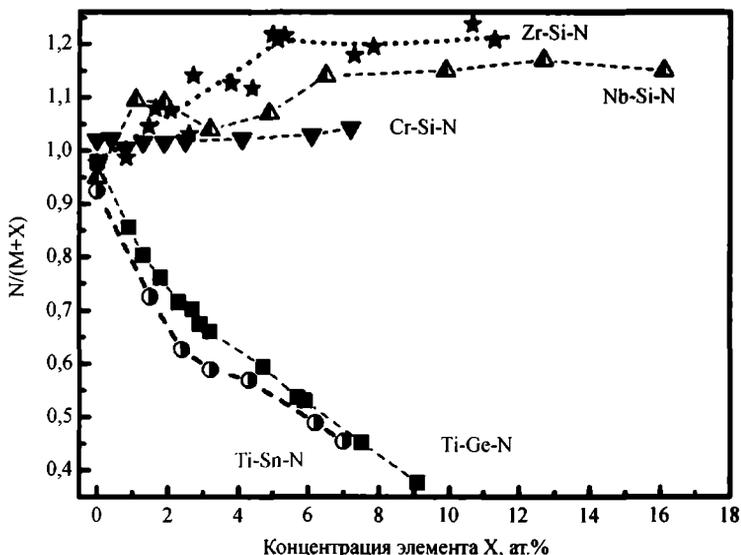


Рис. 5.7. Отношение  $N/(M+X)$  в зависимости от концентрации элемента X в пленках Ti-X-N: Ti-Sn-N, Ti-Ge-N, Cr-Si-N, Zr-Si-N и Nb-Si-N

В случае тройных систем с добавлением кремния M-Si-N, где (M = Ti, Nb, Zr, Cr), концентрация азота остается постоянной или слабо увеличивается с ростом концентрации кремния в пленке. Это объясняется более высокой активностью кремния по отношению к азоту.

#### *Сложные нитриды на основе переходных металлов*

Далее мы рассмотрим конкретные нанокompозитные покрытия с повышенной твердостью на основе нитридов переходных металлов, полученные реактивным магнетронным сораспылением двух и более мишеней. Кроме высокой твердости дополнительным требованием к таким покрытиям является высокая стойкость к окислению, так как температура режущей кромки инструмента может достигать 800 °С. При этой температуре образуется мягкий окисел переходного металла с плохой адгезией, причем этот процесс доминирует над износом, вызываемым трением [10].

Получению пленок состава  $Ti_{1-x}Al_xN$ , используемых для покрытия режущего инструмента, посвящены работы [40, 41]. Это соединение интересно своими высокими твердостью и износостойкостью, а также повышенной стойкостью к окислению. Температура его окисления 800 °С, что значительно выше, чем у исходного износостойкого соединения TiN — 500–550 °С. Препятствием, встретившимся при получении тройного соединения с помощью сплавной мишени, оказалось практическая невозможность изготовления мишеней титана с большим содержанием алюминия (при  $x \geq 0,7$ ) [40]. Решает эту проблему реактивное сораспыление, в котором использовали дуальные магнетроны с разными мишенями: титановой и алюминиевой.

Во время экспериментов меняли парциальное давление азота и длительность распыляющих импульсов на каждой мишени [40]. Три основных соотношения длительностей импульсов были подробно исследованы: 7/30 (период импульсов 47 мкс), 12/25 (период 47 мкс) и 10/10 (период 30 мкс). Пауза между распыляющими импульсами во всех экспериментах сохранялась 5 мкс. Увеличение парциального давления азота приводило к резкому увеличению тока на алюминиевую мишень и небольшому снижению тока у титановой мишени (рис. 5.6). Были получены покрытия с 50% содержанием азота. Состав полученных пленок варьировался между  $Ti_{0,84}Al_{0,16}N$  и  $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$ .

Введение алюминия в покрытия нитрида титана существенно влияло на свойства покрытия. Покрытия с низким содержанием алюминия имели колончатую структуру. С ростом содержания алюминия твердость покрытий достигала 31,6 ГПа, а модуль упругости понижался. Затем при слишком высоком содержании алюминия (атомная доля более 0,58) покрытия приобретали аморфную структуру с пониженными твердостью и модулем упругости.

В работе [41] для получения покрытий  $TiAlN$  с повышенной твердостью на рабочих поверхностях сверл использовали четыре разбалансированных магнетрона. Магнетроны были расположены вокруг барабана, на котором устанавливались сверла. Полярности магнитных систем магнетронов чередовались и таким образом образовывали общую замкнутую магнитную ловушку. Мишени титана и алюминия диаметром 0,15 м с прямым охлаждением проточной водой располагались попарно на противоположных магнетронах. Каждый магнетрон был подключен к собственному импульсному биполярному ИП. Частота импульсов была 100 кГц, их длительность 2986 нс, величина реверсного импульса была +37 В, коэффициент нагрузки 30%. Все эксперименты проводились при удельных мощностях 22 и 12 кВт/м<sup>2</sup> соответственно на титановой и алюминиевой мишенях. Поток азота был фиксирован на уровне 14,4 мВт. Толщина наносимых покрытий была приблизительно 4 мкм.

Барабан со сверлами обеспечивал их планетарное движение для получения покрытия равномерной толщины на режущих кромках сложной формы. Расстояние от мишеней до изделий было примерно 7,6 см. Вокруг барабана были размещены нагреватели изделий, поднимающих их температуру до 350 °С. От специального ИП постоянного тока на барабан осуществляли подачу электрического смещения в диапазоне от –30 до –150 В. Величина напряжения смещения существенно влияла на твердость пленок. Она быстро росла при увеличении напряжения смещения до –75 В, а затем рост замедлялся. Объясняется это сопутствующим пропорциональным ростом ионного тока на подложку. Ионная бомбардировка во время роста пленки подавляла образование больших зерен с порами между ними, так как стимулировала процессы повторного за-

рождения зерен. Для дальнейших экспериментов использовали напряжение смещения  $-75$  В.

Полученные покрытия состояли из одной фазы  $\text{TiAlN}$  с кубической кристаллической структурой типа поваренной соли. Состав покрытия в атомных процентах был такой: титана 30,07, алюминия 25,64, азота 42,85, аргона 0,64 и кислорода 0,8. Средняя твердость покрытия была довольно высока 37 ГПа. Кроме того, они имели повышенную стойкость к коррозии и механическому износу, что значительно увеличивало срок службы сверл.

В работе [42] проводилась оценка перспектив магнетронного распыления для получения нанокompозитных пленок тройной системы  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ . Метод реактивного сораспыления мишеней из различных материалов в дуальных магнетронах позволил получать полный диапазон составов указанной системы, но исследования были сосредоточены на составах в диапазоне  $x = 0,5-0,7$ , где происходит переход от кубической монофазной системы  $(\text{Ti,Al})\text{N}$  к двухфазной нанокompозитной системе, состоящей из кубической  $(\text{Ti,Al})\text{N}$  и гексагональной  $\text{AlN}$  фаз. В наноструктурном покрытии  $\text{nc-TiAlN/nc-AlN}$  была достигнута твердость в диапазоне 30–34 ГПа при небольшом избытке алюминия. Ее удалось увеличить до 38 ГПа при приложении оптимального напряжения смещения  $-80$  В. Эти пленки состояли из кубической фазы  $(\text{Ti,Al})\text{N}$  с размером зерен 15 нм с небольшим количеством гексагональной фазы  $\text{AlN}$ .

Аналогичная задача получения нанокompозитных покрытий с высокой твердостью ( $\geq 40$  ГПа) на основе нитрида титана решалась в работе [15] путем добавления к нему кремния:  $\text{TiN-Si}_3\text{N}_4$ . Во время синтеза покрытия для улучшения его свойств на подложку подавали постоянное смещение  $-100$  В. Толщина получаемых покрытий была примерно 1,5 мкм. Во всех экспериментах мощность на титановой мишени поддерживали постоянной, а на кремниевой мишени мощность варьировали, чтобы изменять концентрацию кремния в получаемом покрытии. Результаты по размерам кристаллитов нанокompозитного покрытия при различных концентрациях кремния праведны на рис. 5.8, а изменение твердости покрытия — на рис. 5.9. Рентгеновский анализ показал, что размер кристаллитов нанокompозитного покрытия  $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$  уменьшается с 7,3 нм при содержании кремния 9% до 3,2 нм при 27% (рис. 5.8). Это значительно меньшие кристаллиты, чем при нанесении покрытия  $\text{TiN}$  в тех же условиях (12 нм). Уменьшение размеров кристаллитов сопровождалось образованием стабильной наноструктуры, состоящей из нанокристаллитов  $\text{TiN}$ , погруженных в аморфную стехиометрическую фазу  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Сами по себе покрытия из нитридов  $\text{TiN}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , полученные в одинаковых условиях, имеют твердость 28 и 26 ГПа соответственно. Нанокompозитное же покрытие с содержанием кремния примерно 12% имело более высокую твердость, достигающую максимума 52 ГПа. При дальнейшем увеличении содер-

жания кремния, даже при малом размере кристаллитов, твердость значительно уменьшается до 32 ГПа. Это снижение твердости связано с увеличением содержания аморфной фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в покрытии. Таким образом, было показано [15], что существует оптимум концентрации аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  для достижения наивысшей твердости нанокompозитного покрытия. На рис. 5.9 также показаны изменения модуля упругости в зависимости от концентрации кремния. Интересно, что нанокompозитные покрытия демонстрируют одновременно высокие твердость и модуль упругости.

Результаты работы [15] совпадают с результатами работы [17], в которой было установлено, что когда концентрация кремния увеличивалась до 8,6 ат.%, достигался максимум твердости 47,1 ГПа. Такие покрытия Ti-Si-N состояли из нанокристаллов TiN, окруженных аморфной фазой  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Это покрытие показало блестящую стойкость к окислению из-за защитного действия аморфной фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Стремясь увеличить твердость покрытия на основе нитрида титана, как уже было описано, использовали примесь алюминия [40] или кремния [15]. Пытаясь объединить полезные свойства тройных систем Ti-Al-N и Ti-Si-N, в работе [43] получали и исследовали покрытия из четырех элементов Ti-Al-Si-N. Такие покрытия получали одновременным распылением из трех магнетронов с мишенями из титана, алюминия и кремния на одну подложку. Соотношение металлов в покрытии регулировали, меняя соотношение мощностей на каждом магне-

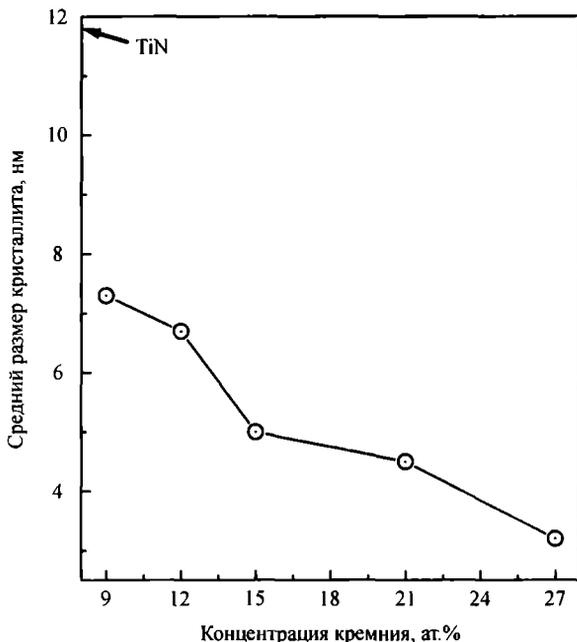
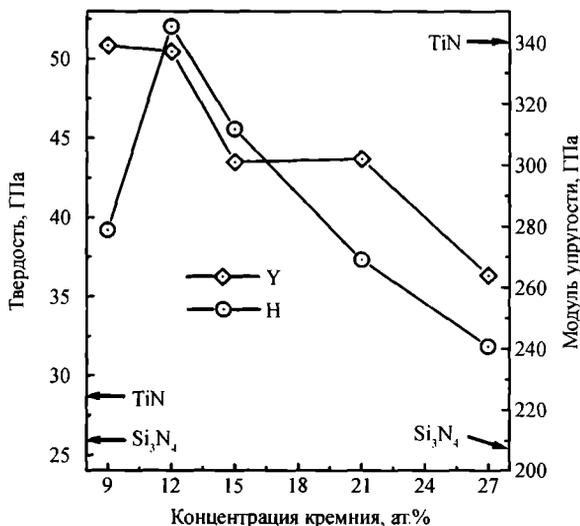


Рис. 5.8. Изменения среднего размера кристаллитов нанокompозитного покрытия TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с ростом концентрации кремния [15]



**Рис. 5.9.** Изменения твердости — H и модуля упругости — Y нанокompозитного покрытия  $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  в зависимости от концентрации кремния [15]

троне. Максимальная твердость 34 ГПа была получена у покрытия следующего состава  $\text{Ti}_{0,77}\text{Al}_{0,06}\text{Si}_{0,17}\text{N}_x$ . Размер нанокристаллитов в таком покрытии был примерно 25 нм. Нанокompозитная структура покрытия  $\text{Ti-Al-Si-N}$  состояла из нанокристаллитов  $\text{Ti-Al-N}$  и  $\text{Ti-Si-N}$  в матрице аморфной фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Кроме того, в работах [44, 45] покрытия  $\text{TiAlN}$  получали распылением в смеси аргона и азота мишеней из сплава  $\text{Ti:Al} = 50:50$ , а покрытия  $\text{Ti-Al-Si-N}$  получали сораспылением в дуальных магнетронах мишеней из кремния и сплава  $\text{Ti:Al} = 50:50$ .

Следующим элементом, который добавляли в однослойные покрытия к  $\text{TiN}$ , был бор. Пленки состава  $\text{TiB}_x\text{N}_y$  с различным содержанием бора были получены [23] реактивным сораспылением в смеси аргона и азота из четырех разбалансированных магнетронов. Два магнетрона содержали титановые мишени, они работали при токе 4 А. Другие два магнетрона содержали мишени из  $\text{TiB}_2$ , они работали при токах, устанавливаемых в диапазоне от нуля до 4 А для варьирования содержания бора в пленках. Необходимое парциальное давление азота поддерживали с помощью оптического спектрометра. Магнетроны окружали вращающиеся со скоростью 15 об/мин подложки. Такая скорость вращения гарантировала гомогенность структуры и отсутствие слоистости получаемых пленок.

Структура и предпочтительная ориентация полученных пленок строго зависели от их состава. Когда концентрация бора была менее 12 ат.%, пленки обычно состояли из высокоориентированной (111) фазы  $\text{TiN}$  с малым количеством  $\text{TiB}$ . Когда же концентрация бора в пленках была более 12 ат.%,  $\text{TiB}$  превращалась в  $\text{TiB}_2$ , и одновременно предпочтительная ориентация нанокристаллитов резко менялась с (111) на (200), что сопровождалось уменьшением размера

нанокolonн. С изменением предпочтительной ориентации и фазового состава пленок  $\text{TiB}_x\text{N}_y$  при введении бора в нитрид титана происходило улучшение их механических свойств. Введение бора сначала увеличивает твердость пленок до 48 ГПа при концентрации бора примерно 9%. Механические напряжения в таких пленках были малы. При дальнейшем увеличении концентрации бора твердость уменьшалась, и росли механические напряжения, что связано с увеличением содержания матричной аморфной фазы BN.

Исследовали покрытия с одновременным добавлением и бора, и кремния [18]. Было выяснено, что наивысшая твердость исследованных покрытий Ti-Si-B-N примерно 45 ГПа обнаруживается при размерах кристаллитов нитрида титана  $d_t = 20\text{--}25$  нм и наличии аморфных фаз на границах зерен толщиной, согласно оценкам авторов, 5—8 нм.

Следующим элементом, который ввели в покрытие на основе нитрида титана, стал углерод. Покрытия  $\text{Ti-C}_x\text{-N}_y$  имеют прекрасную твердость и абразивную стойкость по сравнению с обычным покрытием TiN и лучшую химическую стабильность, чем TiC. В статье [29] покрытия  $\text{Ti-C}_x\text{-N}_y$  с различным содержанием углерода были получены при использовании двух магнетронов с мишенями из углерода и двух — с мишенями из титана. Поток азота контролировали по сигналу оптической эмиссии от частиц титана. Его поддерживали таким, чтобы сигнал оптической эмиссии от частиц титана был на уровне 50% от уровня при неактивном распылении при том же токе. Ток разряда титановых мишеней был зафиксирован на уровне 6 А. А содержание углерода в покрытии меняли, регулируя величину тока на мишенях из углерода. Наблюдалась приблизительно прямая пропорциональная зависимость содержания углерода от тока разряда вплоть до тока 5,5 А. При росте содержания углерода от нуля до 58% размер кристаллитов уменьшался с 32 до 7 нм (атомный состав покрытия:  $\text{TiC}_{2,35}\text{N}_{0,68}$ ).

На рис. 5.10, а и б показаны микротвердость и модуль упругости в зависимости от содержания углерода в покрытии  $\text{Ti-C}_x\text{-N}_y$ . Наименьшая микротвердость 26 ГПа была отмечена у покрытия  $\text{TiN}_{0,87}$ , не содержащего углерода. С увеличением содержания углерода до 12,5% микротвердость достигала максимума 47 ГПа. Схожее поведение демонстрировал модуль упругости (рис. 5.10, б). При содержании углерода менее 12,5% его величина была 310 ГПа, почти такой же, как у  $\text{TiN}_{0,87}$ . При увеличении содержания углерода более 12,5% микротвердость и модуль упругости пленок снижались. В результате исследований авторов [29] было установлено, что атомное отношение (C+N)/Ti играет важнейшую роль в фазовой конфигурации, наноструктуре и механических свойствах покрытия. Когда оно меньше единицы, покрытие состоит из твердого раствора углерода в решетке нитрида титана. После пересыщения раствора углерода образуется нанокomпозитное покрытие с аморфной матрицей, состоящей из C и  $\text{CN}_x$ . Пересыщение углеродом уменьшает микротвердость покрытия. Таким образом,

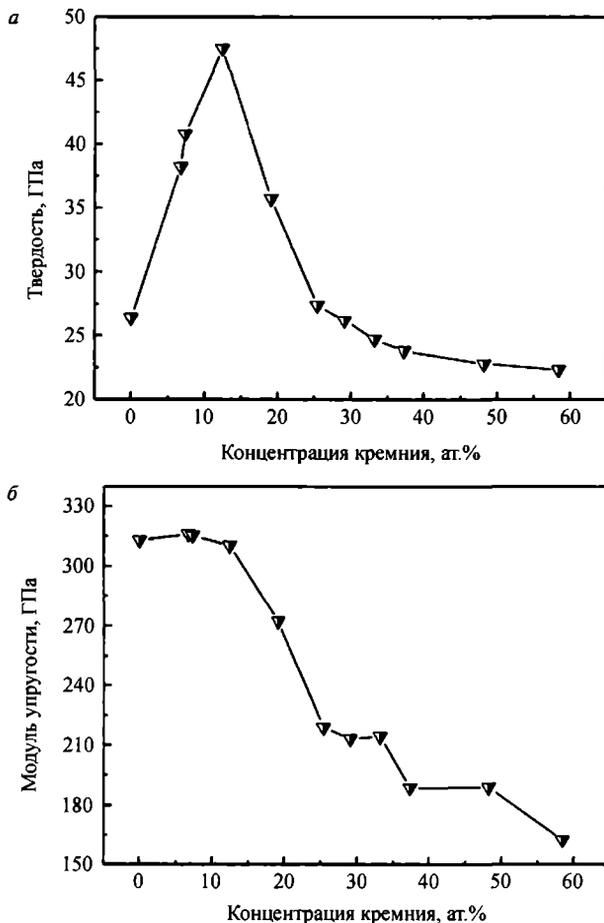


Рис. 5.10. Зависимость микротвердости и модуля упругости в зависимости от содержания углерода в покрытии Ti-Cx-Ny [29]

включение углерода в покрытие значительно уменьшает размер кристаллитов и увеличивает микротвердость покрытия, если его концентрация на превышает оптимальную.

Итак, мы рассмотрели покрытия на основе TiN с добавкой одного или более элементов. Но не только нитрид титана был использован в качестве основы покрытий с повышенной твердостью. Кроме него многие исследователи получали и исследовали сверхтвердые покрытия, в которых титан был заменен другими переходными металлами, элементами той же группы таблицы Менделеева. Например, по сравнению с покрытиями из TiN покрытия ZrN имеют такую же структуру типа NaCl, близкую твердость (20–23 ГПа) и такие же промышленные применения. Поэтому их механические свойства могут быть улучшены теми же способами, как для покрытий TiN, то есть добавлением в покрытие третьего элемента, например, алюминия, кремния и др.

Систему Zr-Al-N исследовали в работе [24]. Во время нанесения покрытия к подложкам подвели постоянное напряжение смещения  $-50$  В. Соотношение металлов в пленке регулировали, меняя длительность распыляющих импульсов. Все пленки были почти стехиометрические с отношением  $N:Me = 0,9 - 1$ . Существенного влияния величины доли азота в пленках на их твердость не отмечено. Для большинства пленок твердость лежала в диапазоне  $20-24$  ГПа, так же как для чистых нитридов циркония или алюминия. Заметное увеличение твердости до  $30$  ГПа получено только для пленок с малой долей алюминия от  $3$  до  $5\%$ . Размер зерен не превышал  $10$  нм. По мнению авторов, алюминий здесь действует как примесь, препятствующая росту кристаллитов ZrN и стимулирующая их повторное зарождение.

Механические свойства покрытия ZrN могут быть улучшены также добавлением в покрытие кремния [46]. Режим разряда магнетрона с циркониевой мишенью поддерживали постоянным:  $420$  В и  $0,2$  А. Соотношение между Zr и Si в покрытии меняли, варьируя мощность, подводимую к магнетрону с кремниевой мишенью (табл. 5.1). С ростом содержания кремния в покрытии содержание циркония уменьшалось. В то же время содержание азота практически не менялось и было около  $50$  ат.%. Подложкодержатель вращался со скоростью  $30$  об/мин. Время нанесения всех образцов было  $4$  часа. Толщина полученных покрытий была примерно  $3$  мкм.

Как видим на рис. 5.11, твердость и модуль упругости покрытий Zr-Si-N при малой добавке кремния не меняются. При дальнейшем увеличении содержания кремния они достигают максимума соответственно  $29,8$  и  $352$  ГПа при  $6,2$  ат.%. Затем твердость и модуль упругости покрытий снижается. Покрытия содержали колончатые кристаллы ZrN, погруженные в аморфную фазу  $Si_3N_4$ .

Далее систему Zr-Si-N исследовали в работах [36, 38]. Основной целью исследования было определение зависимости свойств пленок от температуры подложки. Пленки толщиной около  $1$  мкм получали в четырех сериях экспериментов, в которых температура подложек была  $300, 510, 710$  и  $910$  К. Для различных температур подложки требовались различные давления азота (его concentra-

**Таблица 5.1.** Состав покрытий Zr-Si-N в зависимости от мощности распыления кремния. Мощность распыления циркония была фиксирована на уровне  $84$  Вт [46]

	Номер эксперимента						
	1	2	3	4	5	6	7
Мощность распыления кремния, Вт	0	50	80	100	120	150	200
Кремний, ат.%	0	2,3	4,7	6,2	8,7	11,4	16,6
Цирконий, ат.%	45,3	43,7	40,6	38,1	37,1	34,8	36,5
Азот, ат.%	54,7	54,0	54,7	55,7	54,2	53,8	46,9

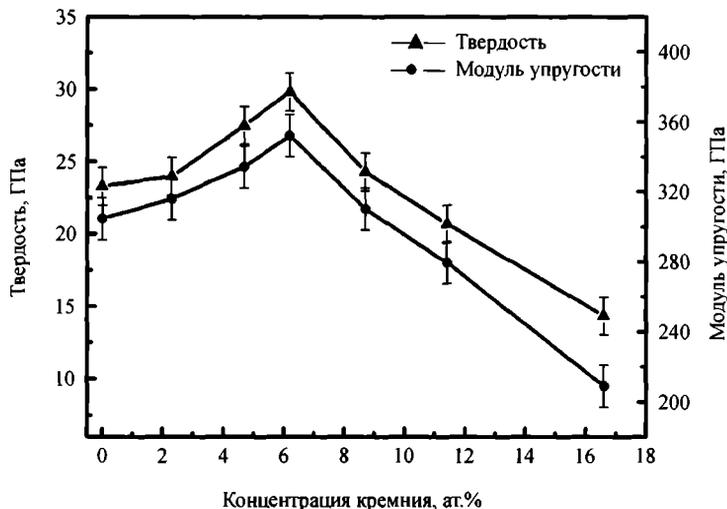


Рис. 5.11. Твердость и модуль упругости покрытий Zr-Si-N в зависимости от содержания кремния [46]

ции в смеси с аргоном), чтобы получить стехиометрический нитрид циркония, соответственно 5%, 12,5%, 37,5% и 65% (рис. 5.12). Из-за этого, как видно на рис. 5.12, при росте температуры подложки скорость нанесения пленки снижалась в 4,5 раза. Снижение скорости нанесения пленки авторы объясняют снижением скорости распыления мишени, поверхность которой в большей степени покрыта нитридом. Этому также способствует меньшая эффективность ионов азота по сравнению с ионами аргона при распылении мишени.

Толщина слоя  $\text{SiN}_x$ , окружающего нанокристаллы  $\text{ZrN}$ , увеличивалась с ростом температуры от 0,2 до 1,8 монослоя, то есть в 9 раз (рис. 2). Это означает,

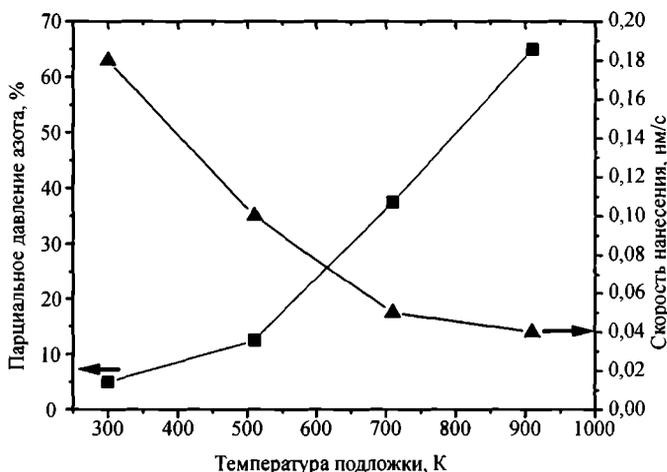


Рис. 5.12. Парциальное давление азота и скорость роста пленки в зависимости от температуры подложки [36]

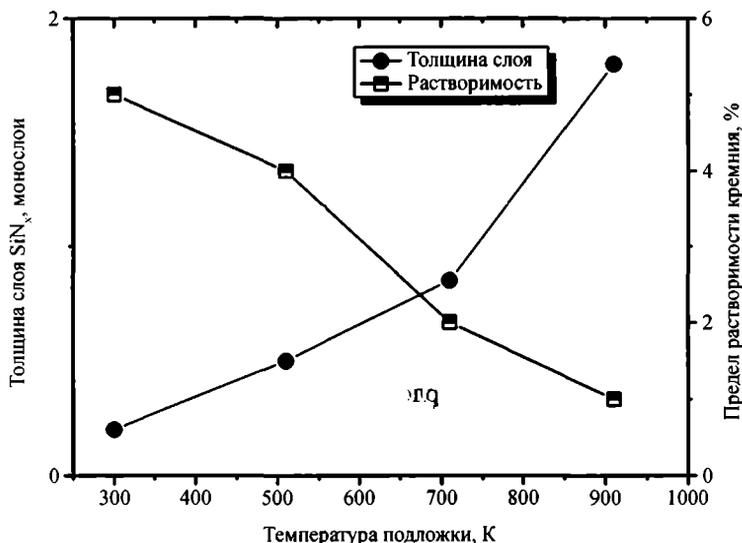


Рис. 5.13. Толщина слоя SiN<sub>x</sub>, окружающего нанокристаллы ZrN, и предел растворимости кремния в зависимости от температуры подложки [36]

что толщину аморфного слоя SiN<sub>x</sub> можно контролировать, меняя температуру подложки. Одновременно предел растворимости кремния уменьшался в 5 раз при росте температуры подложки (рис. 5.13). Полученные пленки состояли из большого количества колонн, вытянутых примерно в направлении роста пленки. Эти монокристаллические колонны достигали более 100 нм в длину и около 3–10 нм в ширину у пленок, нанесенных при 910 К и содержащих 5,7% кремния. Интересно отметить, что максимальная твердость 32 ГПа была достигнута во всех трех сериях экспериментов с температурами подложек 510, 710 и 910 К. Размер кристаллитов во всех трех сериях был примерно 14 нм, однако форма их была различна. С ростом температуры нанесения отношение длина/ширина кристаллов значительно увеличивалась.

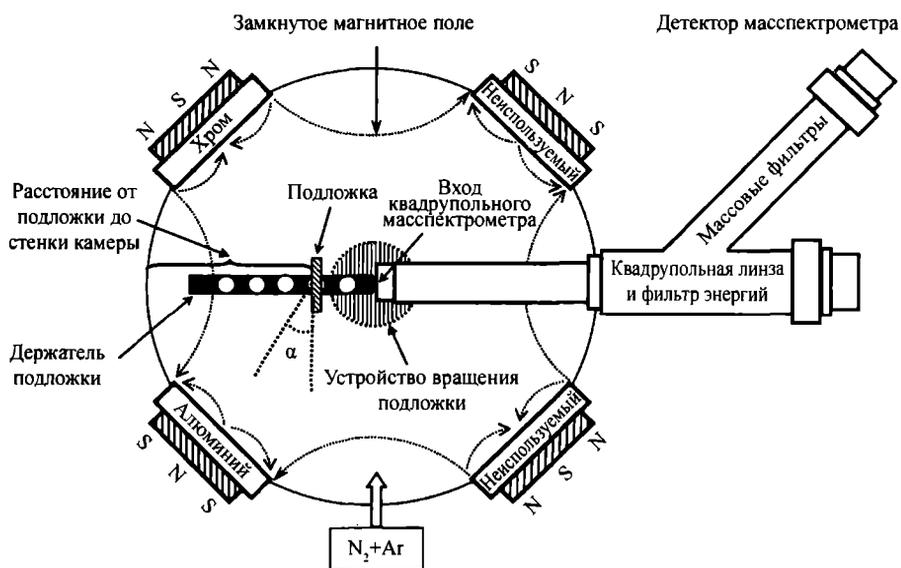
Система Hf-Al-N, где основным металлом был гафний, исследовалась в работе [26]. Эта система представляла интерес по двум причинам: 1) HfN — наиболее тугоплавкий нитрид с наибольшим модулем упругости и 2) кубическая структура HfN и гексагональная у AlN не смешиваются в равновесном состоянии, что представляет интерес для образования наноструктуры. Реактивное сораспыление вели из двух магнетронов. Около подложки располагалась катушка, создававшая магнитное поле 80 Гс. Это поле концентрировало плазму у подложки, значительно усиливая ее бомбардировку ионами. Во время процесса нанесения температура подложки из окиси магния была 600 °С. Ее плавающий потенциал смещения составлял –30 В.

Все покрытия Hf<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N с x в диапазоне от 0 до 0,5 были практически стехиометрическими с отношением N/(Hf+Al) = 1,05. Полученные покрытия Hf<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N

состояли из метастабильной кубической фазы типа NaCl, несмотря на большое рассогласование (9%) между решетками HfN и AlN. При более высоких концентрациях алюминия в покрытиях (более 0,5) появлялись зерна второй фазы, обогащенной AlN. Стехиометрический HfN имеет твердость 25,2 ГПа. Значительное увеличение твердости до 32,4 ГПа получено для пленок с долей алюминия  $x = 0,3$ .

Покрытия из нитрида хрома известны своим низким коэффициентом трения и высоким сопротивлением к коррозии [31, 47], Однако они обладают низкой твердостью, ограничивающей их применение в машиностроении. Твердость покрытия из нитрида хрома составляет всего 18 ГПа, что ниже, чем у нитрида титана 21 ГПа [21]. Повышали твердость таких покрытий, добавляя в них различные элементы [21, 22, 25, 28, 31, 32, 47], получая тройные покрытия на основе нитрида хрома. В этих работах авторы исследовали процесс реактивного сораспыления двух мишеней из хрома и дополнительного металла Me с целью получить тройную систему Cr-Me-N.

В работах [22, 25, 28] покрытия получали в установке, в которой были установлены четыре разбалансированных магнетрона, образующих замкнутое магнитное поле. Использовали два соседних магнетрона, в которые были установлены мишени хрома и алюминия (рис. 5.14). Подложка была установлена на пути биссектрисы угла между перпендикулярами к поверхностям мишеней хрома и алюминия (рис. 5.14). Расстояние от подложки до мишеней определялось



**Рис. 5.14.** Схема магнетронной распылительной системы с замкнутыми магнитными полями [25]. Показаны различные расстояния между подложкой и стенками камеры, а также положение квадрупольного масспектрометра

в данной работе через расстояние от подложки до стенок камеры. Расстояние от подложки до стенок могли регулировать от 127 до 229 мм. Питание магнетронов осуществлялось отдельными импульсными биполярными ИП с частотами 20—350 кГц [28]. Амплитуда положительных импульсов была равна 10% амплитуды отрицательных. Мощность разряда поддерживали 200 Вт на магнетроне с хромовой мишенью и 800 Вт на магнетроне с алюминиевой. Рабочее давление и соотношение потоков аргона и азота регулировались с помощью компьютера, ориентируясь по сигналу от емкостного датчика MKS Varatron [22] или по сигналу квадрупольного массспектрометра [25, 28]. Соотношение потоков аргона и азота поддерживали 75:25. Напряжение смещения на подложке было  $-50$  В [25, 28].

Исследовалось влияние величины потока ионов на подложку и их энергии на структуру пленок Cr-Al-N. Также исследовалось влияние изменения расстояния от подложки до стенок камеры и угла падения распыленных атомов на подложку на величину потока ионов на подложку и их энергии [22, 25, 28]. Кроме того, свойства пленок, нанесенных на неподвижную подложку, сравнивали со свойствами пленок, нанесенных на подложки, установленные на планетарную систему, вращающуюся в центре камеры [25, 28]. Расстояние от стенок камеры до подложки на планетарной системе было 127 мм.

Чтобы понять, как плазма осуществляет влияние на процесс нанесения, структуру и свойства пленок Cr-Al-N, энергетические спектры положительных ионов были измерены с помощью квадрупольного массспектрометра. Полученные результаты показали, что величина максимальной энергии различных ионов не менялась при изменении расстояния от подложки до сте-

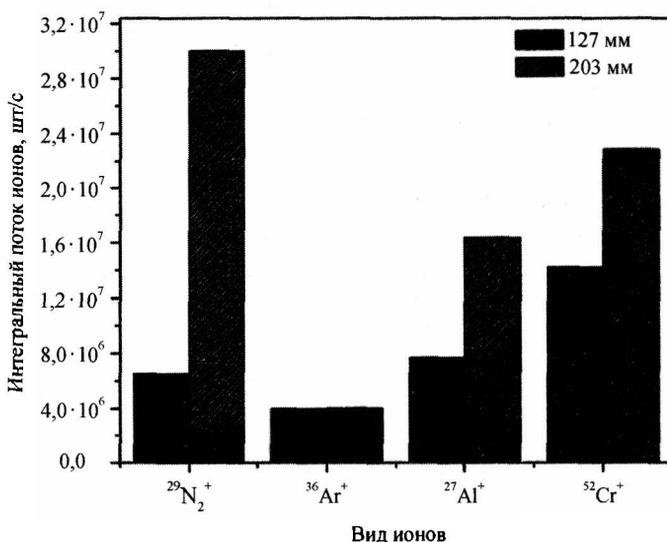


Рис. 5.15. Интегральные потоки различных ионов при двух различных расстояниях между подложкой и стенками камеры [25]

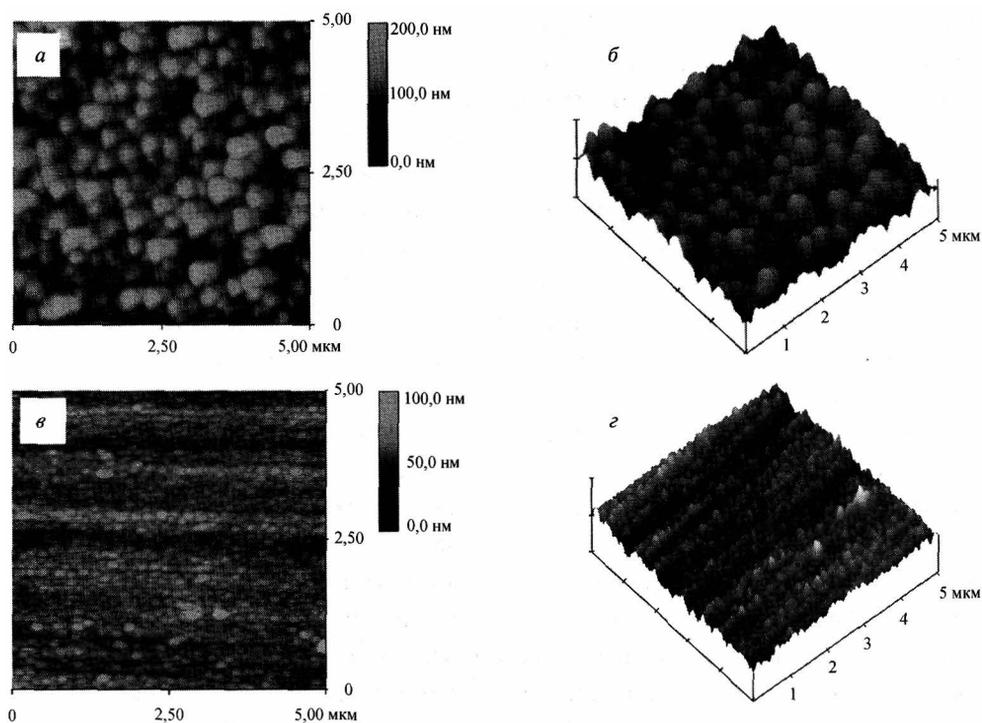
нок камеры с 127 до 203 мм. Однако поток ионов на подложку менялся очень значительно (рис. 5.15). Исключение составлял поток ионов  $^{36}\text{Ar}^+$ , который изменялся незначительно. Поскольку другие параметры процесса сохранялись неизменными, то увеличение потока ионов было связано с увеличением соотношения ионы/атомы в плазме. Когда расстояние от подложки до стенок камеры увеличивается, больше ионов образуется из-за ионизирующих столкновений в самой плазме, чем поддерживается высокая плотность плазмы у подложки. В результате поток ионов на подложку увеличивается. Если же подложка слишком близка к магнетронам, то отношение ионы/атомы в плазме может быть слишком малым, что проявляется в небольшом потоке ионов на подложку.

Было выяснено [22], что пленки, полученные при низкой энергии (10—20 эВ) бомбардирующих подложку ионов, имели колончатую структуру и микротвердость 34 ГПа. А пленки, полученные при высокой энергии ионов (до 150 эВ), были существенно более плотные, их микротвердость была 48 ГПа. Таким образом, увеличение плотности и твердости пленок Cr-Al-N было достигнуто за счет дополнительной энергичной ионной бомбардировки растущей пленки. Объясняется это тем, что бомбардировка энергичными ионами увеличивала подвижность адсорбированных атомов на поверхности подложки и снижала затеняющий эффект колончатой структуры, что приводило к уплотнению пленок и уменьшению размеров кристаллитов.

Поскольку подложка была расположена не прямо против какого-либо из магнетронов, то угол, под которым на нее падают частицы ( $\alpha$ ) на рис. 5.14, — еще один важный параметр (см. главу 6). При малых расстояниях (127 мм) падение прибывающих частиц происходит под малым углом по отношению к плоскости подложки, и это будет ограничивать количество прибывающих ионов из-за эффекта затенения. Поэтому ионный поток сравнительно мал. Когда же расстояние от подложки до стенок увеличивается, угол  $\alpha$  тоже соответственно уве-

**Таблица 5.2.** Элементарный состав пленок CrAlN, полученных при различных расстояниях между подложкой и стенками камеры [25]

Расстояние между подложкой и стенками камеры	Cr	Al	N	O	Al/(Cr+Al)
мм	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	%
127	53,17	13,62	25,46	7,75	20,4
152	48,17	14,62	30,80	6,41	23,3
178	45,77	14,14	33,22	6,88	23,6
203	45,34	14,88	34,15	5,63	24,7
209	46,69	14,50	32,07	8,74	23,7
127 с вращением	44,07	15,85	33,55	6,43	26,6



**Рис. 5.16.** Двумерные и трехмерные изображения пленок CrAlN, нанесенных при различных расстояниях между подложкой и стенками камеры: 127 мм (а) и (б), 203 мм (в) и (г) [25]

личивается, и эффект затенения значительно уменьшается, что приводит к увеличению потока ионов.

Пленки, полученные при расстоянии 127 мм, имеют сравнительно низкое содержание азота и алюминия (табл. 5.2). Это объясняется малым потоком ионов азота по сравнению с потоком металлических атомов. Когда расстояние увеличили, концентрация азота в пленке значительно увеличилась с 25,46% до 34,15%. Это связано с увеличением потока ионов азота из плазмы на подложку (рис. 5.15). Одновременно концентрация алюминия в пленках немного увеличилась при соответствующем уменьшении концентрации хрома.

Когда подложка движется на планетарно вращающемся держателе, на растущую пленку поступают ионы под всевозможными углами и эффект затенения отсутствует, поэтому поток ионов высок даже при небольшом расстоянии до магнетронов [25].

Итак, увеличение потока ионов на подложку усиливает ее бомбардировку ионами, которая увеличивает подвижность атомов на подложке и количество мест кристаллизации, что приводит к увеличению плотности пленок и уменьшению размера кристаллических зерен. На подложке, расположенной на расстоянии 203 мм от стенок камеры, получены пленки CrAlN с максимальной

твердостью 30,55 ГПа и модулем упругости 353,87 ГПа. Эти пленки продемонстрировали также хорошую стойкость к истиранию и более гладкую поверхность (рис. 5.16). Схожие свойства продемонстрировали пленки, полученные с помощью планетарного вращения подложки на расстоянии 127 мм от стенок камеры. Проведенные исследования выявили важность выбора соответствующего позиционирования подложки при реактивном сораспылении разбалансированными магнетронами для достижения необходимых структуры и свойств пленок CrAlN.

Продолжая свои исследования [28], авторы работ [22, 25] исследовали влияние энергии ионов и их потока на подложку на изменение структуры и свойств получаемых пленок Cr-Al-N. Нанокристаллические пленки Cr-Al-N были получены асинхронным импульсным распылением при частотах 100 и 350 кГц и различных длительностях реверсного импульса. Выявленные зависимости энергии ионов и их потока на подложку от режима распыления были описаны в главе 3. Пленки, нанесенные при относительно низких энергиях ионной бомбардировки (частота 100 кГц, положительный импульс 1,0 мкс, общая энергия ионов 72 эВ), имели предпочтительную ориентацию (200), характеризуются минимальной поверхностной энергией зерен. Когда энергия ионов и их поток из плазмы увеличивались (частота 350 кГц, положительный импульс 1,4 мкс, общая энергия ионов 200 эВ), увеличивалось обратное распыление пленки из-за высокой энергии ионов. Это приводило к росту пленок с ориентацией (111). Авторы объясняют это тем, что ионная бомбардировка прерывает рост кристаллических зерен и формирует колончатые зерна наноразмера.

Твердость пленок Cr-Al-N увеличивалась, когда общая энергия бомбардирующих подложку ионов увеличивается с 72 до 122 эВ при асинхронном импульсном распылении. По мнению авторов, это было связано с увеличением плотности пленок и уменьшением размера кристаллитов. Высокие напряжения в пленках и высокая плотность дефектов ограничивают пластическую деформацию и движение дислокаций, что, соответственно, способствует росту твердости пленок. Максимальная твердость 48 ГПа достигнута в пленках Cr-Al-N, нанесенных при асинхронном импульсном распылении с частотой 350 кГц и реверсном импульсе длительностью 1,4 мкс.

Авторы [28] отмечают, что чрезмерная ионная бомбардировка может привести к излишнему увеличению плотности дефектов и к высоким собственным напряжениям в пленках. Из-за этого значительно снижаются прочность и трибологические свойства пленок. Таким образом, оптимальная комбинация механических и трибологических свойств пленок может быть достигнута поддержанием умеренной энергии ионов в диапазоне 70–120 эВ при высоком их потоке.

Целью работы [32] было получение пленок Cr-Al-N и исследование их стойкости к окислению. Пленки наносили на подложки, нагретые до 300 °С. Во время нанесения на подложках был потенциал смещения –50 В. Парциальные давления аргона и азота контролировали масспектрометром. Отношение количества атомов азота к количеству атомов металлов в пленке N/Cr+Al было близко к единице. Поэтому получаемые пленки могут быть описаны формулой  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ . В работе [32] получали нанокompозитные покрытия  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  толщиной примерно 5 мкм с различным содержанием алюминия:  $0 \leq x \leq 0,63$ . Процессы нанесения проводили при различных мощностях, подводимых к магнетрону с хромовой мишенью. Были получены пленки следующего состава:  $\text{Cr}_{0,82}\text{Al}_{0,18}\text{N}$ ,  $\text{Cr}_{0,74}\text{Al}_{0,26}\text{N}$ ,  $\text{Cr}_{0,63}\text{Al}_{0,37}\text{N}$  и  $\text{Cr}_{0,53}\text{Al}_{0,47}\text{N}$ .

Стойкость к окислению полученных пленок на подложке из сплава сложного состава исследовалась на воздухе при 1000–1100 °С. При этих температурах часть атомов хрома диффундировала наружу, чтобы образовать кристаллические зерна  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на поверхности пленки. При этом внешняя часть пленки обогащалась хромом, а внутренняя — алюминием, равномерно распределенным по объему. Во время окисления кислород диффундировал внутрь пленки. Стойкость к окислению росла с увеличением концентрации алюминия в пленке.

Чтобы увеличить твердость покрытия из нитрида хрома, в него добавили примесь кремния [21]. Получали тройные покрытия методом реактивного со-распыления из двух магнетронов с мишенями из хрома и кремния. Покрытия имели состав  $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}_{1,02}$  с параметром  $x$ , меняющимся в диапазоне 0,01–0,16. При увеличении содержания кремния из-за увеличения мощности кремниевого магнетрона содержание хрома уменьшалось, так что отношение N/Cr+Si было постоянно равно 1,02. Полученные пленки состояли из колончатых зерен, которые имели кубическую кристаллическую структуру с предпочтительной ориентацией (111). Твердость и модуль упругости покрытий менялись при изменении содержания кремния. Твердость увеличивалась от 18,5 ГПа до максимума 22 ГПа при 3 ат.% кремния. А при увеличении содержания кремния более 4 ат.% твердость снижалась. Аналогично вел себя и модуль упругости покрытий. Авторы объясняют это в соответствии с описанной выше моделью тем, что при низких концентрациях кремния его атомы встраиваются в решетку нитрида хрома в промежуточные позиции, создавая напряженную структуру, что затрудняет деформацию решетки под действием внешних напряжений. Когда концентрация кремния возрастает более 4 ат.%, часть его атомов выделяется по границам зерен, вероятно, в виде нитрида кремния. Размер колон при этом увеличивается, а твердость покрытия уменьшается.

Аналогичные, но несколько отличающиеся результаты были получены в работе [27], где тоже получали нанокompозитные покрытия  $\text{CrN/Si}_3\text{N}_4$  с различным содержанием кремния. Использовали два импульсных ИП с частотой

20 кГц, с амплитудой реверсного импульса равной амплитуде рабочего импульса и коэффициентом нагрузки 80%. К магнетрону с кремниевой мишенью был подключен источник СЧ импульсов мощностью 100 Вт, а к магнетрону с хромовой мишенью мощностью 300 Вт. Процессы нанесения продолжались 1 час. Пленки наносили на кремниевые подложки, нагретые до 300 °С. Концентрацию кремния в пленках меняли, сдвигая подложку между мишенями. Максимальная концентрация кремния была 12,9%, минимальная — 0,3%. Парциальные давления аргона и азота контролировали масспектрометром. Концентрация азота в пленке была близка к стехиометрической и слабо зависела от соотношения металлов в ней.

Изменения структуры и свойств нанокompозитных пленок с ростом концентрации дополнительного элемента (в данном случае кремния) происходят в соответствии с моделью так же, как и в описанных выше случаях, когда основой покрытия были Ti, Cr, Hf и Zr. То есть с увеличением концентрации кремния уменьшались размер кристаллитов, шероховатость поверхности пленок, коэффициент трения и модуль упругости. При этом твердость пленок изменялась не монотонно. При концентрации кремния 10,1% были достигнуты наибольшая твердость 14,6 ГПа и наименьший коэффициент трения 0,08. При дальнейшем увеличении концентрации кремния до 12,9% твердость снижалась до 12 ГПа.

Такие же и более сложные покрытия были исследованы в работе [19]. Авторы получали нанокompозитные покрытия  $\text{CrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{CrAlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 1,5 мкм с различным содержанием кремния. Распыление вели из мишеней из хрома и кремния, или сплава Cr:Al = 50:50 и кремния. К магнетрону с кремниевой мишенью был подключен источник несимметричных биполярных СЧ импульсов с частотой 100 кГц. Другие мишени распылялись на постоянном токе. Парциальные давления аргона и азота контролировали масспектрометром. Дополнительное улучшение механических свойств покрытия получали подачей на подложку отрицательного смещения –100 В. Полученные покрытия  $\text{CrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{CrAlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  [19] содержали кубические фазы CrN и CrAlN при концентрации кремния менее 9%. Когда в покрытии содержание кремния превышало 9%, размер кристаллитов уменьшался. Покрытия  $\text{CrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{CrAlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  состояли из отдельных фаз CrN и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В более сложном покрытии  $\text{CrAlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  присутствовала еще и фаза AlN. Нанокompозитное покрытие  $\text{CrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  показало максимальную твердость и модуль упругости около 29 и 305 ГПа соответственно при концентрации кремния 7,5%. Твердость и модуль упругости покрытия уменьшались при увеличении концентрации кремния более 7,5%. Начало окисления полученного покрытия происходило при температуре 900 °С. Эти результаты показывают, что нанокompозитное покрытие  $\text{CrAlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  является многообещающим материалом для высокотемпературных применений в механообработке.



В работе [14] рассмотрена эволюция структурных и механических свойств пленок Cr-Si-N по мере их роста и рассмотрена модель увеличения их твердости. Поток азота поддерживали 0,023 Вт, чтобы обеспечить получение стехиометрического нитрида. Частота распыляющих униполярных импульсов была 300 кГц при коэффициенте нагрузки 88%. Подложка (полированные кремниевые пластины) находилась под смещением  $-200$  В при температуре  $240$  °С. Как и в описанных выше работах, полученные пленки Cr-Si-N меняли свои свойства в зависимости от содержания в них кремния. Авторы выделили три области такой зависимости.

1. При содержании кремния менее 2,3 ат.% атомы кремния были растворены в кристаллах CrN, размеры которых не менялись при увеличении содержания кремния. При этом твердость пленки росла до максимальной величины 24 ГПа при 2,3 ат.% атомов кремния (предел растворимости).
2. При содержании кремния между 2,3 и 6,7 ат.% атомы кремния в основном собирались у границ зерен и занимали все большее количество мест атомов хрома, в то время как размер зерен уменьшался с ростом содержания кремния.
3. При содержании кремния более 6,7 ат.% атомы кремния покрывали около 80% возможных мест атомов хрома на поверхности зерен CrN. Размер зерен продолжал уменьшаться с ростом содержания кремния, но степень покрытия поверхности оставалась неизменной. При этом твердость пленок уменьшалась из-за образования матрицы нитрида кремния.

Таким образом, подтверждено, что свойства пленок CrN можно улучшать добавлением небольшого количества кремния, делая полученную тройную систему привлекательной для трибологических применений. Повышение твердости пленок происходит благодаря механизму растворения кремния в решетке CrN, действующему параллельно механизму образования нанокompозитной структуры. Преобладание того или иного механизма зависит от используемых материалов и условий нанесения пленок. Описанная эволюция структурных и механических свойств пленок Cr-Si-N хорошо совпадает с предсказаниями модели (см. выше).

В работах [31, 47] было исследовано еще более сложное покрытие на основе нитрида хрома CrTiAlN, которое значительно улучшило свойства режущего инструмента. В работах [31, 47] покрытия CrTiAlN толщиной 4,2 мкм были нанесены на полированную металлическую подложку реактивным распылением из четырех разбалансированных магнетронов. Их магнитные системы образовывали замкнутую магнитную ловушку. Два магнетрона содержали хромовые мишени, и по одному — алюминиевую и титановую. Напуск потока азота контролировали с помощью измерения оптической эмиссии из плазмы разряда. Подложки находились под смещением  $-70$  В и при своем движении проходили

последовательно все магнетроны. Полученные покрытия  $\text{CrTiAlN}$  имели оптимальный состав в ат. %: Cr — 44,1, Ti — 7,5, Al — 9,3 и N — 39,1. Покрытия  $\text{CrTiAlN}$  имели плотную нанокристаллическую структуру. Была заметна модуляция состава покрытия с периодом 6,6 нм, но резкой границы между слоями не было. Покрытия имели одну кубическую кристаллографическую фазу типа каменной соли с явной текстурой (111). Указанные покрытия  $\text{CrTiAlN}$  имели твердость, сравнимую с твердостью TiN, которая значительно превышает твердость покрытия CrN. При этом их модуль упругости был значительно меньше модуля покрытий TiN и CrN. При испытаниях [31] покрытия  $\text{CrTiAlN}$  продемонстрировали скорость износа намного ниже, чем покрытия TiN и CrN. То есть покрытие  $\text{CrTiAlN}$  было значительно более износостойчивым.

Продолжением систем тройных нитридов на основе хрома является система Cr-Zr-N. Пленки этого состава были синтезированы сораспылением из двух разбалансированных магнетронов с замкнутыми магнитными полями [48]. Мишени магнетронов имели диаметр 100 мм. Одна мишень была выполнена из циркония, другая из хрома. Во время нанесения общее давление смеси аргона и азота в камере поддерживалось 0,56 Па. Распыление хрома во всех процессах

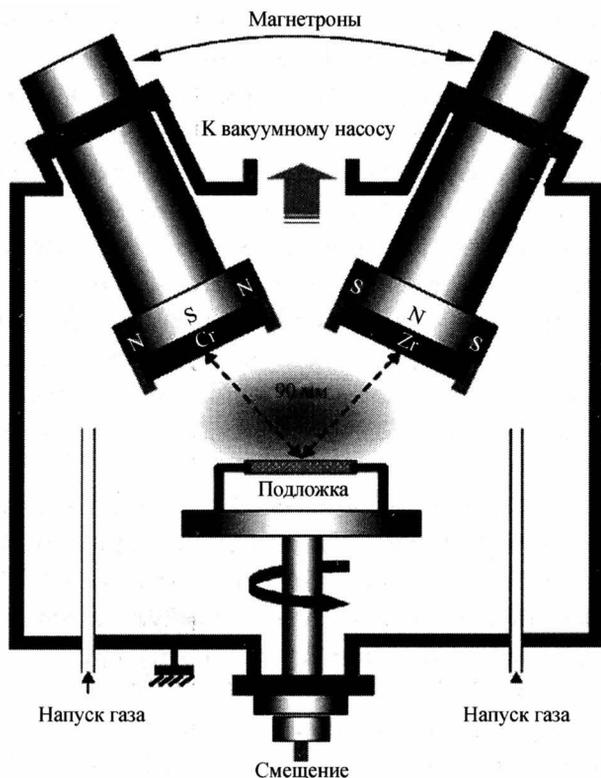


Рис. 5.17. Схема рабочей камеры, содержащей два разбалансированных магнетрона с замкнутыми магнитными полями [48]

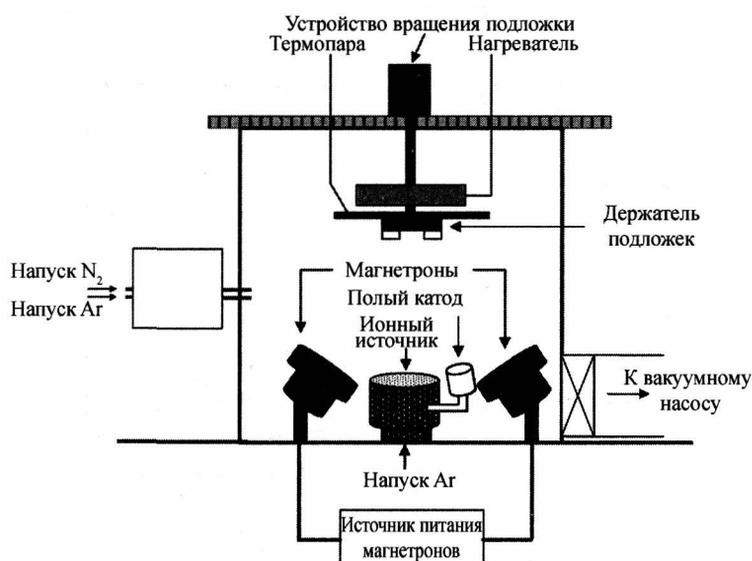
**Таблица 5.3.** Отношения количеств атомов в пленке  $x = Zr/(Cr+Zr)$  и  $N/(Cr+Zr)$  в пленках  $Cr_{1-x}Zr_xN$  при различных токах разряда магнетрона с циркониевой мишенью [48]

Ток разряда, А	0	0,4	0,8	1,2	1,4	1,6	2,0	2,4	2,8	3,2
$x$	0	0,03	0,06	0,1	0,13	0,15	0,2	0,25	0,29	0,34
$N/(Cr+Zr)$	0,97	0,99	0,99	0,98	1,01	1,01	1,03	1,05	1,01	1,07

вели на постоянном токе 3,2 А. Магнетрон с мишенью из циркония питали импульсным током частотой 20 кГц, величину которого меняли от нуля до 3,2 А. Таким образом регулировали концентрацию циркония в пленке. Остальные параметры процесса нанесения: напряжение смещения –100 В, расстояние до подложки 90 мм, температура подложки 150 °С и скорость вращения подложки 10 об/мин. Схема установки приведена на рис. 5.17.

В работе [48] исследовалась структура и свойства пленок в зависимости от концентрации циркония по сравнению с пленками из нитрида хрома. Концентрация циркония росла пропорционально току циркониевого магнетрона (табл. 5.3).

Одновременно с составом менялась и структура пленок. Пленки  $Cr_{1-x}Zr_xN$  представляли собой твердый раствор циркония в нитриде хрома. Постоянная решетки которого росла вместе с концентрацией циркония ( $x$ ). При  $x = 0$  пленки имели типичную колончатую структуру с диаметром колон 100 нм, что соответствует зоне Т модели SMZ (см. главу 6). С ростом  $x$  диаметр колон уменьшался, и микроструктура пленок становилась плотнее и компактнее. При  $x = 0,25$  и выше колончатая структура уже не наблюдалась, и пленки состояли из мел-



**Рис. 5.18.** Схема рабочей камеры [37]

ких зерен. Чем больше было  $x$ , тем более гладкую поверхность имели пленки. С ростом концентрации циркония увеличивались твердость и модуль упругости пленок. Максимум твердости 34 ГПа был в 1,5 раза больше, чем у нитрида хрома (22 ГПа). Кроме того, росло сопротивление к истиранию, и снижался коэффициент трения [48].

Магнетронное реактивное сораспыление с ассистированием ионным лучом было применено [37] для получения покрытий, представляющих собой твердый раствор состава  $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_x\text{N}_y$ . Сораспыление хромовой и вольфрамовой мишеней диаметром 7,62 см проводили из двух магнетронов. Схема рабочей камеры приведена на рис. 5.18. Схема аналогична схеме, описанной в предыдущей работе [48] (рис. 5.18), но в камеру введен источник ионов для ассистирования. Соотношение между  $\text{Cr}$  и  $\text{W}$  в покрытии меняли, варьируя мощность, подводимую к магнетрону с вольфрамовой мишенью в диапазоне 0–300 Вт. Концентрация вольфрама росла линейно с увеличением мощности разряда, одновременно концентрация хрома снижалась, а концентрация азота практически не менялась. Поток азота в камеру был выбран таким, при котором в предварительных экспериментах получали стехиометрический нитрид хрома. Поэтому состав пленок соответствовал формуле  $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_x\text{N}$ .

Пленку толщиной примерно 2 мкм наносили на ненагреваемую подложку, расположенную на расстоянии 15 см от мишени на вращающемся подложкодержателе. Во время роста пленки она подвергалась дополнительной бомбардировке ионами аргона из специального ионного источника, расположенного между магнетронами (рис. 5.18). Режим ионного источника: напряжение 45 В и ток луча 4 А. С увеличением содержания вольфрама в пленке размер кристаллитов сначала снижался, а затем снова рос (рис. 5.19). Твердость пленок  $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_x\text{N}$  мо-

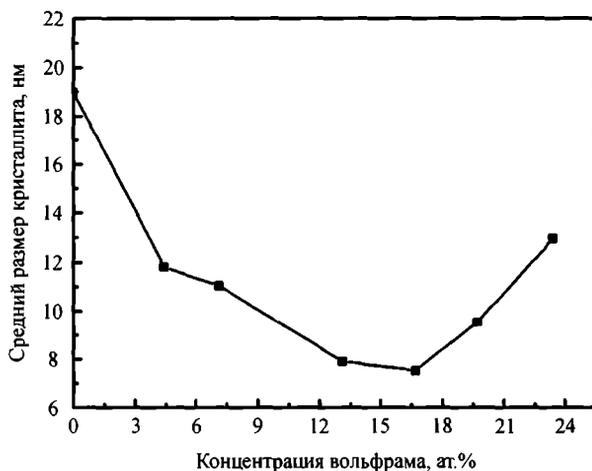
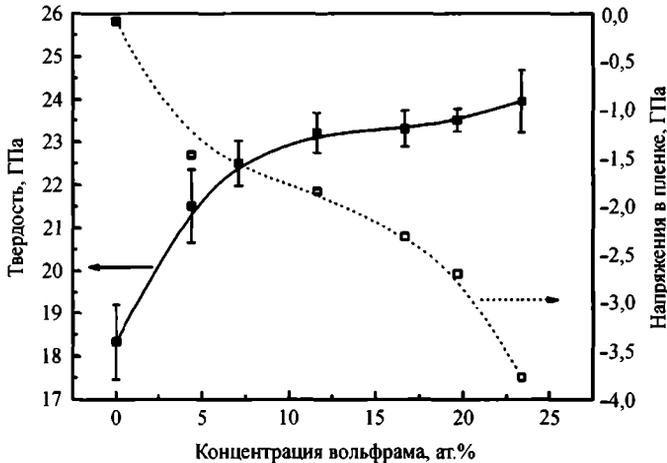


Рис. 5.19. Размеры кристаллитов в пленке  $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_x\text{N}$  в зависимости от концентрации вольфрама [37]



**Рис. 5.20.** Твердость и остаточные напряжения сжатия в пленках  $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_x\text{N}$  в зависимости от концентрации вольфрама [37]

нотонно увеличивалась с увеличением концентрации вольфрама. Одновременно снижались остаточные напряжения сжатия. Оптимальная концентрация вольфрама с точки зрения трибологических свойств пленок составляет 5—10%. При таких концентрациях твердость пленок и адгезия были наивысшие, а остаточные механические напряжения были менее 2 ГПа.

Повышению стабильности покрытий на основе нитрида ниобия была посвящена работа [49]. Этой цели достигли добавлением в покрытие нитрида кремния. Содержание кремния от нуля до 35% изменяли регулировкой тока разряда магнетрона с кремниевой мишенью от 0,01 до 0,2 А, сохраняя ток разряда магнетрона с ниобиевой мишенью 0,25 А. При увеличении содержания кремния в покрытии относительное содержание ниобия в нем снижалось. Подложки были нагреты до температуры 250 °С. Толщина пленки была 1,2—1,9 мкм.

Когда кремния было менее 11 ат.%, покрытия были кристаллические. Анализ структуры покрытий показал наличие кристаллов кубической фазы NbN. Ни силицидов, ни кристаллов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  не обнаружили. А при более высоком содержании кремния в покрытиях появлялась аморфная фаза. Средняя величина кристаллитов в любом случае не превышала 18 нм. Структурные исследования позволили авторам [49] обозначить структуру покрытий Nb-Si-N следующим образом: nc-NbN/a- $\text{Si}_3\text{N}_4$ , где nc обозначает нанокристаллическую структуру и a обозначает аморфную. Покрытия содержали колончатые кристаллы NbN, погруженные в аморфную фазу  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Объем фазы a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  увеличивался с ростом содержания кремния в покрытии.

Твердость покрытий зависела от присутствия фаз: nc-NbN, a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  и соотношения их объемов. Величина модуля упругости менялась пропорционально твердости покрытия. Зависимость твердости покрытий от концентрации кремния в покрытии имела типичный вид. Максимальные твердость 34 ГПа и мо-

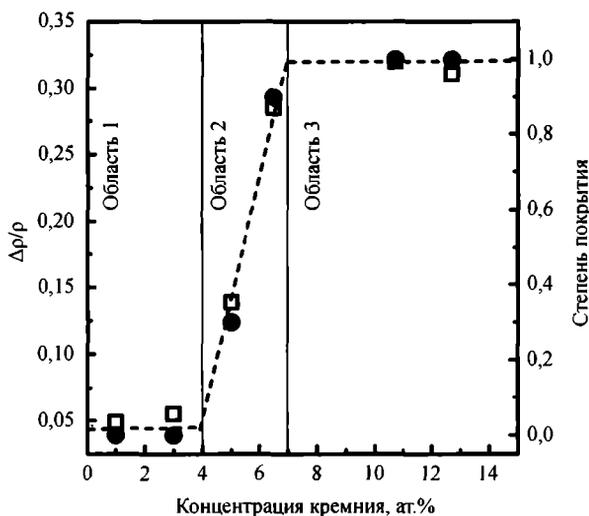
дуть упругости были получены при содержании кремния в диапазоне 5—11 ат.%. При дальнейшем увеличении содержания кремния твердость покрытия снижается до 22 ГПа, соответствующего твердости аморфной фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Образование диэлектрической аморфной фазы нитрида кремния подтвердили измерения электрического сопротивления покрытий [12]. На рис. 5.21 показаны изменения относительного сопротивления и степени покрытия поверхности зерен у пленок Nb-Si-N. Выявлена строгая зависимость электрического сопротивления от степени (толщины) покрытия поверхности кристаллических зерен аморфным слоем  $\text{SiN}_x$  у нанокompозитных пленок Nb-Si-N.

#### Многослойные наноструктурные покрытия

Режущие инструменты с однослойными покрытиями из сложных нитридов еще не обеспечивают достаточной твердости и прочности для многих практических применений. Улучшить эти свойства покрытий и их термическую стабильность можно, выполнив их многослойными [30, 45, 50—54].

В работе [45] многослойное покрытие  $\text{TiAlN/SiN}_x$  показало высокую твердость, хорошее сопротивление окислению и износу. Твердость такого покрытия строго зависела от периодичности покрытия. Особый интерес представляли нанопериодические покрытия, у которых значительно увеличивалась твердость каждого слоя. Кроме того, механические свойства многослойных покрытий улучшаются из-за образования границ между слоями. В работе [45] однородные однослойные покрытия  $\text{TiAlN}$  получали реактивным распылением мишени из сплава  $\text{Ti:Al} = 50:50$  в смеси аргона и азота, а многослойные покрытия



**Рис. 5.21.** Изменения относительного сопротивления ( $\square$ ) и степени покрытия поверхности зерен ( $\bullet$ ) у пленок Nb-Si-N [12]. Величина степени покрытия поверхности зерен нормализована к максимальной толщине покрытия 1,3 монослоя

TiAlN/SiN<sub>x</sub> получали чередуящимся нанесением слоев TiAlN и SiN, реактивным сораспылением мишени из сплава Ti:Al = 50:50 и мишени из кремния. К обоим магнетронам были подключены ИП постоянного тока. На мишень из сплава подавали мощность 8 кВт, а на кремниевую — 1,5 кВт. Перед каждым процессом для улучшения адгезии покрытия на подложку наносили подслой TiAlN толщиной 0,4 мкм.

Расстояние мишень-подложка было 5 см. Температура подложек поддерживалась 670 °С. Кроме того, на подложки подавали электрическое смещение –115 В. Исследовали многослойные покрытия толщиной примерно 4,0 мкм, полученные при различных скоростях вращения подложек от 1 до 4,5 об/мин.

Однородные (однослойные) покрытия TiAlN имели колончатую структуру с порами между ними, снижающими прочность покрытия [45]. При добавлении в покрытие нитрида SiN<sub>x</sub> с помощью одновременного сораспыления кремния структура однослойного покрытия менялась от колончатой к мелкокристаллической.

Твердость, по Виккерсу, многослойных покрытий исследовалась в зависимости от скорости вращения [45]. Твердость многослойных покрытий TiAlN/SiN<sub>x</sub> достигала максимума 3200 HV при 3 об/мин, что выше твердости однослойного покрытия TiAlN (2590 HV). Структура многослойных покрытий, полученных при скорости вращения 3 об/мин, была плотной колончатой и состояла из слоев TiAlN и SiN<sub>x</sub>, чередующихся в направлении роста пленки. Периодичность структуры была примерно 6 нм при данной скорости вращения. Этим объясняется то, что рост кристаллических зерен периодически был блокирован образованием поверхности вышележащего слоя. Поэтому диаметр зерен многослойных покрытий меньше, чем однослойных, и он уменьшался с ростом скорости вращения подложек. Наличие в покрытии большого числа границ раздела слоев приводит к переходу от колончатой структуры к мелкозернистой. Одновременно с твердостью у многослойных покрытий повышалась адгезия и их стойкость к механическому износу.

Твердость многослойных покрытий при скорости вращения 4 об/мин и выше снижалась из-за того, что толщина слоя SiN<sub>x</sub> стала слишком малой, чтобы образовать однородную границу раздела между слоями TiAlN и SiN<sub>x</sub> и создать слоистую структуру TiAlN/SiN<sub>x</sub>.

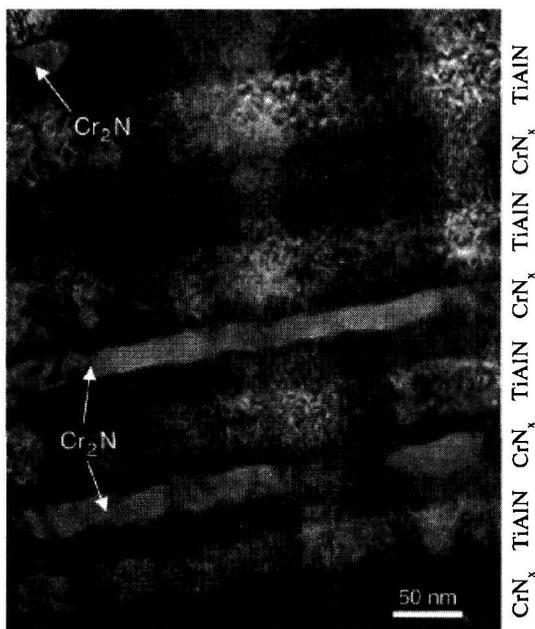
Другое многослойное покрытие TiN/CrN тоже обладает лучшими механическими, коррозионными и трибологическими свойствами по сравнению с однослойными [50], причем чем меньше период слоев, тем лучше эти свойства. В работе [50] многослойные покрытия TiN/CrN получали на подложках из карбида вольфрама. Для этого мишени из титана и хрома одновременно распыляли двумя разбалансированными магнетронами в течение 1 часа. На каждый магнетрон подавали от источника питания постоянного тока мощность 4,5 кВт.

Подложки вращались вокруг оси держателя со скоростью 7,3 об/мин, поочередно проходя мимо каждого магнетрона. Многослойное покрытие TiN/CrN с толщиной каждого слоя 4 нм наносили при потоке азота 48 мВт и смещении на подложке –100 В.

Термическая стабильность многослойных покрытий оценивалась термообработкой образцов 1 ч на воздухе при температурах 600, 800 и 1000 °С. После термообработки при температуре 800 °С не было никаких изменений в структуре и твердости, что говорит о высокой термической стабильности. Частичное окисление с образованием диоксида титана наблюдали только после отжига при 1000 °С. Механические свойства многослойных покрытий TiN/CrN сравнивали с однослойными покрытиями TiN и CrN. Твердость TiN и CrN была 23,9 и 21,4 ГПа соответственно, тогда как твердость покрытия TiN/CrN достигала 34,8 ГПа. Модуль упругости покрытия TiN/CrN был равен модулю упругости однослойного покрытия CrN. Критическая сила индентора при оценке адгезии однослойных покрытий TiN и CrN была 24,8 и 37,3 Н соответственно, а у многослойных достигла 45 Н. Таким образом, применение многослойных покрытий увеличило твердость покрытий на 45,6% и их адгезию, оцененную по критической силе индентора, на 30,6%.

В работах [51, 54] многослойные покрытия TiAlN/CrN<sub>x</sub> наносили в распылительной системе, состоящей из четырех магнетронов. Два магнетрона, расположенные в одной стороне камеры, имели мишени из хрома, и два других в противоположной стороне — из сплава TiAl в соотношении 50:50. Распыление вели на постоянном токе. Для этого на магнетроны с мишенью TiAl подавали 8 кВт, а на магнетроны с хромовой — 3 кВт. Одно из устройств напуска азота было расположено вблизи магнетронов с мишенью из хрома, а другое — вблизи магнетронов с мишенью из TiAl. Подложки были установлены на планетарной системе, обеспечивающей вращение подложек вокруг двух осей [51] и трех осей [54]. Общая толщина покрытия достигала 5 мкм. Из-за сложного движения подложек толщина отдельных слоев нитридов варьировалась между 50 и 80 нм. Температура подложки поддерживалась 450 °С. На нее подавали постоянное смещение –100 В.

Эксперимент показал [51], что, в отличие от других многослойных систем, состоящих из чередующихся однородных слоев, в системе TiAlN/CrN<sub>x</sub> внутри некоторых слоев кубической фазы CrN<sub>x</sub> образуются тонкие прослойки (примерно 25 нм) гексагональной фазы Cr<sub>2</sub>N (рис. 5.22). Так как параметры процесса нанесения, которые могли бы повлиять на рост слоев нитрида хрома, оставались постоянными, образование фазы CrN<sub>x</sub> авторы связывают с различием скоростей нанесения во время планетарного движения подложки. Действительно, во время нанесения подложки путешествуют вдоль траектории, которая определена геометрическими параметрами планетарной системы.



**Рис. 5.22.** Поперечное сечение многослойного покрытия  $\text{TiAlN}/\text{CrN}_x$  [51]. Показаны светлые слои  $\text{TiAlN}$  и темные слои  $\text{CrN}_x$ . Внутри некоторых слоев  $\text{CrN}_x$  видны тонкие прослойки гексагональной фазы  $\text{Cr}_2\text{N}$

В это время скорость нанесения существенно меняется: когда подложка приближается к мишени, скорость быстро увеличивается, достигая максимума. Затем она уменьшается, когда подложка движется от мишени. Скорость уменьшается до нуля, когда подложка отворачивается от мишени. Авторы отмечают, что в подавляющем числе исследований многослойных систем фиксируется только средняя скорость нанесения.

Прослойки  $\text{Cr}_2\text{N}$  обнаруживаются не в каждом слое  $\text{CrN}_x$ , а только в некоторых. Это авторы тоже объясняют особенностью планетарного движения подложек, при котором максимум скорости нанесения достигается не во всех циклах поворота планетарной системы, а только в некоторых. Итак, скорость нанесения и поток атомов металла меняются в широких пределах, а поток молекул реактивного газа к подложке постоянен. Если поток атомов металла значительно превышает поток атомов азота, то образуется фаза  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Эта ситуация реализуется, когда подложка проходит близко к мишени лицом к ней. Описанный эффект наблюдается только в слоях  $\text{CrN}_x$  и отсутствует в слоях  $\text{TiAlN}$ . Возможно, считают авторы [51], поскольку атомы титана и алюминия имеют большее сродство к азоту, чем атомы хрома, то для образования стехиометрического нитрида  $\text{TiAlN}$  достаточно меньшего соотношения потоков атомов азота и атомов металла либо у нитрида сплава  $\text{TiAl}$  фазы с более низким содержанием азота не существуют.

В принципе, движение подложек всегда является причиной различия в составе пленок. Однако этот эффект исчезает, когда поток азота при максимальном потоке атомов металла достаточно высок для образования стехиометрического нитрида. В других позициях подложки скорость нанесения меньше, поэтому поток азота достаточен для образования стехиометрического нитрида. Тем не менее, даже если нужное парциальное давление азота установлено для одного материала, оно может быть слишком высоким для другого. В этом случае мишень этого материала покрывается слоем химического соединения и, соответственно, уменьшается скорость его распыления. Поэтому для независимого управления составом каждого нитрида в промышленных магнетронных системах необходимо иметь два независимых устройства напуска азота, каждое из которых расположено вблизи магнетронов с мишенями из одного материала [51].

Для равномерного покрытия деталей сложной формы, как известно, используют сложное вращение деталей во время нанесения покрытия. Это вращение вокруг двух или трех осей. Сравнение структуры многослойных покрытий CrN/TiAlN, получаемых при двухосевом и трехосевом вращениях подложек, проведено в работе [54]. Покрытия, полученные при двухосевом вращении подложек, имели простую периодическую структуру слоев равной толщины. Толщина слоев была 50 нм при общей толщине покрытия 5,2 мкм. В тех же условиях и за то же время при трехосевом вращении покрытия имели более сложную структуру, содержащую слои, толщина которых периодически менялась. Изменения с малым периодом представляют собой изменения структуры слоев, а изменения с большим периодом связаны с вращением вокруг третьей оси (это вращение в три раза медленнее вращения вокруг второй оси у используемой авторами планетарной системы). В этом случае толщина слоев колеблется в диапазоне от 20 до 50 нм при общей толщине покрытия 2,2 мкм. Таким образом, было показано, что скорость нанесения покрытия при трехосевом вращении в несколько раз меньше, чем при двухосевом. Высокая скорость нанесения достигается тогда, когда подложка близка к источнику материала и расположена так, что ее нормаль направлена на источник. Это означает, что при двухосевом вращении подложка чаще находится в указанных положениях.

Еще более сложные многослойные наноструктурные покрытия TiAlN/CrAlN исследовали в работе [53]. В ней магнетроны были оснащены двумя сплавными мишенями: TiAl и CrAl. Оба сплава имели состав примерно 50:50. В смеси аргона и азота реактивным распылением на постоянном токе получали чередующиеся слои нитридов TiAlN и CrAlN примерно равной толщины. Общая толщина покрытия была 1 мкм. Свойства многослойного покрытия существенно зависели от периодичности слоев [53]. Максимальная твердость покрытия 39 ГПа была получена при периодичности слоев 9,3 нм. Эта величина

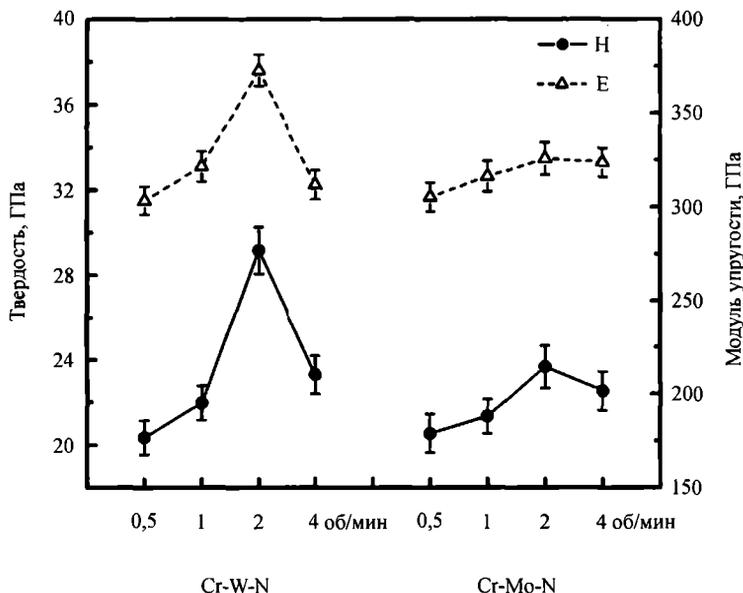


Рис. 5.23. Микротвердость и модуль упругости полученных пленок Cr-W-N и Cr-Mo-N [30]

была существенно больше твердости смеси использованных нитридов 30 ГПа. Для улучшения механических свойств покрытия на подложки подавали напряжение смещения  $-200$  В и нагревали их до  $300$  °С.

Многослойные наноструктурные покрытия TiAlN/CrAlN показали стойкость к окислению на воздухе при  $900$  °С, которая выше, чем у исходных нитридов [53]. Высокая стойкость TiAlN достигается благодаря диффузии атомов алюминия на поверхность слоя и окисление их там с образованием защитного слоя аморфного окисла алюминия. На зернах CrAlN образовывалась фаза окисла хрома. Оба защитных окисла пресекают диффузию кислорода и обеспечивают высокую стойкость покрытия к окислению. Уменьшение размера зерен и большое число поверхностей раздела в многослойных покрытиях привело к плотной и однородной микроструктуре, которая обладает высокой коррозионной стойкостью. Ее повышению способствует и пассивирующий слой  $Al_2O_3$  на поверхности покрытия.

Интересную зависимость механических свойств пленок сложных нитридов от их слоистой структуры наблюдали в работе [30]. В работе [30] получали нанокомпозитные покрытия Cr-W-N и Cr-Mo-N. Распыление вели из двух мишеней из хрома и одной из вольфрама или молибдена, которые были направлены на вращающийся подложкодержатель. Скорость вращения была 0,5, 1, 2 или 4 об/мин. Установленная на подложкодержателе подложка была изготовлена из быстрорежущей стали. Она последовательно проходила мимо трех магнетронов на расстоянии 12 см от мишеней. Подложку нагревали до температуры  $230$  °С

Таблица 5.4. Сравнение периодов двухслойной структуры пленок Cr-W-N и Cr-Mo-N [30]

	Пленки Cr-W-N			Пленки Cr-Mo-N		
	0,5	1	2	0,5	1	2
Скорость вращения, об/мин						
Период двухслойной структуры, нм	79	26	12	70	21	12

и подавали смещение в виде импульсов с амплитудой  $-75$  В с коэффициентом нагрузки 20%. Само покрытие наносили в течение 2 ч для достижения толщины 2,6–3,0 мкм.

Полученные пленки Cr-W-N состояли из кристаллитов CrN и  $W_2N$ . Пленки имели слоистую структуру: слои CrN чередовались со слоями  $W_2N$  практически той же толщины (табл. 5.4). В табл. 5.4 приведены свойства пленок, полученных при различных скоростях вращения подложкодержателя. Естественно, что когда скорость вращения увеличивается, толщина слоев уменьшается. При высоких скоростях авторы отмечают тенденцию к изменению структуры от многослойной к композитной.

Микротвердость и модуль упругости пленок Cr-W-N и Cr-Mo-N, нанесенных при различных скоростях вращения, показаны на рис. 5.23. Максимальная микротвердость 29 ГПа была у пленки Cr-W-N, полученной при скорости 2 об/мин, соответствующей толщине периода слоистой структуры 12 нм. При большей скорости пленки становятся однородными, но их микротвердость уменьшается примерно до 20 ГПа, что даже немного ниже, чем у пленок CrN. Таким образом, пленки Cr-W-N с толщиной периода двухслойки 12 нм имеют наилучшее сопротивление пластической деформации. Для пленок Cr-Mo-N такой явной зависимости от скорости вращения не выявлено. Это возможно связано с частичной аморфностью фазы  $Mo_2N$  в этих пленках.

Коэффициент трения пленки Cr-W-N с увеличением скорости вращения во время нанесения пленок снижался и достигал минимальной величины при 2 об/мин. При дальнейшем увеличении скорости вращения коэффициент трения незначительно увеличивается. Аналогичное поведение демонстрируют и пленки Cr-Mo-N, но величина коэффициента трения у них ниже. Пленки Cr-W-N показали большую стойкость к истиранию, чем пленки Cr-Mo-N. А наибольшая стойкость к истиранию была у многослойных пленок Cr-W-N, нанесенных при скорости вращения 2 об/мин.

Многослойные наноструктурные покрытия CrN/NbN были исследованы в работе [52]. Многослойные покрытия наносили на подложки из нержавеющей стали, предварительно прошедших двойную обработку: нитрирование поверхности детали и травление ее ионами хрома. Целью работы [52] было найти оптимальный режим этой обработки.

Покрyтия наносили в промышленной установке, содержащей четыре разбалансированных магнетрона, расположенных через  $90^\circ$  по кругу. Они создавали своими магнитными полями замкнутую магнитную ловушку для электронов. Два противостоящих магнетрона содержали ниобиевые мишени, а два другие — хромовые. В центре камеры внутри кольца магнетронов размещали обрабатываемые детали на планетарной системе, на которой они вращались в двух плоскостях для получения достаточно равномерного по толщине покрытия на деталях сложной формы. Детали, установленные на вращающуюся планетарную систему, последовательно проходили мимо магнетронов с различными мишенями.

Процесс состоял из следующих шагов:

- нагрев деталей до  $450^\circ\text{C}$  и очистка поверхности мишеней,
- очистка поверхности деталей созданием дуги на мишени из хрома, ионы хрома из которой бомбардировали поверхность деталей, на которые было подано напряжение смещения,
- нанесение подслоя нитрида хрома реактивным магнетронным распылением,
- нанесение многослойного покрытия реактивным магнетронным распылением из всех четырех магнетронов.

Таким способом наносили наноструктурное многослойное покрытие  $\text{CrN}/\text{NbN}$  с периодом слоев по толщине 3 нм. Было показано, что описанные твердые многослойные покрытия сами по себе не могли защитить от износа деталь из мягкой нержавеющей стали. Значительно улучшить адгезию и износостойкость покрытий удалось предварительным нитрированием поверхности детали из нержавеющей стали и очисткой ее травлением ионами хрома [52]. Такая двойная обработка создает на поверхности достаточно твердый подслоя из фаз железа с азотом. Этот подслоя значительно улучшил и коррозионную стойкость детали с покрытием.

Таким образом, многослойные покрытия получают в результате движения подложек последовательно мимо источников распыления с мишенями из различных материалов. Для вышеописанных многослойных покрытий наиболее целесообразным способом их получения является нанесение из потока ионов, полученных реактивным распылением различных металлов в разбалансированных магнетронных системах с замкнутыми магнитными полями [47]. Такой способ позволяет получать покрытия сложного состава, распыляя мишени из отдельных металлов в отдельных магнетронах и легко менять состав получаемого сплава, меняя режимы распыления этих магнетронов. Стехиометрия покрытия контролируется поддержанием оптимального парциального давления реактивного газа. Указанный способ обеспечивает высокую долю ионов в потоке вещества к подложке, что значительно повышает качество наносимых покрытий [47].

В то же время при получении многослойных покрытий было выявлено две проблемы [51]. Первая проблема заключается в том, что когда для получения многослойных пленок стехиометрических нитридов распыляют одновременно две мишени из различных материалов, то для каждого материала требуется свое парциальное давление азота. Однако в вакуумной камере может быть установлено парциальное давление азота только одной величины, пригодное для достижения стехиометрии одного нитрида и не подходящее для другого. Вторая проблема связана с возникновением неоднородности внутри отдельных слоев, появление которых связано со сложным планетарным движением подложки.

#### Резюме по покрытиям из сложных нитридов

В данном разделе были приведены примеры получения и исследования покрытий из сложных нитридов, состоящих из трех или четырех элементов, один из которых азот. Такие покрытия были получены реактивным сораспылением из двух или более металлических мишеней в смеси аргона и азота. При получении пленок с повышенной твердостью с помощью реактивного сораспыления выявили следующие основные закономерности:

- изменения структуры и свойств нанокompозитных пленок на основе нитридов переходных металлов Ti, Cr, Hf и Zr с ростом концентрации дополнительного элемента (Al, Si, C и других) происходили практически одинаковым образом: уменьшались размер кристаллитов, модуль упругости, шероховатость поверхности пленок и коэффициент трения;
- твердость пленок M-X-N зависела от концентрации элемента X не монотонным образом, что типично для всех сложных нитридов. Сначала твердость пленок увеличивается с ростом концентрации элемента X,

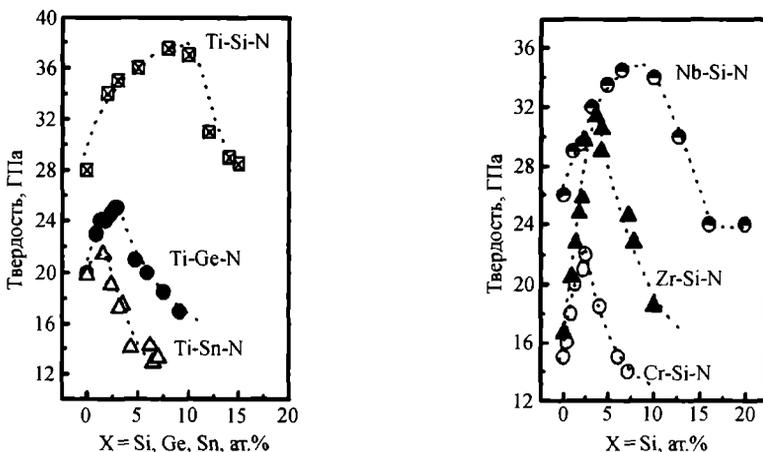


Рис. 5.24. Твердость пленок в зависимости от концентрации элемента X для различных пленок M-X-N [12]

переходит через максимум и затем уменьшается для более высоких концентраций. Для всех систем максимум твердости имеет место при концентрации элемента X, лежащей в довольно узком диапазоне 4—12 ат. % (рис. 5.24);

- за увеличение твердости покрытий ответственны изменения структуры и морфологии пленок. Возможны два механизма: образование твердого раствора атомов элемента X в решетке нитрида MN и/или образование нанокompозитного материала из nc-MN+аморфная фаза, содержащая X атомы. В случае пленок Nb-Si-N и Zr-Si-N работают оба упомянутых механизма. В случае пленок Cr-Si-N работает только первый механизм. В случае пленок Ti-Ge-N, Ti-Si-N и Ti-Sn-N работает в основном, только второй механизм;
- многослойные покрытия из различных нитридов, как правило, обеспечивают более высокую твердость покрытий, чем твердость покрытий из составляющих их нитридов.

### 5.1.3. Твердые покрытия на основе тройных соединений: окислов и карбидов

#### *Твердые покрытия со слоями окислов*

По мнению авторов работ [42, 55] недостаточно внимания уделялось нанокompозитным системам на основе окислов в качестве покрытия режущих инструментов. В частности, покрытиям на основе пленки  $Al_2O_3$ , которые привлекательны тем, что кристаллический окисел алюминия — это твердый материал, обладающий высокой химической и термической стабильностью (до 1000 °C) и износостойкостью [55]. Кроме того, пленки  $Al_2O_3$ , нанесенные на слой TiN, имели остаточные напряжения сжатия, которые действовали как подавитель образования трещин в двухслойных покрытиях, защищали слои нитрида от окисления и снижали количество дефектов в покрытии. Полученные в работе [55] в оптимальных условиях, пленки  $Al_2O_3$  имели гладкую поверхность. Явной колончатой структуры пленок в исследованном диапазоне режимов не наблюдалось. Все покрытия состояли из фазы  $\gamma-Al_2O_3$ . Двухслойные покрытия  $\gamma-Al_2O_3/TiN$  улучшали срок службы режущего инструмента в два раза за счет снижения его износа.

Свои исследования авторы работы [55] продолжили в работе [42]. Целью авторов [42] стало улучшение параметров нанокompозитных материалов путем использования пленок из окисла алюминия и окислов других металлов. Из соображений несмешиваемости материалов, формирующих нанокompозитную структуру, авторы выбрали  $ZrO_2$  в качестве второй фазы для формирования нанокompозитного окисного покрытия  $Al_2O_3/nc-ZrO_2$ .

Второй целью работы [42] являлась оценка потенциала магнетронного распыления для получения нанокompозитных пленок тройных систем Ti-Al-N и Al-Zr-O. Подложки из кремния и нержавеющей стали устанавливали на систему сложного планетарного движения для получения равномерного по толщине покрытия на подложках сложной трехмерной формы. Во время нанесения подложка была нагрета до 700 °С, что облегчало возникновение кристаллических фаз. Для распыления использовали дуальные магнетроны, к каждому из которых был подключен независимый импульсный источник питания. При получении пленки Ti-Al-N распыляли титановую и алюминиевую мишени в смеси аргона и азота биполярными импульсами. При получении пленки Al-Zr-O распыляли алюминиевую и циркониевую мишени в смеси аргона и кислорода. Полученные покрытия имели толщину 2—3 мкм.

Первой на подложку наносили пленку нитрида, состав которой был близок к стехиометрическому, а затем слой окислов. При получении окисных пленок поток кислорода регулировали так, чтобы состав получаемых пленок был стехиометрический. В окисных пленках материалы взаимно мешают кристаллизации во всем исследованном диапазоне составов, исключая пленки, полученные при повышенных температурах 700 °С. Полученные при этой температуре беспримесные пленки ZrO<sub>2</sub> имели моноклинную структуру, но небольшая добавка окисла алюминия приводила к возникновению и стабилизации тетрагональной фазы. Пленки обеих структур имели твердость 17 ГПа. Наиболее высокую твердость 30 ГПа имели наноструктурные пленки pс-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, в которых концентрация ZrO<sub>2</sub> не превышала 8 ат.%. Основным компонентом таких окисных пленок была кристаллическая фаза γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Небольшое количество ZrO<sub>2</sub> распределялось по границам зерен. Когда концентрация ZrO<sub>2</sub> превышала 10 ат.%, пленки становились аморфными с невысокой твердостью 10—13 ГПа.

#### *Твердые покрытия на основе алмазоподобных пленок*

Алмазоподобные пленки (DLC) издавна используются в качестве твердых покрытий. Недостатком этих пленок является их тенденция к отслаиванию из-за высоких напряжений сжатия, которые ограничивают возможную толщину пленок из-за потери их адгезии к подложке. Один из путей решить эту проблему — легировать эти пленки добавкой атомов металла [56]. С этой целью алмазоподобные пленки с примесью металлов Me-DLC (Me: Mo, Ti, W, Nb) наносили реактивным магнетронным распылением металлической мишени диаметром 76 мм в смеси аргона и метана [56]. К магнетрону подводили биполярные импульсы мощностью 100 Вт, частотой 100 кГц, коэффициентом нагрузки 70% и с амплитудой реверсного импульса +40 В. Общее рабочее давление было 5 Па при общем потоке газов 64 мВт. Долю метана в смеси изменяли от нуля до 0,25, исследуя изменения свойств получаемых пленок.

Стеклянные и кремниевые подложки располагали на водоохлаждаемом держателе в 10 см от мишени. Во время нанесения покрытия к держателю подводили ВЧ мощность такую, чтобы достичь отрицательного потенциала смещения на них 200 В. Перед нанесением пленки подложки очищали ионной бомбардировкой 5 мин. при ВЧ мощности 100 Вт в аргонной плазме при давлении 0,5 Па. В этом режиме потенциал автосмещения достигал  $-800$  В.

Скорость нанесения пленки Me-DLC зависела от доли потока метана в общем потоке газов. Для большинства металлов при напуске метана 0,25 от общего потока газов результирующая скорость нанесения пленки примерно в два раза больше, чем в процессах без распыления металлов. Одновременно при увеличении доли метана концентрация металла в пленке уменьшается плавно от единицы до нуля. При концентрации атомов металлов в пленке более 0,4 они непрозрачны. При меньших концентрациях металлическая абсорбция оптического излучения уменьшается, и можно измерить ширину запрещенной зоны у полученных пленок. Она составляет 1,2—1,3 эВ, то есть равна величине, присущей алмазоподобным пленкам без примеси металлов.

Эксперимент показал, что легирование алмазоподобных пленок всеми металлами снизило механические напряжения в получаемых пленках. Если алмазоподобные пленки без примеси металлов имели высокие механические напряжения сжатия — 3 ГПа, то пленки с примесью металла имели минимальные механические напряжения сжатия ниже 1 ГПа при доле метана в потоке 0,03. Образцы, содержащие вольфрам или молибден, оказались вообще ненапряженными при этой доле метана в потоке газов. Когда доля метана в потоке становится более 0,03, напряжения сжатия медленно увеличиваются до 1 ГПа при доле метана 0,25. Тем не менее, такие напряжения сжатия втрое ниже, чем у пленок, полученных в тех же условиях, но без примеси металла (3 ГПа).

Исследование процесса получения алмазоподобных пленок с примесью металла продолжили в работе [57]. В частности, пленки с примесью титана наносили реактивным магнетронным распылением титановой мишени диаметром 150 мм в смеси аргона и метана [57]. Поток аргона был постоянным и равным 32 мВт, а поток метана варьировали в пределах от 4,8 до 32 мВт. Общее рабочее давление было 0,2—0,4 Па. К магнетрону подводили униполярные почти прямоугольные импульсы, полученные модуляцией напряжения источника постоянного тока. Амплитуда импульса тока была 30 А и длительность 300 мкс. Для сравнения в некоторых процессах магнетрон был подключен непосредственно к источнику постоянного тока. Во всех экспериментах источник постоянного тока работал в режиме стабилизации средней мощности разряда, которая осуществлялась изменением паузы между импульсами. Период импульсов  $T$  варьировали от 900 до 13500 мкс. Тогда, чем больше период импульсов, тем больше мгновенная мощность импульса.

Оптическая эмиссия частиц из плазмы разряда измерялась вблизи мишени. Измерялась интенсивность линий Ag (420,1 нм), Ti (365,3 нм) и CН (431,1 нм). Оказалось, что сигнал эмиссии аргона при импульсном распылении пропорционален мгновенной мощности и значительно выше, чем на постоянном токе при той же мощности. Такая же зависимость излучения атомов аргона от мощности наблюдалась в обоих разрядах при добавке малых количеств метана. Объясняется это тем, что разрежение газа у мишени, возникающее из-за его нагрева, в паузах между импульсами прерывается, и в это время локальная плотность (парциальное давление) частиц газа приближается к своей исходной величине. То есть локальная плотность газа вблизи мишени при импульсном распылении выше, чем при распылении на постоянном токе. Это выглядит как локальное увеличение давления у мишени перед началом каждого следующего импульса. Это приводит к различиям в условиях реактивного процесса нанесения пленки при импульсном распылении и распылении на постоянном токе.

Показано, что без напуска метана интенсивность излучения атомов титана почти не зависела от типа разряда, импульсного или постоянного, и была пропорциональна мощности разряда. При напуске метана увеличение локальной плотности молекул метана вблизи мишени во время паузы между импульсами, в свою очередь, приводит к большей степени покрытия мишени атомами углерода и, следовательно, к понижению скорости распыления атомов титана. Поэтому эмиссия от атомов титана в импульсном режиме ниже, чем в режиме постоянного тока.

Достаточно большой поток метана, добавленный к аргону, приводит к осаждению слоя CН на поверхности титановой мишени, что не только снижает скорость распыления титана, но и усиливает описанные выше эффекты. Поэтому эмиссия от частиц CН выше при импульсном распылении, чем при распылении на постоянном токе. Максимум эмиссии от частиц CН наблюдался прежде, чем ток разряда достигал своего максимума. Это указывает на то, что образование этих частиц связано не только с рераспылением частиц CН<sub>х</sub>, но также, частично, с реакцией в газовой фазе.

Алмазоподобные пленки можно получать и в неактивном процессе. Например, в работе [47] алмазоподобные пленки с примесью хрома получали в установке, содержащей четыре магнетрона, образующих замкнутую магнитную ловушку для электронов. На двух магнетронах были установлены мишени углерода, на двух других — хрома. Для улучшения адгезии сначала наносили слой хрома толщиной 0,2 мкм, затем наносили основной слой покрытия из углерода с примесью 5 ат.% хрома. В это время на подложку подавали импульсное отрицательное смещение. Наибольшую твердость покрытия 35 ГПа получили при амплитуде смещения 90 В.



## 5.2. Магнетронное распыление в среде двух реактивных газов

### 5.2.1. Оксинитриды

В последнее время привлек к себе внимание новый класс тройных соединений — оксинитриды металлов. Они интересны с научной и технологической точек зрения из-за своих разнообразных свойств, которые можно плавно менять от свойств нитрида до свойств окисла. Контролируя соотношение содержания кислорода и азота, можно получать заданные величины таких свойств, как ширина запрещенной зоны, спектр пропускания, кристаллографическая структура, а также механические свойства.

Популярный способ получения пленок оксинитридов — магнетронное распыление одного материала в среде двух реактивных газов [58—64]. Такой способ значительно более сложен, чем процесс с одним реактивным газом, из-за необходимости строгого контроля напуска одновременно двух газов. Дело в том, что оба реактивных газа одновременно влияют, конкурируя друг с другом, на электрические параметры разряда, состояние поверхности мишени и на сигнал, используемый для контроля процесса, например, сигнал оптического спектрометра или масспектрометра.

В процессах с двумя реактивными газами поверхности пленки и мишени покрываются слоем не одного химического соединения, а двух: окисла и нитрида материала мишени. При этом существует опасность, что реакция с более активным газом приведет к тому, что поверхность мишени полностью покроется слоем химического соединения этого газа с материалом мишени, после чего второй менее активный газ уже не будет взаимодействовать с мишенью и влиять на состояние ее поверхности. В этой ситуации вывести мишень из этого состояния, даже уменьшая поток более активного газа, уже затруднительно из-за гистерезисных явлений [62].

Теоретическое рассмотрение распыления в среде двух газов было проведено на основе модели Берга, развитой для условий распыления в среде двух реактивных газов [60, 65, 66]. Модель предсказывает, что при наличии двух реактивных газов в разряде его характеристики содержат одну гистерезисную петлю. И существует только один надежный и универсальный способ сделать стабильными все режимы реактивного процесса: необходимо использовать контроль парциального давления каждого реактивного газа для управления их напуском. В результате если парциальные давления газов возрастут, то из-за реакции устройства контроля их напуск уменьшится, возвращая парциальные давления газов к первоначальной величине.

Величина парциального давления каждого реактивного газа отражает его концентрацию в разряде, которая, в свою очередь, зависит от величины потока этого газа в камеру и от скорости поглощения его растущей пленкой. Скорости поглощения каждого реактивного газа растущей пленкой, в свою очередь, определяются скоростью нанесения, степенью покрытия поверхностей пленки и мишени обоими химическими соединениями, как нитридом, так и окислом. Даже при небольшом произвольном увеличении степени покрытия скорость распыления мишени уменьшится, соответственно уменьшатся скорости нанесения и поглощения газов растущей пленкой. Таким способом, при стабилизации парциального давления газов состояние поверхности мишени будет удержано на заданном уровне [62]. Наиболее пригодным в данном случае способом измерения давления каждого газа является масспектрометрический, который может отслеживать одновременно два различных сигнала от двух реактивных газов.

Различные способы масспектрометрического контроля при получении оксинитридов на основе кремния и титана экспериментально исследовались в работах [59, 62]. Парциальные давления кислорода и азота измерялись быстродействующим масспектрометром с дифференциальной откачкой, способным одновременно контролировать парциальные давления четырех газов. Полученные сигналы управляли напуском этих газов. Давление аргона было фиксировано на уровне 0,47 Па. Магнетрон с титановой мишенью был подключен к импульсному ИП с частотой униполярных импульсов 100 кГц, коэффициентом нагрузки 80% и мощностью 1 кВт [59].

Предварительными данными были гистерезисные кривые, экспериментально полученные для простых систем титан-азот и титан-кислород (рис. 5.25). Авторы определили, что в системе титан-кислород требуется больший поток кислорода для начала образования химического соединения на границах зоны

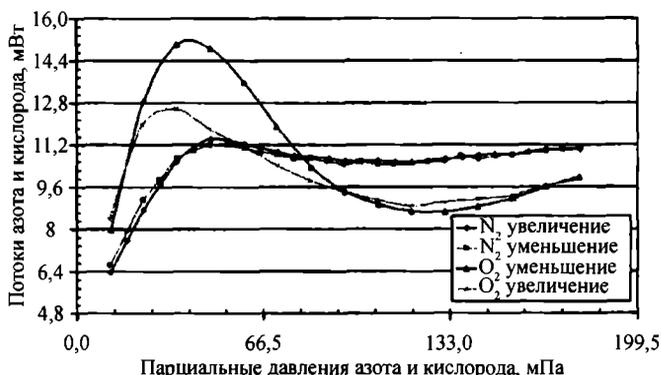


Рис. 5.25. Графики зависимостей потоков азота и кислорода при изменении парциального давления азота или кислорода для систем реактивного распыления титан-азот и титан-кислород [59]

эрозии мишени, чем в системе титан-азот. Кроме того, ширина гистерезиса для системы титан-кислород примерно равная 6,4 мВт значительно превышает ширину для системы титан-азот примерно равную 0,8 мВт. Это объясняется, по-видимому, значительно большей энтальпией образования окисла титана по сравнению энтальпией образования его нитрида.

Далее в работе [59] исследовали управление напуском реактивных газов двумя способами. Первый, несколько упрощенный, состоял в том, что напуск одного газа устанавливался по заданной величине его потока, а другого — варьировался в широких пределах, отслеживая заданную величину его парциального давления. Второй способ состоял в том, что измерялись парциальные давления каждого реактивного газа, причем опробовали два варианта осуществления этого способа управления процессом. Первый вариант — изменять парциальные давления каждого реактивного газа как отношение одного к другому. Второй вариант — фиксировать парциальное давление одного газа и варьировать парциальное давление другого газа.

Используя первый способ, авторы [59] сначала фиксировали поток кислорода и варьировали парциальное давление азота, а затем наоборот. Наличие заранее установленного потока кислорода заметно снизило поток азота, потребный для достижения заданного парциального давления азота [59]. Это было связано с тем, что мишень уже частично покрыта слоем окисла, снижающего скорости роста пленки и поглощения реактивных газов. При малом потоке кислорода 8 мВт форма характеристик разряда при изменении потока азота была подобна форме характеристик, показанных на рис. 5.25. При большем заранее установленном потоке кислорода 11,2 мВт (рис. 5.26) уменьшение потока азота, потребного для достижения заданного парциального давления азота, было значительно больше (можно сравнить графики на рис. 5.25 и рис. 5.26). Кроме того, в характеристиках разряда (рис. 5.26) появились неоднозначности при давлениях около 0,16 Па, которые делают управление процессом ненадежным.

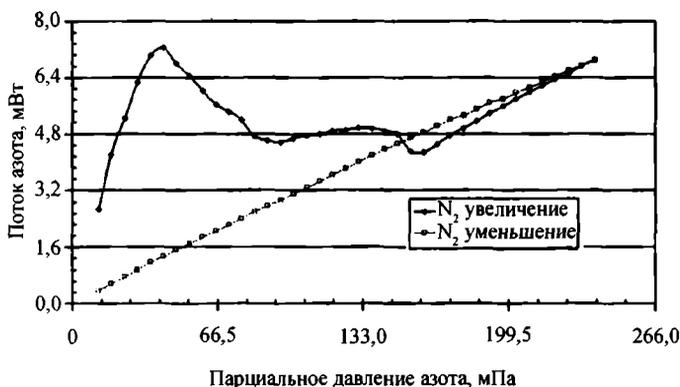


Рис. 5.26. Графики зависимостей потока азота при изменении его парциального давления при фиксированном потоке кислорода 11,2 мВт [59]

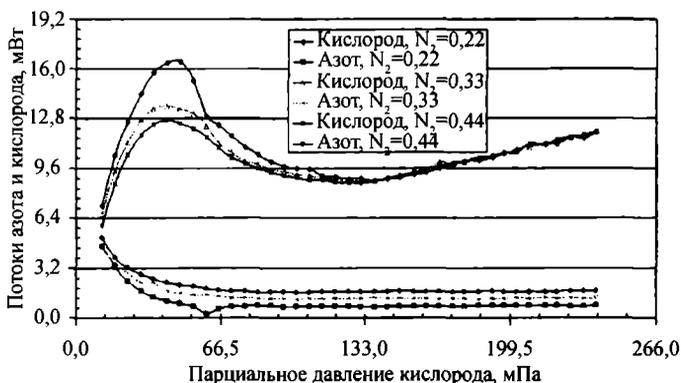
При еще большем заранее установленном потоке кислорода 14,4 мВт равновесное парциальное давление кислорода резко выросло даже при совсем небольшом росте парциального давления азота. Это происходило из-за полного покрытия поверхности мишени слоями химических соединений, что резко снизило скорость распыления титана и поглощение кислорода растущей пленкой.

Кислород оказался доминантным газом по отношению к азоту в процессе реактивного распыления в среде двух реактивных газов. Это связано с большей энергией образования окисла и с меньшим его коэффициентом распыления, что затрудняет его удаление с поверхности мишени. Кроме того, он поглощался пленкой гораздо с большей скоростью, чем азот. Поэтому при обратном ходе, то есть при снижении парциального давления азота, поток азота снижался прямо пропорционально парциальному давлению азота. Объясняется это тем, что на поверхности мишени образовался уже сплошной слой окисла, который не удалялся, поэтому скорости нанесения пленки и поглощения ею азота практически не менялись.

В обратной ситуации при заранее установленном потоке азота, когда меняли парциальное давление кислорода, парциальное давление кислорода менялось плавно. При этом, как и в предыдущем случае, заранее установленный поток азота несколько снижал поток кислорода, потребный для достижения заданного парциального давления кислорода, но на величину, гораздо меньшую, чем в предыдущем случае. Форма характеристики поток/давление оставалась неизменной, независимой от величины потока азота. Все режимы оставались устойчивыми, так как напуск кислорода контролировали по его парциальному давлению.

Таким образом, получение оксинитридов при упрощенном контроле напуска реактивных газов, когда напуск одного газа (особенно кислорода) контролировался по его потоку, а другого газа (азота) по его парциальному давлению, ненадежно [58, 59, 62]. Это связано с тем, что при увеличении напуска азота давление кислорода в камере вырастет настолько, что поверхность мишени полностью окисляется. Кроме того, такой способ не обеспечивает однозначности характеристик разряда. В то же время в противоположной ситуации, если напуск азота контролировался по его потоку, а кислорода — по его парциальному давлению, то надежный контроль процесса возможен.

Используя второй способ управления процессом, авторы [59] сначала фиксировали парциальное давление одного газа и варьировали парциальное давление другого газа, а затем наоборот. В первой серии экспериментов фиксировали парциальные давления азота: 0,22, 0,33 и 0,44 Па. Эти давления соответствовали окрестностям максимума на зависимостях потока реактивного газа от его давления (рис. 5.25). Затем они плавно меняли парциальное давление кислорода в ди-



**Рис. 5.27.** Графики зависимостей потоков азота и кислорода при изменении парциального давления кислорода при трех фиксированных парциальных давлениях азота [59]

апазоне 0,12—0,24 Па. Верхнее давление этого диапазона было выбрано, чтобы заведомо полностью окислить поверхность мишени. Во второй серии экспериментов фиксировали парциальные давления кислорода: 0,22, 0,33 и 0,44 Па. Затем плавно меняли парциальное давление азота в диапазоне 0,12—0,24 Па.

Потоки кислорода и азота как функции парциального давления кислорода показаны на рис. 5.27 для трех выбранных парциальных давлений азота. Получили кривые типичной формы. Чем больше было заданное парциальное давление азота, тем меньше был поток кислорода, требуемый, чтобы поддержать заданное его парциальное давление. Но поскольку кислород — доминантный газ, то уменьшение его потока из-за большего количества азота было незначительно. Наоборот, когда увеличивали парциальное давление кислорода, поток азота быстро падал, даже если его парциальное давление было фиксировано.

В следующих экспериментах [59] измеряли парциальные давления обоих газов, и давление второго газа задавали в долях от давления первого. В частном случае, когда задали равенство давлений, получили результат, показанный на рис. 5.28. Форма кривых осталась прежней, только для азота ситуация изменилась. Его поток значительно снизился по сравнению с тем, который был при отсутствии кислорода. Кислород оказался действительно доминантным газом в процессе реактивного распыления в среде двух реактивных газов. Напомним, что все точки на графиках рис. 5.25, 5.27 и 5.28 представляют устойчивые режимы реактивного разряда, так как управляющими сигналами были парциальные давления реактивных газов.

Результаты, аналогичные результатам для оксинитрида титана, были получены при нанесении пленок оксинитрида кремния в работе тех же авторов [62] и в работах других авторов [61, 64]. В этих работах подтверждена надежность контроля процесса по парциальным давлениям двух газов с помощью масспектрометра при получении пленок Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> реактивным распылением из дуальных

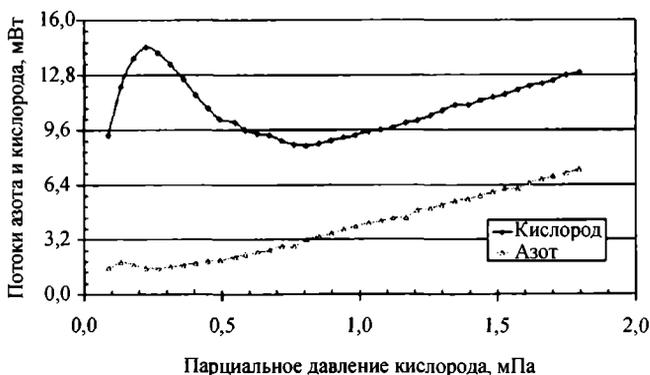


Рис. 5.28. Графики зависимостей потоков азота и кислорода при изменении равных парциальных давлений азота и кислорода [59]

магнетронов. Это позволило стабилизировать процесс и достичь высоких скоростей нанесения пленок заданного состава, в том числе и стехиометрических.

Дуальные магнетроны с кремниевыми мишенями были подключены к источникам униполярных импульсов с частотой 50 кГц [61]. Мощностью ИП и потоками газов управлял компьютер. Компьютер позволял автоматически изменять потоки газов, электрические параметры разряда, давление в камере и т. п. в соответствии с заданной программой через каждые 0,1 с. Управляемый переход от пленки окисла к пленке нитрида занимал не более 3 с, при этом получался слой толщиной примерно 3 нм. За это время коэффициент преломления изменялся от 1,46 до 2,05.

Целью работы [61] была разработка технологии получения оптических фильтров с помощью одного магнетрона. Оптические фильтры, как известно, состоят из чередующихся слоев веществ с высоким и низким коэффициентом преломления. Такими веществами в данном случае были нитрид и окисел кремния, которые можно было получать распылением одного материала — кремния. Такие слои в [61] получали, распыляя кремниевые мишени в смеси, содержащей инертный газ (аргон) и один из двух реактивных газов: кислород или азот. Еще более широкие возможности для конструирования фильтров открывает возможность получать слои с плавно меняющимся по толщине слоя коэффициентом преломления. Нужный градиент коэффициента преломления создавали, изменяя во время нанесения слоя соотношение содержания в смеси двух реактивных газов. На основе таких слоев были созданы эффективные узкополосные и многозонные оптические фильтры.

Таким образом, контроль напуска двух газов по парциальному давлению каждого из них гарантирует воспроизведение и поддержание заданной рабочей точки [59—62, 64]. Однако одновременный контроль парциального давления двух реактивных газов сложен и дорог. Поэтому предложен более дешевый способ, заключающийся в контроле напуска только одного газа по парциальному

давлению каким-либо известным способом, а поток второго газа меняется пропорционально потоку первого с сохранением их заранее заданного соотношения [67]. Целесообразно измерять парциальное давление кислорода и по нему регулировать его поток, а поток азота поддерживать в заданном соотношении с потоком кислорода. Это связано с большей «реактивностью» (доминантностью) кислорода. Если его поток будет следовать за величиной потока азота, а не наоборот, мишень может перейти в полностью окисленное состояние.

Получением пленок оксинитридов переходных металлов (титан, тантал, цирконий, гафний и ниобий) занимались авторы работы [68]. Авторы продемонстрировали, что можно получить различные оксинитриды переходных металлов реактивным магнетронным распылением на постоянном токе. Мишень металла расплывалась в магнетроне в смеси аргона, азота и кислорода при различных их соотношениях. Для исключения гистерезиса и получения воспроизводимых результатов использовали низкие скорости распыления при малом токе разряда 0,9 А (см. раздел 4.2.1).

После очистки поверхности мишени распылением в аргоне в камеру добавляли кислород до полного окисления поверхности мишени. Затем в последую-

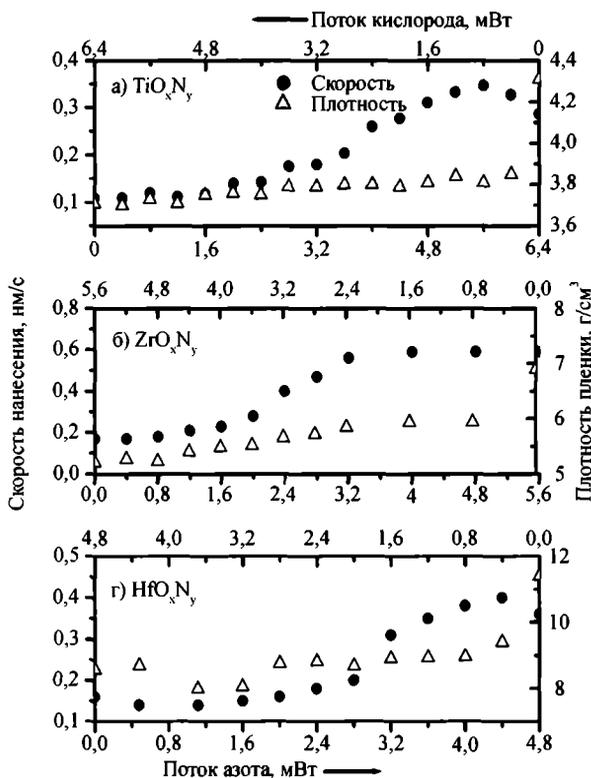


Рис. 5.29. Скорость нанесения и плотность пленок оксинитридов различных металлов при изменении отношения потоков кислорода к азоту [68]

шей серии экспериментов его поток последовательно уменьшали, а поток азота увеличивали так, чтобы суммарное давление оставалось постоянным. Включение азота в эти пленки существенно меняло свойства полученных соединений (рис. 5.29): увеличивалась их плотность и пропорционально ей коэффициент преломления, уменьшались ширина запрещенной зоны и шероховатость поверхности пленки. При этом сохранялась прозрачность пленок в видимой части спектра. Скорость нанесения увеличивалась в 3 раза по сравнению со скоростью роста пленки окисла (рис. 5.29).

Свойства полученных пленок оксинитрида титана ( $TiN_xO_y$ ), как показано выше, существенно зависят от соотношения потоков азота и кислорода. В воздухе оно постоянно и равно 79:21, поэтому в работе [69] использовали воздух в качестве смеси реактивных газов. В смеси воздуха с аргоном получали пленки оксинитрида титана реактивным магнетронным распылением. Это позволило проводить процесс нанесения при сравнительно высоких остаточных давлениях в камере, в частности  $1,3 \cdot 10^{-2}$  Па, которое значительно превышает обычно используемое в вакуумных установках, например  $6,6 \cdot 10^{-4}$  Па. Из-за этого время откачки крионасосом вакуумной камеры размером  $500 \times 500 \times 400$  мм<sup>3</sup> до начала нанесения сократилось от 20 до 3 мин. Таким образом, такой процесс позволяет значительно (на 85%) снизить время получения пленок оксинитрида титана [69]. Титановую мишень диаметром 140 мм распыляли постоянным током мощностью 400 Вт [69]. Время нанесения было 20 мин. Подложка не нагревалась, на нее подавалось постоянное смещение  $-50$  В. В этих условиях исследовали процесс нанесения при изменении соотношения потоков воздух/аргон. Было выяснено, что когда отношение потоков воздух/аргон росло от 0,15 до 0,3 (0,1—0,4):

- напряжение разряда росло от 440 до 510 В,
- цвет пленок менялся от светло-желтого до темно-желтого,
- состав пленок менялся так, как показано на рис. 5.30. Концентрация кислорода в пленках росла от 11 до 26%, а концентрация титана медленно снижалась,

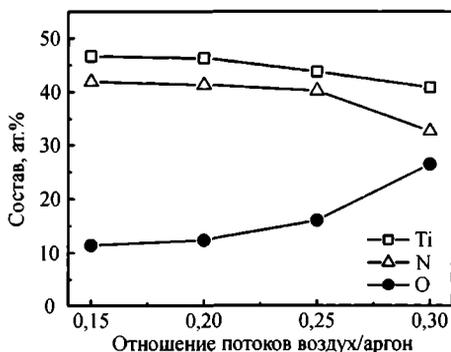


Рис. 5.30. Состав пленок оксинитрида титана в зависимости от отношения потоков воздух/аргон при остаточном давлении  $1,3 \cdot 10^{-2}$  [69]



ким путем кластерную структуру покрытия. Покрытия, не содержащие иттрия, имели в основном моноклинную фазу со следами тетрагональной фазы оксинитрида циркония. Покрытия окисла циркония, легированные  $Y_2O_3$ , содержали, в основном, тетрагональную фазу. Авторы пришли к выводу, что увеличением соотношения  $N_2/O_2$  возможно стабилизировать высокотемпературную фазу окисла циркония.

Способом, аналогичным используемому в работах [68, 70], получали оксинитриды молибдена [71]. Сумму потоков двух реактивных газов держали постоянной 0,1 Вт. При этом поток азота меняли в диапазоне от 0,08 до 0,1 Вт, а кислорода от нуля до 0,016 Вт. Увеличение парциального давления кислорода приводило сначала к уменьшению размера кристаллического зерна в пленке. А при еще больших парциальных давлениях кислорода приводило к аморфизации пленок, из-за чего твердость, модуль упругости пленки и напряжения в ней снижались.

Оксинитриды на основе ниобия получали в работе [72] реактивным магнетронным распылением ниобиевой мишени в смеси аргона, кислорода и азота. К магнетрону был подключен ИП, выдающий биполярные импульсы с частотой 50—250 кГц. Для получения высоких скоростей нанесения и стабильного процесса были выбраны частота импульсов 100 кГц и длительность реверсного импульса 1456 нс. Плотность тока на мишень была 100 А/м<sup>2</sup>. Напуск газов контролировался по их потокам. При добавлении одного из реактивных газов к аргону скорость нанесения пленки снижалась. Скорость снижалась и при добавлении второго реактивного газа к смеси первого реактивного газа с аргонном. Так как контроль напуска реактивных газов осуществлялся по их потокам, характеристики разряда содержали гистерезис. Тем не менее, были получены пленки нитрида, содержащие одну фазу NbN, и пленки окисла, содержащие фазы NbO, NbO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. При добавлении одновременно обоих реактивных газов влияние кислорода было намного сильнее. Полученные пленки окислов и оксинитридов ниобия имели гладкую поверхность и были аморфными. Твердость пленок оксинитридов была ниже твердости пленок ниобия.

В следующей работе [73] авторы работы [72] продолжили получение и исследование пленок оксинитрида ниобия. В новой работе сравнивали распыление на постоянном токе и импульсное распыление. Режим импульсного распыления был тот же, что и в [72]. Подложки не нагревали. При обоих способах распыления пробоев не было. Их отсутствие при нанесении диэлектрических пленок распылением на постоянном токе авторы объясняют тем, что слои оксинитрида на поверхности мишени ниобия были недиэлектрические (NbO — металлоподобное соединение, NbO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — полупроводники). Пленки с концентрацией кислорода более 55% — диэлектрические, а с менее 55% — металлоподобные. Чтобы получить пленки Nb-O-N с различным со-

Таблица 5.6. Химический состав, скорость нанесения и толщина пленок Nb-O-N в зависимости от способа распыления и потока кислорода [73]

Но- мер об- разца	Способ распыления	Поток кисло- рода, мВт	Соотноше- ние потоков кислорода и азота	Состав пленок, ат. %				Ско- рость, мкм/ч	Тол- щина плен- ки, нм
				Nb	N	O	Ar		
1	Пост. ток	4	1,2	38,1	27,5	33,7	0,7	4,6	460
2	Пост. ток	6,4	1,9	37,0	21,8	40,7	0,5	4,7	470
3	Пост. ток	12	6,0	29,7	9,9	59,2	1,2	5,3	450
4	Импульсный	4	3,7	32,3	14,3	52,3	1,1	2,5	460
5	Импульсный	6,4	16,7	30,4	3,8	63,4	2,4	2,6	470
6	Импульсный	12	Бесконечное	30,4	0,0	67,3	2,3	1,3	460

держанием кислорода, поток азота держали постоянным 8 мВт, в то время как поток кислорода увеличивали до 12 мВт. Состав полученных пленок приведен в табл. 5.6. Как видно из таблицы, содержание кислорода в пленке увеличивалось в диапазоне 33,7—67,3 ат.%, а отношения концентраций кислорода и азота увеличивалось в диапазоне от 1,2 до бесконечности. Концентрация ниобия несколько уменьшалась (с 38,1 до 30,4%). Одновременно концентрация азота снижалась от 27,5% до нуля. Доля аргона в пленке не зависела от способа распыления и увеличивалась с увеличением отношения концентраций кислорода и азота от 0,7 до 2,3%.

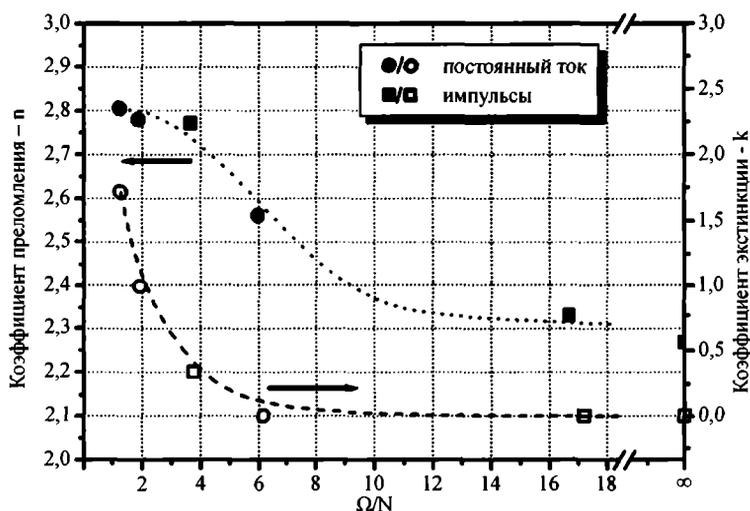


Рис. 5.31. Коэффициент преломления —  $n$  и коэффициент экстинкции —  $k$  для излучения с длиной волны 633 нм приведены для пленок Nb-O-N в зависимости от отношения концентраций кислорода и азота в пленке [73] (светлые символы — коэффициент экстинкции, темные символы — коэффициент преломления)

При росте концентрации кислорода в пленке до 40 ат.% структура пленок менялась от колончатой кристаллической к аморфной. Оптическое пропускание пленок Nb-O-N росло с увеличением концентрации кислорода. Только диэлектрические пленки имели высокое пропускание для излучения с длиной волны более 350 нм. Коэффициент преломления —  $n$  и коэффициент экстинкции —  $k$  для излучения с длиной волны 633 нм приведены на рис. 5.31. Наибольший коэффициент преломления получен для металлоподобных пленок с малым количеством кислорода. Затем он уменьшается с увеличением отношения концентраций кислорода и азота. Коэффициент преломления прозрачных и полупрозрачных пленок был 2,3—2,6. Коэффициент экстинкции тоже уменьшается с увеличением отношения концентраций кислорода и азота.

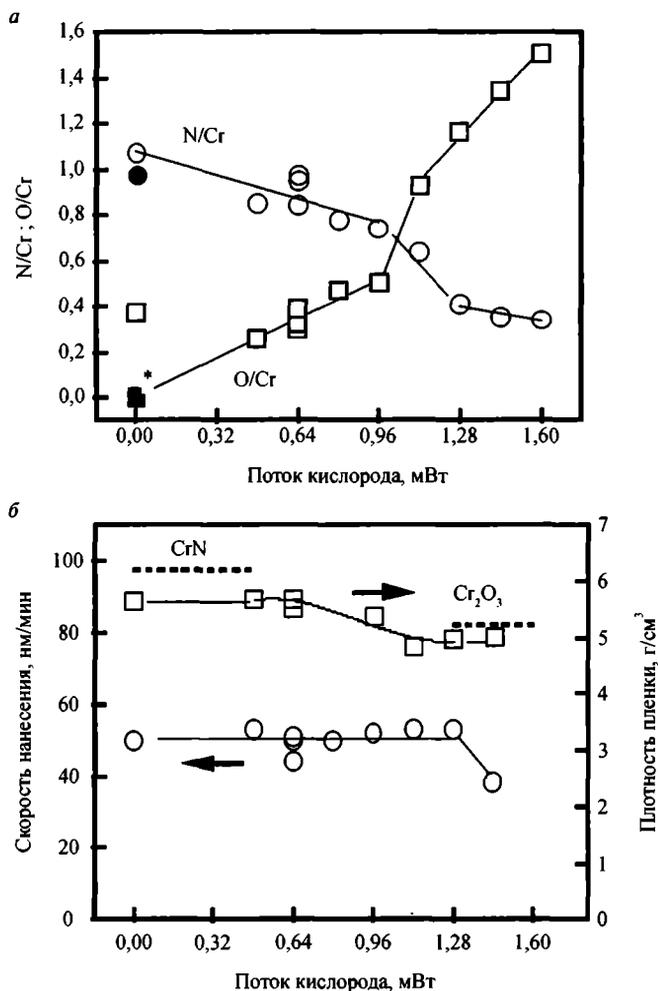
Пленки, нанесенные распылением на постоянном токе, имели более высокое поглощение, чем при импульсном распылении. Это связано с тем, что при том же потоке кислорода концентрация кислорода в пленке более высока при импульсном распылении, чем на постоянном токе (табл. 5.6). Причиной этого является меньшая скорость нанесения при импульсном распылении из-за того, что во время реверсного импульса распыление отсутствует. Авторы сделали вывод, что все рассмотренные свойства пленок Nb-O-N не зависят от способа нанесения (распыление на постоянном токе или импульсное распыление), несмотря на то, что скорости нанесения отличаются в два раза. Свойства пленок зависят в основном от отношения концентраций кислорода и азота в пленке.

В работе [74] исследовали оптические и электронные свойства пленок оксинитрида хрома  $\text{CrO}_x\text{N}_y$ , которые получали реактивным магнетронным распылением на постоянном токе из хромовой мишени в смеси аргона и реактивных газов — кислорода и азота. Отношение парциальных давлений азота и аргона поддерживали равным единице, чтобы соотношение азота и хрома в пленке было равным единице. Парциальное давление кислорода варьировали от нуля до 0,03 Па, что обеспечило получение пленок:  $\text{CrO}_x$ ,  $\text{CrN}_x$  или  $\text{CrO}_x\text{N}_y$  (рис. 5.32). В некоторых экспериментах использовали в качестве окислителя газ  $\text{N}_2\text{O}$ , который облегчает контроль процесса реактивного распыления, поскольку относительно низкое количество кислорода в молекуле  $\text{N}_2\text{O}$  требует в три раза более высокий поток этого газа по сравнению с чистым кислородом для получения той же концентрации кислорода в пленке. Чтобы исключить гистерезис из характеристик разряда, использовали высокие скорости откачки — 0,1 м<sup>3</sup>/с при сравнительно небольшой фиксированной мощности разряда 200 Вт.

Зависимости состава, плотности и скорости нанесения пленок от потока кислорода имеют типичный вид, показанный на рис. 5.32. Как всегда, чем больше поток кислорода, тем больше его концентрация в пленке. Она достигает величины, превышающей соотношение [O]/[Cr] для стехиометрических пленок (1,5 для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Авторы предполагают, что это превышение объясняется

имплантацией в пленку ускоренных отрицательных ионов кислорода. Этот же эффект при больших потоках кислорода в отсутствие азота создает максимальное отношение в пленке  $[O]/[Cr] = 2,0$ .

При росте потока кислорода отношение  $[N]/[Cr]$  уменьшается в три раза, одновременно отношение  $[O]/[Cr]$  увеличивается в пять раз (рис. 5.32). Это различие объясняется более высокой энтальпией образования окисла хрома (564 кДж/моль) по сравнению с нитридом хрома (125 кДж/моль). Изменение состава пленок от  $CrN$  до  $Cr_2O_3$  сопровождалось ростом величины их удельного сопротивления на пять порядков и уменьшением поглощения пленок в оптическом диапазоне. При атомном отношении  $[O]/[Cr]$  примерно 1,3 у пленок



**Рис. 5.32.** Состав пленок, выраженный как отношение  $[O]/[Cr]$  и  $[N]/[Cr]$  в пленке (а), и толщина пленок и их плотность (б) в зависимости от потока кислорода в камеру [74]. Пунктирные линии — плотность соответственно  $CrN$  и  $Cr_2O_3$

значительно увеличивалась ширина запрещенной зоны из-за имеющего место фазового перехода.

Как видно из рис. 5.32, скорость нанесения пленки не менялась при росте потока кислорода до 1,1 мВт, что и ожидалось, так как степень покрытия поверхности мишени окислом хрома не увеличивалась. Только при более высоких потоках кислорода начался переход от металлической поверхности к окисленной, что сопровождалось падением скорости нанесения на 10%. Этого можно было ожидать, так как плотность нитрида хрома ( $6,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) больше на 12% плотности окисла хрома ( $5,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>). Плотность пленок, как обычно, ниже плотности тех же объемных веществ. Из-за низкой температуры подложек пленки имели структуру аморфной матрицы из окисла хрома с включением в нее нанокристаллов нитрида хрома.

Исследование свойств нитридов переходных металлов продолжено в работе [75]. Основной целью было исследование механических свойств пленок W-N и W-O-N в зависимости от их состава. Пленки получали, распыляя вольфрамовую мишень магнетроном на постоянном токе. Пробой отсутствовали. Процесс вели в смеси аргона с азотом или с азотом и кислородом. Общее давление газовой смеси поддерживали 0,3 Па, плотность тока на мишень 100 А/м<sup>2</sup>, подложка была под плавающим потенциалом и во время процесса набирала температуру 350 °С. При получении пленок оксинитрида вольфрама давление аргона было постоянным 0,15 Па, а парциальные давления азота и кислорода меняли в диапазонах от 0 до 0,145 Па и от 0 до 0,075 Па соответственно.

При получении пленок нитрида вольфрама увеличение парциального давления азота от 0 до 0,225 Па вызывало почти линейное увеличение концентрации азота в пленке от 0 до 55 ат.%. Наибольшую твердость 20—40 ГПа получили у пленок нитрида вольфрама, имеющих кристаллическую структуру. Причем твердость была тем больше, чем больше концентрация вольфрама. А у пленок оксинитрида вольфрама твердость уменьшалась с увеличением концентрации кислорода с 33 до 15 ГПа, что было связано с изменением фазового состава пленок — появлением аморфной окисной фазы. Подобная тенденция наблюдалась и для модуля упругости пленок. Модуль упругости пленок и механические напряжения в них линейно зависели от твердости пленок.

#### *Импульсная подача кислорода*

В вышеописанных работах [68, 71, 72, 74] целью было получение пленок различного состава для оценки их свойств. Поэтому вопрос о воспроизводимости процесса нанесения и оптимальности режимов с точки зрения получения максимальных скоростей нанесения в них не обсуждался. Поскольку, как мы видели, для воспроизводимого получения пленок оксинитридов необходимо контролировать парциальные давления обоих реактивных газов, что достаточно сложно и требует дорогостоящего оборудования, были предприняты поиски обходных

путей контроля процесса, менее дорогих и сложных. Среди них важное место занимает способ импульсной подачи реактивного газа в камеру. Использование импульсного напуска реактивного газа для стабилизации реактивного процесса с одним реактивным газом было описано в главе 4. Как оказалось, этот метод полезен и при управлении процессом с двумя реактивными газами.

Такой способ управления процессом получения пленок оксинитридов титана разработали и исследовали в своих работах Martin с сотрудниками [76—78]. Они назвали свой метод RGPP (the reactive gas pulsing process) — процесс с импульсным напуском реактивного газа. В работах [76—78] магнетрон с титановой мишенью был подключен к ИП, работающему в режиме стабилизированного тока. Сначала магнетрон включали в смеси аргона и азота, поток которого был достаточным для полного покрытия поверхности мишени слоем нитрида титана. Далее потоки этих газов сохраняли неизменными во всех последующих экспериментах. Затем авторы использовали импульсный напуск кислорода для контролируемого получения пленок оксинитридов заданного состава. Все параметры импульсов напуска кислорода задавались компьютером. Амплитуда величины потока кислорода в каждом импульсе была такой, чтобы обеспечить переход поверхности мишени в полностью окисленное состояние. Одновременно в ходе процесса измеряли величины парциальных давлений реактивных газов и напряжение разряда. Авторы провели объемное экспериментальное исследование описанного процесса с целью оптимизации периода импульсов, их формы и коэффициента нагрузки.

Сравнивались импульсы шести различных форм: прямоугольные, экспоненциальные, синусоидальные и треугольные: симметричные — с подъемом или со спуском. Было установлено [76—78], что прямоугольные и экспоненциальные импульсы — наиболее подходящие для получения пленок оксинитрида титана с широким диапазоном его оптических свойств: от свойств поглощающего свет нитрида до свойств оптически прозрачного оксида. Это было связано с тем, что у таких импульсов была явная пауза в напуске кислорода, во время которой поверхность мишени переходила из состояния полностью окисленной в состояние полностью покрытой только нитридом. При этом длительность паузы должна была быть достаточной для осуществления этого перехода. Авторы считают, что предложенный процесс может быть полезен не только при нанесении однородных слоев нужного состава, но и для получения слоистых структур из нитрида, оксида и различного состава оксинитридов.

Метод RGPP, разработанный в работах Martin с сотрудниками [76—78], использовали и исследовали в работах [79, 80] для управления процессом получения пленок оксинитрида ниобия. В этих работах пленки Nb-N-O получали реактивным магнетронным распылением ниобиевой мишени в смеси аргона, азота и кислорода. Распыление вели в режиме стабилизированного постоянно-

го тока. Средняя плотность тока на мишень была  $100 \text{ А/м}^2$ . Поток азота был постоянным (4,64 мВт), а поток кислорода пульсировал в диапазоне 0,8–6,7 мВт. Форма импульсов напуска кислорода была треугольная. Период импульсов 10 с [79] или 10, 40 и 100 с [80], коэффициент нагрузки был 0,3, 0,6 и 0,9. В результате авторы воспроизводимо получали пленки оксинитрида ниобия по составу близкие к стехиометрическому.

Во время распыления по методу RGPP измерялись параметры процесса, такие как напряжение разряда, общее давление, потоки газов и их парциальные давления (рис. 5.32 и 5.33). Как видно, напряжение разряда в своих изменениях строго следует за изменениями потока кислорода. Только спад напряжения после пика отличается от спада величины потока и близок по форме к экспоненте из-за задержки, вызванной поступлением кислорода в плазму из-за удаления кислорода с окисленной поверхности мишени. Это же является причиной большего размаха колебаний напряжения разряда (130 В) у импульсов с периодом 100 с по сравнению с колебаниями напряжения разряда (90–100 В) у импуль-

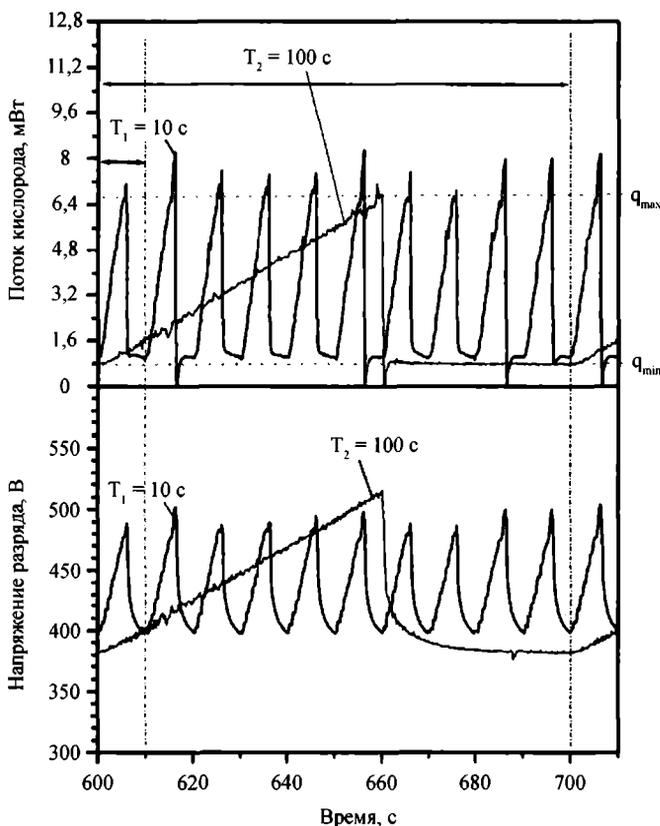
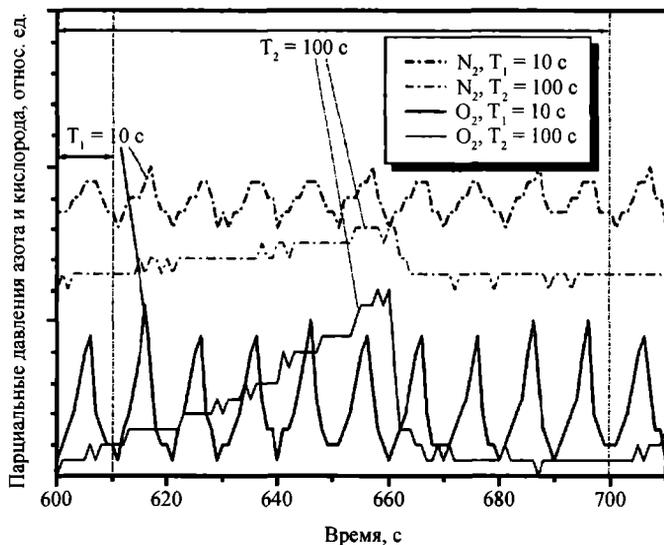


Рис. 5.33. Поток кислорода и напряжение разряда во время процесса RGPP при периодах напуска кислорода 10 и 100 с и коэффициенте нагрузки 0,6 [80]



**Рис. 5.34.** Парциальные давления кислорода и азота во время процесса RGPP при периодах напуска кислорода 10 и 100 с и коэффициенте нагрузки 0,6 [80]

сов с периодом 10 с. При более длительном импульсе больше кислорода может успеть инкорпорироваться на поверхности мишени, и поэтому больше кислорода должно быть удалено во время выключенного напуска кислорода. Увеличение потока кислорода приводит к увеличению напряжения разряда во время импульса из-за уменьшения вторичной электронной эмиссии из окисленной поверхности мишени ниобия.

Парциальное давление кислорода тоже следует за изменениями потока кислорода (рис. 5.33). Аналогично ведет себя парциальное давление азота, несмотря на то, что его поток остается постоянным. Это объясняется тем, что когда кислород окисляет поверхность мишени, которая из-за этого распыляется слабее, азот поглощается пленкой меньше, и его количество в плазме растет, что и фиксируется квадрупольным масспектрометром. Таким образом, в процессе RGPP поведение системы Nb-O-N аналогично поведению системы Ti-O-N, как это было описано выше [76—78]. Структура полученных пленок была слоистой и тем ближе к гомогенной, чем меньше был период импульсов напуска кислорода. При периоде импульсов 10 секунд толщина слоев была примерно 10 нм.

В работах [81, 82] пленки Ta-O-N были получены реактивным магнетронным распылением на постоянном токе 2 А из танталовой мишени при использовании  $N_2$  и  $O_2$  как реактивных газов. Поток аргона и азота были постоянными. Скорость откачки была небольшой, не превышающей  $0,02 \text{ м}^3/\text{с}$ . Чтобы избежать появления гистерезиса, применили управляемый клапаном импульсный напуск кислорода. Поток кислорода в максимуме был 9,6 мВт. Период цикла напуска был установлен в 40 с [81] или 25 с [82]. Время напуска кислорода си-

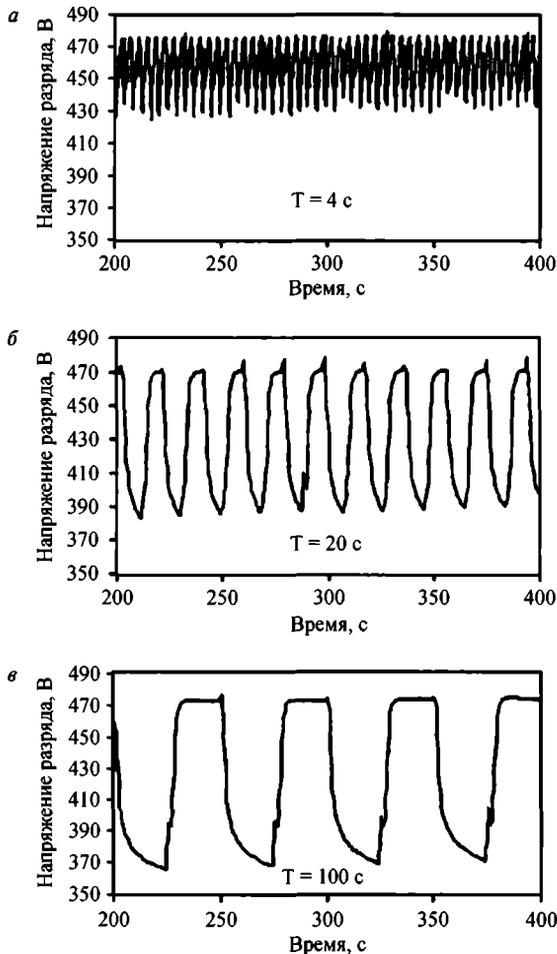
Таблица 5.7. Химический состав и толщина пленок Ta-O-N, полученных при различных коэффициентах нагрузки [81]

Коэф. нагрузки, %	Ta, ат.%	N, ат.%	O, ат.%	N/Ta	O/Ta	(O+N)/Ta	Толщина, нм
10	35,7	54	8,9	1,51	0,25	1,76	551
20	34,4	46,5	18,3	1,35	0,53	1,88	538
30	33,3	41,7	23,9	1,25	0,72	1,97	552
40	32,1	35,1	32,2	1,09	1,00	2,10	564
50	29,8	28,5	40,9	0,96	1,37	2,33	558
60	27,2	18,8	53,2	0,69	1,96	2,65	507

стематически изменяли от 4 до 32 с [81], приводя к изменению коэффициента нагрузки от 10 до 80%. Даже самый длительный напуск кислорода был достаточно коротким, чтобы за это время толщина пленки на выросла более, чем на 1 нм, что предотвращало образование слоистой пленки. Полное давление в камере изменялось в диапазоне от 1,1 до 1,7 Па. Время распыления было 15 мин, за которое получали на неподвижной подложке пленки толщиной в диапазоне 386—560 нм [81]. В работе [82] для достижения высокой равномерности пленки наносили на вращающиеся заземленные положки, время распыления было 150 мин, за которое получали пленки толщиной 900 нм [82]. Температура подложек была 300 °С.

Напряжение разряда менялось, следуя за изменениями потока кислорода (рис. 5.35). Эпюра напряжения не повторяла точно прямоугольную модуляцию потока кислорода. Хорошо виден экспоненциальный хвост запаздывания во время выключенного напуска. Во время напуска кислорода напряжение разряда выросло до максимума 475 В, который соответствовал полностью окисленной поверхности мишени тантала. Когда же напуск кислорода был выключен, напряжение разряда уменьшалось до величин, зависящих от длительности этой части периода. Чем короче было это время, тем меньше уменьшение напряжения. Это объясняется тем, что поверхность мишени не успевала очиститься от окисла. При более длительных временах выключенного напуска кислорода окисел с мишени успевал удалиться, позволяя мишени в это же время частично покрыться нитридом. В это время распылялась смесь окисла и нитрида тантала. Наконец, во время самого длительного периода 200 с окисел полностью удалялся с мишени, и она полностью покрывалась нитридом. В результате напряжение разряда падало до напряжения 363 В, типичного для мишени, покрытой нитридом.

Изменения напряжений разряда в зависимости от длительности периода напуска кислорода показаны на графике (рис. 5.36). При промежуточных значениях периода 10—50 с процесс распыления резко менялся от распыления нитрида до распыления окисла. Такие величины периода позволяют получать



**Рис. 5.35.** Эпюры напряжения разряда при различных длительностях периода [82]. Примечание: острые пики на эпюрах напряжения разряда (наиболее видные при периоде 200 с), скорее всего, связаны с коротким выбросом кислорода в начале его запуска из-за особенности конструкции газового клапана

смешанный состав наносимых пленок. Для дальнейших экспериментов был выбран период 25 с. Далее, после того как был выбран период, коэффициент нагрузки меняли в широких пределах, чтобы проверить его влияние на состав пленок (табл. 5.7).

Табл. 5.7. показывает химический состав пленок Ta-O-N как содержание элементов (в ат. %) и отношения O/Ta, N/Ta и (O+N/Ta), как функции коэффициента нагрузки импульсов запуска газа. Когда концентрация кислорода в плазме увеличивалась с ростом коэффициента нагрузки (дольше длительность импульса запуска кислорода), его концентрация в пленках также прогрессивно увеличивалась, в то время как концентрация азота уменьшалась. Концентра-

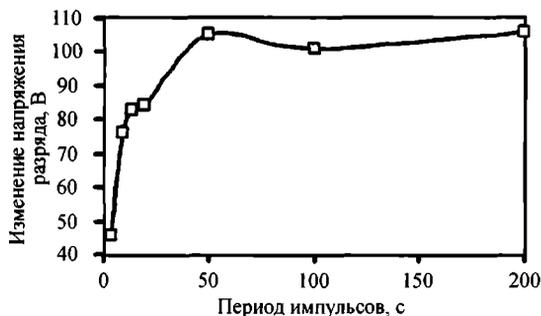


Рис. 5.36. Изменения напряжения разряда во время импульсного напуска кислорода в зависимости от длительности периода [82]

ция Ta тоже уменьшалась от 35,7 до 27,1 ат.%. Увеличение коэффициента нагрузки также приводило к увеличению суммарного содержания реактивных газов в пленках от 1,76 до 2,67.

Химический состав пленок был заключен в диапазоне между  $Ta_3N_5$  и  $Ta_2O_5$ . Плавное изменение химического состава от нитрида тантала к окиси тантала происходит последовательной заменой атомов азота в решетке атомами кислорода. Авторы предполагают, что оксинитрид тантала представляет собой сложный материал, составленный из нескольких фаз ( $TaN$ ,  $Ta_3N_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,...), где доля каждой фазы зависит от фактического состава пленки.

Изменение состава пленок сопровождалось структурными изменениями [81]. С увеличением доли неметаллов структура пленок развивается от тетрагональной  $Ta_3N_5$ -типа для пленки  $TaO_{0,25}N_{1,51}$  к тетрагональной или орторомбической  $Ta_2O_5$ -типа для пленки  $TaO_{2,46}N_{0,25}$ , проходя через некоторые промежуточные стадии. Одновременно коэффициент пропускания на длине волны 633 нм пленок Ta-O-N увеличивался от 8 до 84%, и покрытия менялись от полупрозрачных (подобных нитридам) до прозрачных (подобных окислам). При соотношении в пленке (O+N)/Ta равном и выше 2,65 оптические параметры (коэффициенты преломления и экстинкции) не изменяются и равны величинам, присущим стехиометрическому  $Ta_2O_5$ . Микротвердость и модуль упругости были измерены для пленок Ta-O-N толщиной 3 мкм, нанесенных при коэффициентах нагрузки 10, 30 и 50%. Величины твердости были соответственно 14,0, 9,7 и 7,3 ГПа. Модуль упругости был соответственно 233,2, 182,4 и 146,8 ГПа. Обе эти величины уменьшались с ростом доли неметаллической фазы в пленке. Авторы [81] пришли к выводу, что состав пленки — это ключевой фактор, управляющий структурой и механическими свойствами пленки оксинитрида тантала.

Таким образом, подобно тому, как импульсная подача реактивного газа в обычном процессе реактивного распыления (глава 4), импульсная подача кислорода при получении пленок оксинитридов позволяет достичь воспроизводимости процесса без применения дорогих устройств контроля.



### 5.2.2. Получение пленок оксинитридов двух материалов при магнетронном сораспылении

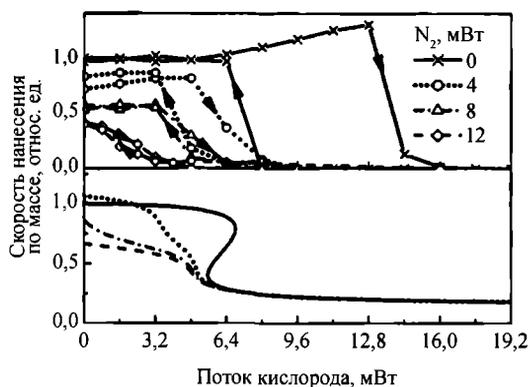
В последнее время был исследован наиболее сложный процесс — получение пленок оксинитридов двух материалов при магнетронном сораспылении нескольких различных мишеней. Помимо известных трудностей, встречающихся при получении оксинитридов при распылении одного металла (см. предыдущий раздел), или при реактивном распылении двух металлов в среде одного реактивного газа (раздел 5.1), в новом процессе трудности этих процессов усугубляются и добавляются новые. Нелинейные сложные зависимости состава пленок от потока каждого реактивного газа и скорости распыления каждого материала были исследованы экспериментально [65, 83] и на основании полученных результатов построена модель, описывающая эти зависимости. Это — первые работы, посвященные получению пленок оксинитридов двух материалов при магнетронном сораспылении. Предложенная авторами [65, 83] модель была развита на основе предыдущих моделей, разработанных Бергом с сотрудниками для более простых процессов: распыления в среде двух газов [60, 65, 66, 83] и реактивного процесса сораспыления двух мишеней [2, 4, 6], которые были основаны на тех же предположениях, что и модели для реактивного процесса распыления одной мишени в среде с одним реактивным газом (глава 8).

Аналогично развитому в них подходу предполагалось, что каждая мишень частично покрыта слоями различного состава, а именно, окислами и нитридами соответствующего металла. Для каждого слоя различного состава были составлены уравнения баланса скорости его образования и распыления. Затем с их помощью были составлены уравнения газового баланса для каждого реактивного газа. Полученные уравнения и составили систему уравнений, описывающую сложный процесс реактивного сораспыления двух мишеней в среде двух реактивных газов.

Эксперименты проводили [83] в установке, рабочая камера которой откачивалась со скоростью  $0,25 \text{ м}^3/\text{с}$ . Рабочее давление было  $0,36 \text{ Па}$ . Во всех процессах потоки аргона и азота были постоянными, а поток кислорода варьировали. Планарные круглые мишени диаметром  $0,125 \text{ м}$  были изготовлены из алюминия и циркония. Они были расположены под углом  $45^\circ$  по отношению к перпендикуляру к поверхности подложки на расстоянии примерно  $100 \text{ мм}$  от нее. Магнетроны были подключены к ИП постоянного тока, работающему в режиме стабилизированной мощности. Использовали три варианта работы ИП: два варианта, когда работал только какой-либо один из двух ИП при мощности  $500 \text{ Вт}$ , и третий вариант, когда оба магнетрона работали при одинаковых мощностях по  $250 \text{ Вт}$ . Пленки наносили на кремниевые подложки без дополнительного их нагрева. Процесс нанесения длился  $60\text{—}90 \text{ мин}$ , за это время получали пленки толщиной  $1\text{—}2 \text{ мкм}$ .

Как показано в предыдущих разделах, при изменении потока кислорода гистерезис из характеристик разряда может быть исключен надлежащим выбором потока азота. Чтобы его определить, авторы подводили постоянную мощность 250 Вт к каждому магнетрону и записывали скорость нанесения пленки в зависимости от потока кислорода при различных постоянных потоках азота. При каждой установленной величине потока азота поток кислорода понемногу увеличивали от нуля до величин, при которых скорость нанесения уже не менялась. Затем уменьшали поток кислорода в том же диапазоне. Полученные результаты показаны на верхней части рис. 5.37, где видны гистерезисные петли, наиболее широкие, когда нет азота. Их ширина уменьшалась, когда поток азота увеличивался, и, наконец, гистерезис пропал при потоке азота 12 мВт. Уменьшение ширины гистерезисной петли сопровождалось уменьшением скорости нанесения. Это объясняется тем, что при больших потоках азота слои нитридов образуются на поверхности обеих мишеней, и тем, что коэффициент распыления нитридов ниже, чем чистого металла. Результаты расчетов, проведенных авторами по предложенной ими модели, показывают ту же тенденцию на нижней части рис. 5.37.

Как эксперимент, так и расчеты по модели, показывают, что при увеличении потока кислорода содержание алюминия в пленке уменьшается от 30% до примерно 10%. В то же время содержание циркония в пленке остается постоянным, около 20%. Это означает, что при малых потоках кислорода в пленке содержится значительно больше алюминия, чем циркония. Его содержание снижается при больших потоках кислорода до половины содержания циркония. Как эксперимент, так и расчеты по модели, показывают, что содержание кислорода в пленке значительно выше, чем азота, несмотря на то, что поток кислорода меньше потока азота. Объясняется это авторами [83] следующим образом. Без кисло-



**Рис. 5.37.** Зависимость скорости нанесения пленки от потока кислорода при различных постоянных потоках азота [83]. К алюминиевой и циркониевой мишеням подведена мощность по 250 Вт. Верхняя часть — экспериментальные результаты, нижняя — результаты расчетов, проведенных авторами по предложенной ими модели



рода при напуске потока азота 12 мВт поверхности обеих мишеней частично покрыты нитридом, а частично являются металлическими. При больших потоках кислорода они обе покрываются окислами. Это изменение состава связано с тем, что кислород может замещать азот в нитриде, превращая его в окисел из-за большей своей активности. Переход составов покрытия на поверхностях мишеней от нитридов к окислам уменьшает скорость распыления алюминия больше, чем циркония, что объясняется значительно меньшим коэффициентом распыления окисла алюминия по сравнению с окислом циркония.

Сравнение эксперимента и расчетов по модели было проведено также для величин парциального давления азота и кислорода. Как эксперимент, так и расчеты показывают, что парциальное давление азота начинает линейно расти с ростом потока кислорода до достижения насыщения при некотором потоке кислорода. Это объясняется уменьшением геттерирования азота в камере, когда в камеру напускают кислород. Кислород предпочтительно реагирует с атомами металла в пленке и металлом мишеней из-за своей большей активности и способности замещать азот в уже сформированном нитриде. Это оставляет меньше металла для реакции с азотом, поэтому больше азота остается в газовой фазе.

При больших потоках кислорода количество образующегося нитрида пренебрежимо мало на обеих мишенях, покрытых, в основном, окислами. В этом случае азот не поглощается растущей пленкой, и парциальное давление азота близко к давлению, которое было бы при откачке камеры одним только вакуумным насосом. А парциальное давление кислорода остается очень низким. Это происходит потому, что в камере большая часть металла, доступного кислороду, взаимодействует с ним, поглощая его из газовой фазы, и тем сохраняет его парциальное давление низким. Так продолжается до тех пор, пока поток кислорода не станет таким, что весь доступный распыленный металл прореагирует с ним. Тогда поступающий в камеру кислород, не находя металла для взаимодействия, создает линейный рост давления кислорода в камере.

Чтобы сравнить процесс реактивного сораспыления с реактивным распылением одной мишени, были проведены процессы с одной работающей мишенью. Сначала распыляли цирконий при мощности 500 Вт, сохраняя все остальные условия идентичными тем, при которых работали две мишени. И в этих условиях было получено хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными, полученными по предложенной модели. Такое же экспериментальное подтверждение предложенной модели авторы получили, когда распыляли одну алюминиевую мишень при мощности 500 Вт. Таким образом, представленная в работе [83] модель процесса реактивного сораспыления двух металлов в среде двух реактивных газов правильно описывает этот процесс и может быть полезна для анализа и настройки такого сложного реактивного процесса с целью получения пленки заданного состава.

Сложный процесс реактивного распыления двух различных мишеней в среде двух реактивных газов был применен при изготовлении двойных поглотителей солнечного излучения [44]. В работе [44] такие покрытия Ti-Al-Si-N и TiAlN и TiAlON получали реактивным распылением в дуальных магнетронах. В одном из них была мишень из кремния, а в другом из сплава Ti:Al = 50:50. Расстояние до подложки было 5,4 см. Для нанесения покрытий TiAlN и TiAlON использовали ИП постоянного тока, Плотность мощности на мишенях были 5,0 и 6,25 Вт/см<sup>2</sup> при получении покрытий TiAlN и TiAlON соответственно. Покрытие TiAlN изготавливали реактивным распылением мишени из сплава Ti:Al = 50:50 в смеси аргона и азота при давлениях 0,1–1,0 Па и потоке азота от 1,6 до 4,8 мВт. Покрытие TiAlON наносили, распыляя ту же мишень в смеси аргона, азота и кислорода при давлениях 0,1–1,0 Па. При этом потоки азота и кислорода меняли в диапазоне 1,6–4,0 мВт.

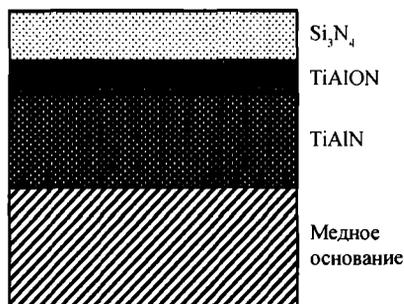
Покрытие Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> наносили реактивным распылением кремниевой мишени в смеси аргона и азота при давлениях 0,1–1,0 Па. Для этого использовали ИП с асимметричными биполярными импульсами. Плотность мощности на мишени составляла 2,0 Вт/см<sup>2</sup>, а поток азота варьировался от 3,2 до 8 мВт. Параметры режимов нанесения приведены в табл. 5.8. Температура подложки была 40 °С, напряжение смещения не подавалось. Рабочее давление было 0,1 Па. А в табл. 5.9 показаны свойства полученных двойных поглотителей.

Схема устройства двойного поглотителя на основе системы покрытий TiAlN/TiAlON/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приведена на рис. 5.38. Толщины покрытий были выбраны соответственно 64, 24 и 34 нм. Двойной поглотитель состоит из двух поглощающих слоев с различными объемными долями металлов и различными толщинами слоев. Первый поглощающий слой TiAlN имеет большую долю металлов, чем второй поглощающий слой TiAlON. Электрическое сопротивление этих слоев примерно 0,02–0,04 и 10–20 Ом·см соответственно. Относительно высокое сопротивление слоя TiAlON указывает на его большую близость к диэлектрикам, чем к металлам.

Поглотитель сильно поглощал видимый свет и ближний ИК. Он прозрачен в тепловом ИК диапазоне, что приводит к высокому поглощению солнечного излучения при низкой эмиссионной способности, исключающей обратное излучение тепла. Чтобы еще более увеличить поглощение, антиотражающее покрытие из Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> наносят сверху поглощающих слоев. Структура полученных

**Таблица 5.8.** Оптимальные параметры нанесения покрытий для двойного поглотителя TiAlN/TiAlON/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [44]

Покрытие	Поток азота, мВт	Поток кислорода, мВт	Мощность разряда, Вт	Толщина пленки, нм
TiAlN	2,5	0	225	64
TiAlON	2,0	1,5	275	24
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,5	0	90	34



**Рис. 5.38.** Схема устройства двойного поглотителя на основе покрытия TiAlN/TiAlON/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на медном основании [44]

покрытий TiAlN и TiAlON — кристаллическая с размером зерен 3—5 нм, в то же время у покрытия Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> — аморфная. Параметры полученных двойных поглотителей солнечной энергии приведены в табл. 5.9.

Такой двойной поглотитель солнечной энергии располагали на медном теплоотводе. Твердость двойного поглотителя составляет примерно 1170 кГ/мм<sup>2</sup>, что значительно превышает твердость непокрытой меди. Благодаря этому двойной поглотитель является прочной конструкцией, стойкой во время эксплуатации.

### 5.2.3. Другие тройные соединения: карбонитриды и карбоксинитриды

Покрытия, состоящие из трех элементов: титана, азота и углерода давно известны как твердые покрытия стальных деталей [29, 84]. Выше было описано их получение реактивным магнетронным сораспылением углеродной и металлической мишеней [29]. Другой способ был применен в работе [84], где их получали магнетронным распылением титановой мишени в смеси аргона и двух реактивных газов: азота и метана. Соотношение азота и метана меняли в широких пределах от чистого азота до чистого метана. Распыление вели при мощностях разряда в диапазоне от 1 до 4 кВт. Температуру подложки во время нанесения поддерживали 350 °С. Кроме того, было исследовано влияние напряжения смещения подложки от плавающего потенциала до –300 В. Перед каждым нанесе-

**Таблица 5.9.** Абсорбционная способность, эмиссионная способность и солнечная селективность двойного поглотителя [44]

Материал	Абсорбционная способность	Эмиссионная способность	Солнечная селективность двойного поглотителя
Медная подложка	0,215	0,03	7,2
Cu/ TiAlN	0,772	0,06	12,9
Cu/ TiAlN/ TiAlON	0,910	0,06	15,2
Cu/ TiAlN/ TiAlON/ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,958	0,07	13,7

нием сложного покрытия толщиной 2 мкм для улучшения адгезии на подложку наносили слой титана.

Наибольшая твердость и наилучшие трибологические свойства покрытия были получены при напуске 70%  $\text{CH}_4$  и 30%  $\text{N}_2$  [84]. При этом состав полученного покрытия был  $\text{Ti}:\text{C}:\text{N} = 1:0,7:0,35$ . Твердость покрытия росла с ростом мощности разряда и при 4 кВт достигала 35,35 ГПа. Одновременно рос ток ионов на подложку, чем авторы и объясняют рост твердости при увеличении мощности разряда. Напряжение смещения на подложке тоже оказывало существенное влияние на твердость получаемых покрытий. Оптимальным оказалось смещение  $-150$  В, при котором твердость увеличилась до величины 35,75 ГПа [84]. Однако необходимо отметить, что эта твердость меньше твердости покрытия, полученного реактивным магнетронным распылением [29].

По мнению авторов [85], улучшить свойства покрытий из карбонитрида титана, применяемых для покрытия режущего инструмента, можно добавлением к ним кислорода, что должно повысить их стойкость к фрикционному износу и коррозии. Для получения покрытий  $\text{Ti}(\text{C},\text{N},\text{O})$  авторы [85] использовали разбалансированный магнетрон с титановой мишенью. Распыление вели в смеси газов: аргон,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и варьируемой по составу смеси азота и кислорода. Исследовалось влияние этих вариаций на свойства получаемых покрытий. При этом их общий поток держали постоянным 35 мВт. Поток соединения  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  в рабочую камеру контролировали по сигналу оптической эмиссии титана, которую поддерживали 50% от сигнала при распылении титана в аргоне. Во время нанесения на подложки подавали смещение  $-60$  В. Общее давление в камере было 0,44 Па. Скорость нанесения покрытия была 0,4–0,45 нм/с, а толщина — 3 мкм. На подложку предварительно наносили подслои  $\text{Ti}$  и  $\text{TiN}$ .

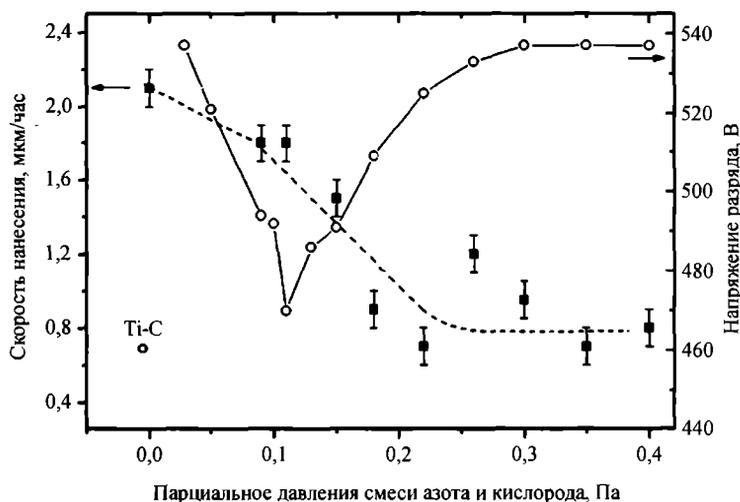
Таблица 5.10. Режимы нанесения и свойства пленок  $\text{Ti}(\text{C},\text{N},\text{O})$  [85]

	Поток $\text{N}_2$ , мВт	Поток $\text{O}_2$ , мВт	Твердость, ГПа	Адгезия, Н	Соотноше- ние $\text{C}:\text{N}:\text{O}$	Цвет
1	35	0	16	54	1:2:0	Розово-коричневый
2	32	3,2	30	60	1:3.8:0,2	Розово-пурпурный
3	29	6,4	32	65	1:3.5:0,4	Красно-коричневый
4	26	10	30	45	1:5:0,4	Желто-коричневый
5	22	12,8	29	40	1:3,5:0,5	Красно-коричневый
6	19	16	24	38	1:3,5:0,65	Серо-коричневый

В табл. 5.10 показаны потоки азота и кислорода и некоторые свойства полученных пленок: твердость, адгезия, цвет и соотношение C:N:O. Твердость и адгезия пленок достигли максимума при потоке кислорода 6,4 мВт и азота — 29 мВт. При потоке кислорода 6,4 мВт пленка Ti(C,N,O) имеет наименьшую скорость износа. Дальнейшее увеличение потока кислорода приводит к ухудшению свойств пленок. Интересно отметить, что добавление кислорода увеличивает поглощение азота в пленке. Это связано с эффектом рераспыления частицами кислорода нанесенных атомов углерода. Цвет пленок менялся при изменении потоков азота и кислорода, что говорит о возможности применения их в качестве декоративных покрытий.

Получение пленок сложного соединения Ti(C,N,O), используемого как декоративное покрытие, исследовали в работе [86]. Пленки получали магнетронным распылением титановой мишени при плотности тока 100 А/м<sup>2</sup>. Температуру заземленной подложки во время нанесения поддерживали 473 К. Процесс нанесения длился 1 ч. Распыление вели в среде аргона, смеси реактивных газов: азота, кислорода и ацетилена. Потоки аргона и ацетилена были фиксированы соответственно 96 мВт и 8 мВт. Эти потоки создавали парциальные давления соответственно 0,47 и 0,25 Па. Соотношение азота и кислорода в смеси было 17:3. Парциальное давление смеси азота и кислорода меняли от нуля до 0,4 Па, регулируя ее поток от нуля до 29 мВт.

При увеличении парциального давления смеси азота и кислорода скорости нанесения пленок уменьшались от наибольшей величины 2,1 мкм/ч до 0,8 мкм/ч (рис. 5.39), что объясняется увеличением степени покрытия поверхности мишени слоем химического соединения. Рост толщины этого диэлектрического слоя



**Рис. 5.39.** Изменения скорости нанесения пленок и напряжения разряда в зависимости от парциального давления смеси азота и кислорода в камере [86]

увеличивает электрическое сопротивление мишени, чем авторы объясняют увеличение напряжения разряда в диапазоне давлений 0,11–0,3 Па (рис. 5.39).

Состав пленок существенно зависел от парциального давления смеси азота и кислорода. При увеличении парциального давления смеси азота и кислорода монотонно увеличивается концентрация кислорода в пленке, а концентрация азота увеличивается сначала до 30% при 0,11 Па и затем остается примерно постоянной. Одновременно снижаются концентрации титана и углерода.

Значительный рост концентрации кислорода связан, по мнению авторов, с большой энтальпией образования окисла  $-942$  кДж/моль по сравнению с энтальпией образования соединений TiC, TiN, TiO соответственно:  $-184$  кДж/моль,  $-338$  кДж/моль и  $-520$  кДж/моль.

Структура пленок также существенно зависела от парциального давления смеси азота и кислорода. Без напуска смеси структура соответствовала гранецентрированной кубической структуре TiC. При промежуточных значениях давлений обнаруживается гранецентрированная кубическая структура следующих фаз: TiC, TiO<sub>2</sub> и TiN. При высоких значениях давлений смеси пленки становятся аморфными из-за увеличения в них концентрации кислорода. Одновременно темно-серые пленки карбида титана становятся черными пленками сложного состава Ti(C,N,O). Такие пленки различных оттенков черного цвета могут использоваться как декоративные при точном соблюдении соотношения потоков реактивных газов в смеси [86] (как и в предыдущей работе [85]).

## Литература

- [1]. Moradi M., Nender C., Berg S., Blom H-O., Belkind A. and Orban Z. Modeling of multicomponent reactive sputtering. — J. Vac. Sci. Technol. A, 9(3) (1991), 619–624.
- [2]. D.J. Christie, W.D. Sproul and D. Carter. Mid-Frequency Dual Magnetron Reactive Co-Sputtering for Deposition of Customized Index Optical Films — 46th Annual Techn. Conf. Proc., (2003), Soc. Of Vac. Coaters, p. 393–398.
- [3]. Steenbeck K., Steinbeiß E. and Ufert K.-D. The problem of reactive sputtering and cosputtering of elemental targets. — Thin Solid Films, 1982, v. 92, p. 371–380.
- [4]. T. Nyberg and all., In situ diagnostic studies of reactive co-sputtering from two targets by means of soft x-ray and optical emission spectroscopy. — J. Vac. Sci. Technol. A, 1997, v. 15, №1, p. 145–148.
- [5]. Martin N., Rousselot C. Modelling of reactive sputtering processes involving two separated metallic targets. — Surface and Coatings Technology, 114 (1999), 235–249.
- [6]. Trinh D. H., Kubart T., Nyberg T., Ottosson M., Hultman L., Hogberg H. Direct current magnetron sputtering deposition of nanocomposite alumina — zirconia thin films. — Thin Solid Films, 516 (2008), 8352–8358.

- [7]. Wen-Jie Qi, Renee Nieh, Easwar Dharmarajan, Byoung Hun Lee, Yongjoo Jeon, Laegu Kang, Katsunori Onishi and Jack C. Lee. Ultrathin zirconium silicate film with good thermal stability for alternative gate dielectric application. — *Appl. Phys. Lett.* v .77, №11, (2000), 1704—1706.
- [8]. Edlou S. M., Smajkiewicz A. and Al-Jumaily G.A. Optical properties and environmental stability of oxide coatings deposited by reactive sputtering. — *Appl. Optics*, Vol. 32, №28 (1993), 5601—5605.
- [9]. Westlinder J., Zhang Y., Engelmark F., Possnert G., Blom H.-O., Olsson J., and Berg S. Simulation and dielectric characterization of reactive dc magnetron cosputtered  $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$  thin films. — *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20(3), (2002), 855—861.
- [10]. Veprek S. and Veprek-Heijman M.J.G. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings. — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), 5063—5073.
- [11]. Sandu C.S. and all. Model for the evolution of Nb-Si-N thin films as a function of Si content relating the nanostructure to electrical and mechanical properties. — *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006), 2897—2903.
- [12]. Sandu C.S. and all. Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition. — *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006), 4083—4089.
- [13]. Sanjinés R., Benkahoul M., Sandu C.S., Schmid P.E. and Lévy F. Relationship between the physical and structural properties of NbZSi<sub>y</sub>N<sub>x</sub> thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering. — *J. Appl. Phys.* 98, (2005), 123511-1-123511-4.
- [14]. Benkahoul M., Robin P., Gujrathi S.C., Martinu L., Klemberg-Sapieha J.E. Microstructure and mechanical properties of Cr-Si-N coatings prepared by pulsed reactive dual magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), 3975—3980.
- [15]. Barshilia H. C. and all. Superhard nanocomposite coatings of TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006), 329—337.
- [16]. Veprek S. and all. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. — *Thin Solid Films*, 476 (2005), 1 — 29.
- [17]. Zhang C. H. and all. Microstructure, mechanical properties, and oxidation resistance of nanocomposite Ti-Si-N coatings. — *Applied Surface Science*, 252 (2006), 6141—6153.
- [18]. Корогаев А.Д. и др. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия. // *Физическая мезомеханика*. Т. 8. №5 (2005). С. 103—116.
- [19]. Barshilia H. C., Deepthi B. and Rajam K.S. Deposition and characterization of CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and CrAlN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite coatings prepared using reactive DC unbalanced magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 9468—9475.

- [20]. Musil J. and all. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. — *Thin Solid Films*, 475 (2005), 208—218.
- [21]. Martinez E., Sanjines R., Banakh O., Levy F., Electrical, optical and mechanical properties of sputtered  $\text{CrN}_y$  and  $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}_{1,02}$  thin films. — *Thin Solid Films*, 447—448 (2004), 332—336.
- [22]. Lin J. and all. Examination of the pulsing phenomena in pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS) of Cr-Al-N thin films. — *Surface Coating Technology*, 201 (2007), 4640—4652.
- [23]. Lu Y. H. and all. Structure and hardness of unbalanced magnetron sputtered  $\text{TiB}_x\text{N}_y$  thin films deposited at 500 °C. — *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), 7368—7374.
- [24]. Klostermann H. and all. Zr-Al-N nanocomposite coatings deposited by pulse magnetron sputtering. — *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 15 (2007), 33—37.
- [25]. Lin J. and all. Effects of the substrate to chamber wall distance on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS). — *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), 6960—6969.
- [26]. Howe B. and all. Growth and physical properties of epitaxial metastable  $\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  alloys deposited on MgO(001) by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering. — *Surface and Coatings Technology*, 202 (2007), 809—814.
- [27]. Lee J.-W., Chang Y.-C. A study on the microstructures and mechanical properties of pulsed DC reactive magnetron sputtered Cr-Si-N nanocomposite coatings. — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2007), 831—836.
- [28]. Lin J. and all. Effect of asynchronous pulsing parameters on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS). — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), 1418—1436.
- [29]. Lu Y. H. and all. Phase configuration, nanostructure evolution, and mechanical properties of unbalanced magnetron-sputtered  $\text{Ti-C}_x\text{-N}_y$  thin films. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 25(6), 2007, 1539—1546.
- [30]. Gu B. and all. Comparison in mechanical and tribological properties of Cr-W-N and Cr-Mo-N multilayer films deposited by DC reactive magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), 2189—2193.
- [31]. Yang Q. and all. Wear, erosion and corrosion resistance of CrTiAlN coating deposited by magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), 3886—3892.
- [32]. Zhu M, Li M, Zhou Y. Oxidation resistance of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $0,18 \leq x \leq 0,47$ ) coatings on K38G superalloy at 1000—1100 °C in air. — *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006), 2878—2886.

- [33]. Portinha A. and all. Mechanical properties of  $ZrO_2-Al_2O_3$  nanostructured PVD coatings evaluated by nanoindentation. — *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 5 (2003), 311—318.
- [34]. Sproul W.D., Christie D.J. and Carter D.C. Control of reactive sputtering processes. — *Thin Solid Films*, 491 (2005), 1 — 17.
- [35]. Cheng Y. H. and all. Influence of  $O_2$  flow rate on the structural properties of MgO films deposited by dual magnetron sputtering. — *Surface and Coatings Technology*, 177—178 (2004), 784—788.
- [36]. Sandu C. S., Sanjinés R., Medjani F. Control of morphology (ZrN crystallite size and  $SiN_x$  layer thickness) in Zr-Si-N nanocomposite thin films. — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), 2278—2281.
- [37]. Yau B-S. and all. Tungsten doped chromium nitride coatings. — *Thin Solid Films*, 516 (2008), 1877—1882.
- [38]. Sandu C. S., Medjani F., Sanjinés R., Karimi A., Lévy F. Structure, morphology and electrical properties of sputtered Zr-Si-N thin films: From solid solution to nanocomposite. — *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006), 4219—4223.
- [39]. Lewis M. A., Gloker D. A. Measurements of secondary electron emission in reactive sputtering of aluminum and titanium nitrid. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1989, v. 7, №3, p. 1019—1024.
- [40]. Astrand M., Selinder T. I. and Sjöstrand M. E. Deposition of  $Ti_{1-x}Al_xN$  using bipolar pulsed dual magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005), 625—629.
- [41]. Barshilia H. C., Yogesh K., Rajam K. S. Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering. — *Vacuum*, 83 (2009), 427—434.
- [42]. Klostermann H., Bfcher B., Fietzke F., Modes T., Zywitzki O. Nanocomposite oxide and nitride hard coatings produced by pulse magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005), 760—764.
- [43]. Miyamura A. and all. Ti-Al-Si-N films for superhard coatings deposited by reactive cosputtering using Ti, Al, and Si targets. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 25(4) 2007, p. 1103—1107.
- [44]. Barshilia H. C., Selvakumar N., Rajam K. S., Sridhara Rao D. V., Muraleedharan K. Deposition and characterization of TiAlN/TiAlON/ $Si_3N_4$  tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 516 (2008), 6071—6078.
- [45]. Sakurai M., Toihara T., Wang M., Kurosaka W., Miyake S. Surface morphology and mechanical properties of nanoscale TiAlN/ $SiN_x$  multilayer coating deposited by reactive magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 203 (2008), 171—179.

- [46]. Dong Y., Zhao W., Li Y., Li D. Influence of silicon on the microstructure and mechanical properties of Zr-Si-N composite films. — *Applied Surface Science*, 252 (2006), 5057—5062.
- [47]. Сайт фирмы «Teer Coatings Ltd.»: <http://www.teercoatings.co.uk>.
- [48]. Kim GwangSeok, Kim BomSok, Lee SangYul, Hah JunHee. Structure and mechanical properties of Cr-Zr-N films synthesized by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources. — *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005), 1669—1675.
- [49]. Benkahoul M. and all. Effect of Si incorporation on the properties of niobium nitride films deposited by DC reactive magnetron sputtering. — *Surface and Coatings Technology*, 188—189 (2004), 435—439.
- [50]. Su Cherng-Yuh and all. Investigation of the microstructure and characterizations of TiN/CrN nanomultilayer deposited by unbalanced magnetron sputter process. — *Surface & Coatings Technology*, 203 (2008), 657—660.
- [51]. Panjan M., Šturm S., Panjan P., Čekada M. The influence of rotation during sputtering on the stoichiometry of TiAlN/CrN<sub>x</sub> multilayer coating. — *Surface & Coatings Technology*, 203 (2008), 554—557.
- [52]. Savisalo T., Lewis D. B., Luo Q., Bolton M., Hovsepian P. Structure of duplex CrN/NbN coatings and their performance against corrosion and wear. — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), 1661—1667.
- [53]. Barshilia H. C., Deepthi B., Rajam K. S., Bhatti K. P. and Chaudhary S. Growth and characterization of TiAlN/CrAlN superlattices prepared by reactive direct current magnetron sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 27(1) (2009), 29—36.
- [54]. Panjan M., Cekada M., Panjan P., Zalar A., Peterman T. Sputtering simulation of multilayer coatings in industrial PVD system with three-fold rotation. — *Vacuum*, 82 (2008), 158—161.
- [55]. Astrand M., Selinder T. I., Fietzke F., Klostermann H. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated cemented carbide cutting tools. — *Surface & Coatings Technology* 188—189 (2004) 186—192.
- [56]. Corbella C., Vives M., Pinyol A., Bertran E., Canal C., Polo M. C., Andujar J. L. Preparation of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing a-C:H films by reactive magnetron sputtering. — *Surface and Coatings Technology*, 177—178 (2004), 409—414.
- [57]. Cada M., Hubicka Z., Kulikovskiy V., Adamek P., Olejnicek J., Bohac P. Plasma diagnostics in the pulse magnetron sputtering system used for deposition Ti-C:H thin films. — *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006), 3861—3867.
- [58]. Sproul W. D. and Sylvia B. E. Multi-Level Control for Reactive Sputtering. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002), Soc. Of Vac. Coaters, p. 11—15.
- [59]. Sproul W. D., Christie D. J., Carter D. C., Berg S. and Nyberg T. Control of the Reactive Sputtering Process Using Two Reactive Gases — 46th Annual Techn. Conf. Proc., (2003), Soc. Of Vac. Coaters, p. 98—103.

- [60]. P. Carlsson and all. Reactive sputtering using two reactive gases, experiments and computer modeling. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1993, v. 11, №4, p. 1534—1539.
- [61]. Lange S., Bartzsch H., Frach P. and Goedicke K. Pulse magnetron sputtering in a reactive gas mixture of variable composition to manufacture multilayer and gradient optical coatings. — *Thin Solid Films*, v. 502, 2006, p. 29—33.
- [62]. Carter D. C., Sproul W. D. and Christie D. J. Effective Closed-Loop Control for Reactive Sputtering Using Two Reactive Gases. — 47th Annual Techn. Conf. Proc., (2004), Soc. of Vac. Coaters, p. 37—43.
- [63]. Chappe J.-M. and all. Water as reactive gas to prepare titanium oxynitride thin films by reactive sputtering. — *Thin Solid Films*, 2003, v. 440, p. 66—73.
- [64]. Hofmann S. Target and substrate surface reaction kinetics in magnetron sputtering of nitride coatings. — *Thin Solid Films*, 191 (1990), 335—348.
- [65]. Severin D., O. Kappertz, T. Kubart, T. Nyberg, and S. Berg, A. Pflug and M. Siemers, M. Wuttig. Process stabilization and increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides and oxynitrides. — *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006), 161504.
- [66]. Berg S. and Nyberg T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. — *Thin Solid Films*, 2005, v. 476, p. 215—230.
- [67]. Sproul W. D., Christie D. J. and Carter D. C. A Multi-Zone, Multi-Gas Reactive Sputtering Control System. — 48th Annual Techn. Conf. Proc., (2005), Soc. Of Vac. Coaters, p. 3—8.
- [68]. Venkataraj S. and all. Towards understanding the superior properties of transition metal oxynitrides prepared by reactive DC magnetron sputtering. — *Thin Solid Films* 502, (2006) 228—234.
- [69]. Chan Mu-Hsuan and Lu Fu-Hsing. Preparation of titanium oxynitride thin films by reactive sputtering using air/Ar mixtures. — *Surface & Coatings Technology*, 203 (2008), 614—618.
- [70]. Portinha A., Teixeira V. Influence of nitrogen flow rate on the physical properties of  $ZrO_xN_{1-x}$  coatings produced by magnetron sputtering. — *Vacuum*, 82 (2008), 1517—1521.
- [71]. Barbosa J. and all. Properties of  $MoN_xO_y$  thin films as a function of the N/O ratio. — *Thin Solid Films*, 494 (2006), 201 — 206.
- [72]. Fenker M. and all. Pulsed power magnetron sputtering of a niobium target in reactive oxygen and/or nitrogen atmosphere. — *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005), 1356 — 1360.
- [73]. Fenker M., Kappl H., Banakh O., Martin N., Pierson J. Investigation of Niobium oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering. — *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006), 4152—4157.
- [74]. Mientus R., Grotschel R., Ellmer K. Optical and electronic properties of  $CrO_xN_y$  films, deposited by reactive DC magnetron sputtering in  $Ar/N_2/O_2(N_2O)$  atmospheres. — *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005), 341—345.

- [75]. Parreira N. M. G., Carvalho N. J. M., Vaz F., Cavaleiro A. Mechanical evaluation of unbiased W-O-N coatings deposited by d.c. reactive magnetron sputtering. — *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006), 6511—6516.
- [76]. Martin N. and all. Reactive sputtering of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  coatings by the reactive gas pulsing process. Part I: Pattern and period of pulses. — *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), 7720—7726.
- [77]. Martin N. and all. Reactive sputtering of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  coatings by the reactive gas pulsing process. Part II: The role of the duty cycle. — *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), 7727—7732.
- [78]. Martin N. and all. Reactive sputtering of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  coatings by the reactive gas pulsing process. Part III: The particular case of exponential pulses. — *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), 7733—7738.
- [79]. Chappé J. M. and all. Influence of air oxidation on the properties of decorative  $\text{NbO}_x\text{N}_y$  coatings prepared by reactive gas pulsing. — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), 2363—2367.
- [80]. Fenker M., Kappl H., Sandu C. S. Precise control of multilayered structures of Nb-O-N thin films by the use of reactive gas pulsing process in DC magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), 2358—2362.
- [81]. Le Dréo H., Banakh O., Keppner H., Steinmann P.-A., Briand D., de Rooij N. F. Optical, electrical and mechanical properties of the tantalum oxynitride thin films deposited by pulsing reactive gas sputtering. — *Thin Solid Films*, 515 (2006), 952—956.
- [82]. Banakh O. and all. Influence of process parameters on the properties of the tantalum oxynitride thin films deposited by pulsing reactive gas sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 24 (2) (2006), 328—333.
- [83]. Kubart T., Trinh D. H., Liljeholm L., Hultman L., Högberg H., Nyberga T. and Berg S. Experiments and modeling of dual reactive magnetron sputtering using two reactive gases. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 26 (4) (2008), 565—570.
- [84]. Deng J., Braun M. and Gudowska I. Properties of TiCN coatings prepared by magnetron sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12 (3) 1994, p. 733—736.
- [85]. Hsieh J. H., Wub W., Lia C., Yub C. H., Tanc B. H. Deposition and characterization of Ti(C,N,O) coatings by unbalanced magnetron sputtering. — *Surface and Coatings Technology*, 163—164 (2003), 233—23.
- [86]. Chappe J. M. and all. Development of dark Ti(C,O,N) coatings prepared by reactive sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 203 (2008), 804—807.

## ГЛАВА 6

# СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК И СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ ЕЮ

### 6.1. Развитие микроструктуры и появление предпочтительной ориентации в растущей пленке

подавляющее большинство пленок наносится в вакууме при температурах подложки, составляющих 0,2—0,3 от температуры плавления материала пленки, то есть рост пленки происходит обычно в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Поэтому микроструктура пленок во время нанесения обычно эволюционирует в сторону более конкурентоспособной (термодинамически выгодной) структуры, а кинетические ограничения, накладываемые низкой температурой нанесения, позволяют контролировать образование метастабильных фаз и искусственных структур, таких как многослойные и нанофазные материалы. Результатом конкурентного роста является непрерывное изменение морфологии, текстуры и топографии поверхности и, соответственно, свойств пленки как функций ее толщины [1].

Процесс роста пленки можно схематично разделить на три стадии. Первая стадия — движение частиц к поверхности растущей пленки. Вторая стадия — адсорбция этих частиц на поверхностях подложки или растущей пленки и их диффузия по этим поверхностям. И, наконец, третья стадия — их объединение в пленку или их удаление с подложки испарением или рераспылением. При магнетронном распылении первая стадия контролируется такими параметрами, как геометрия аппаратуры и давление рабочего газа. Стадия поверхностной диффузии в основном контролируется температурой подложки, но на нее также значительно влияет бомбардировка растущей пленки энергичными частицами.

Конечная структура пленок и их морфология определяется процессами поверхностной диффузии, зародышеобразования, роста кристаллов, их коалесценции и рекристаллизации во время роста пленки [1]. Ход, взаимодействие указанных процессов и получаемый результат удобно классифицировать, ана-

лизировать и даже предсказывать с помощью моделей структурных зон [1, 2]. В этих работах сделаны обзоры механизмов эволюции микроструктуры тонких пленок, наносимых при низких температурах из паров на аморфную или кристаллическую подложку. Использование аморфных подложек позволяет экспериментаторам выделить влияние условий нанесения на развитие текстуры в пленке. Поликристаллические подложки создают текстуру в пленке через локальную эпитаксию, однако общая микроструктура пленки затем тоже эволюционирует в направлении конечного состояния, формирующегося под влиянием условий нанесения.

## 6.2. Модель структурных зон

Модель структурных зон (МСЗ) систематизирует самоорганизующиеся структуры, эволюционирующие во время роста пленки. Полезность модели структурных зон состоит в том, что МСЗ позволяют видеть взаимозависимости между микроструктурой пленок и наиболее важными параметрами нанесения.

Классификация пленок по их микроструктуре согласно МСЗ в более ранних работах проводилась в зависимости от гомологической температуры —  $T$ , то есть соотношения между температурой подложки  $T_s$  и температурой плавления материала пленки  $T_m$ , выраженных в градусах Кельвина. Однако с тех пор, как появились способы нанесения пленок, при которых имеет место большой поток энергичных частиц к подложке, скорость диффузионных процессов и ростовых явлений в пленке стала определяться не только  $T_s$ , но и общим потоком энергии к поверхности растущей пленки, то есть реальной температурой поверхности растущей пленки (раздел 3.4). Это должно учитываться при использовании количественной величины  $T$ .

Одна из первых моделей структурных зон была описана Торнтоном в [3, 4]. Было выделено три основных типа структур, существенно зависящих от энергии осаждающихся атомов или температуры подложки. При низких температурах подложки (300—600 °С) или энергии, поступающей к пленке с атомами, (зона 1) покрытие состоит из колонн, разделенных порами, поэтому эта структура называется пористая колончатая.

Пористые ростовые дефекты, свойственные зоне 1, это последствия затенения. Затенение оставляет открытыми границы зерен из-за того, что высокие точки на ростовой поверхности захватывают большее количество поступающих атомов, чем долины между ними, особенно когда поток поступающих атомов падает на подложку наклонно [3]. Установлено [3], что интенсивная бомбардировка энергичными ионами во время нанесения пленки может значительно подавить развитие структур, соответствующих обычно структурам зоны 1 при

низких гомологических температурах, и получить структуры, свойственные более высоким гомологическим температурам.

Полученные при более высоких энергиях структуры (зона 2) являются плотными колончатыми. А полученные при еще более высоких энергиях покрытия (зона 3) имеют более высокую плотность и состоят из кристаллических зерен с равными размерами по трем осям [3, 4]. Иными словами, соответствующей комбинацией гомологической температуры  $T_h = T/T_m$  и величиной энергии, принесенной ионами к поверхности растущей пленки и приходящейся на один осажденный атом, можно приготовить покрытия желаемой структуры.

Затем была разработана более подробная МСЗ. В ней используется разделение условий нанесения пленок и их структур на пять зон [2]. Ее мы рассмотрим ниже.

### 1. Зона 1а

При очень низких гомологических температурах  $T$  адатомы будут иметь очень низкую подвижность, так как они не могут преодолеть барьер поверхностной диффузии  $E_s$ . Это означает, что прибывающие атомы будут прилипать к поверхности растущей пленки в том месте, куда они прилетели. Из-за этого образуется структура пленки, состоящая из колонн, разделенных порами (рис. 6.1). Колонны в пленке не всегда состоят из одного кристаллического зерна. Они могут состоять из многих зерен или быть аморфными [1]. Их образование в основном связано с ростом шероховатости поверхности и геометрическим затенением (рис. 6.2). Геометрическое затенение — это процесс, при котором образовавшиеся зародыши и кристаллиты экранируют подложку от пучка атомов наносимого материала, что приводит к образованию пор в растущей пленке. Из-за наличия пор плотность таких пленок значительно меньше плотности объемного материала.

В случае нанесения пленки на подложку, наклоненную на угол  $\alpha$  по отношению к потоку наносимого материала, образующиеся колонны наклонены в сторону потока наносимого материала на угол  $\beta$  (рис. 6.2). Из-за отсутствия диффузии адатомов углы  $\alpha$  и  $\beta$  связаны приблизительным эмпирическим правилом тангенсов [5]

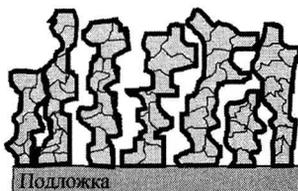
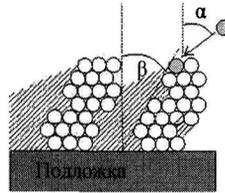


Рис. 6.1. Схематичная диаграмма результирующей структуры пленки, растущей в условиях 1а зоны. Видны колонны, аморфноподобные или составленные из мелких зерен, и поры между ними [2]



**Рис. 6.2.** Атомная структура пленки, растущей при низких температурах (зона 1а) на наклоненной подложке. Заштрихованная область на рисунке — область затенения [2]

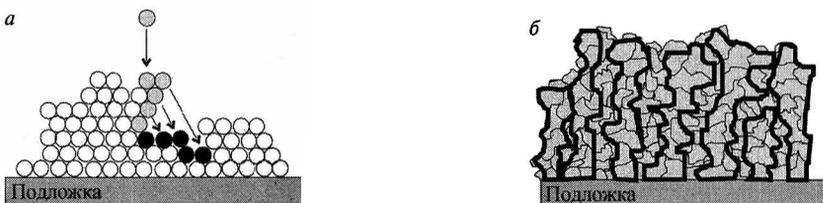
$$\operatorname{tg}\beta = 0,5 \cdot \operatorname{tg}\alpha. \quad (1)$$

Так как пленки, нанесенные в условиях зоны 1а, обычно аморфноподобные, то у них нет какой-либо кристаллографической ориентации в направлении, перпендикулярном подложке. Необходимо отметить, что структуры зоны 1а могут быть получены и при высоких температурах, если использовать скорости нанесения настолько высокие, что адатомы, способные преодолеть диффузионный барьер  $E_d$ , не успевают достичь более стабильных положений, так как им мешают вновь прибывающие частицы.

## 2. Зона 1б

Пленки, нанесенные в условиях зоны 1а, но с непрерывной бомбардировкой энергичными частицами (глава 3), имеют уже другую структуру. Последствия ударов, вызванных бомбардировкой, показаны на рис. 6.3, а. Возможные поры заполняются прибывающими частицами, и образуется более плотная колончатая структура (рис. 6.3, б). Так как в условиях зоны 1б увеличение подвижности адатомов происходит только в направлении удара, то пленки остаются аморфноподобными.

Надо иметь в виду, что невозможно перейти от условий зоны 1а к условиям зоны 1б только увеличением гомологической температуры  $T$ , поскольку адатомы с увеличенной подвижностью во всех направлениях не только заполняют поры, но и образуют другие изменения в структуре (см. описание следующей зоны 1в).



**Рис. 6.3.** Удары и их последствия для структуры пленки (а) и схематичная диаграмма результирующей структуры пленки, растущей в условиях зоны 1б (б) [2]

### 3. Зона 1в

Когда нанесение пленки происходит при более высокой гомологической температуре  $T$ , чем в зонах 1а и 1б, адатомы способны преодолевать барьер поверхностной диффузии. Это означает, что они способны диффундировать по поверхности подложки или зерен, то есть возникает термически стимулированная подвижность адатомов. Адатомы приобретают способность объединяться в зародыши и формировать кристаллические островки. В результате поверхностной диффузии каждый островок или зерно способны расти в соответствии с их кристаллическим габитусом. Поэтому все зерна в условиях зоны 1в будут ограниченными. Из-за анизотропии скоростей роста в направлениях, перпендикулярных различным кристаллографическим плоскостям, огранка во время роста происходит плоскостями, имеющими наименьшую скорость роста.

В условиях зоны 1в адатомы, хотя и могут преодолевать диффузионный барьер, не могут с помощью диффузии выйти из зерна или перейти от одного зерна к другому (рис. 6.4). Поэтому зерна до их соприкосновения растут независимо. После их соприкосновения даже без энергичной бомбардировки поры между колоннами заполняются адатомами благодаря их высокой подвижности. В результате колонны разделены не порами, а только границами зерен, что схематично представлено на рис. 6.4.

Поскольку адатомы не способны диффундировать от одного зерна (колонны) к другому, эти зерна (колонны) могут соревноваться между собой в росте только геометрическим затенением. В результате более высокие колонны способны перерасти и затенить менее высокие. При этом предпочтительная кристаллографическая ориентация в пленках, полученных в условиях зоны 1в, не возникает.

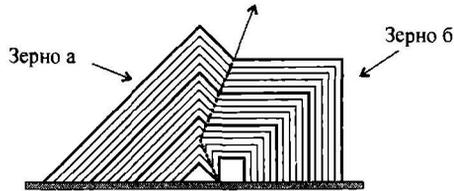
Нанесение пленки в условиях зоны 1в на наклоненные подложки (угол наклона  $\alpha$ ) может приводить к наклону колонн (угол  $\beta$ ). Однако правило тангенсов здесь уже не выполняется.

### 4. Зона Т

Дальнейшее увеличение гомологической температуры  $T$  уже позволяет адатомам быстрее диффундировать и даже диффундировать от одного зерна к другому. Так же, как и в условиях предыдущей зоны, подвижность адатомов



Рис. 6.4. Характерные для условий зоны 1в явления: адатомы способны диффундировать по поверхности зерен, но не способны диффундировать от одного зерна к другому (а), что приводит к росту ограниченных колонн с беспорядочной ориентацией вне плоскости (б) [2]



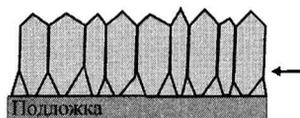
**Рис. 6.5.** Процесс соревнования в росте двух ограниченных зерен, в котором зерно с наиболее наклоненными к поверхности подложки гранями (зерно а) медленно перерастает другое зерно (зерно б) [2]

достаточно высока, поэтому зерна будут расти в соответствии с их кристаллическим габитусом, и будет наблюдаться огранка, которую снова будут определять плоскости с наименьшими скоростями роста в перпендикулярном к ним направлении. Кристаллические зерна будут расти, пока они не упрутся друг в друга. Как только кристаллы сомкнутся, образуются границы зерен. Дальнейшее укрупнение этих зерен должно учитывать неподвижность их границ, так как реструктуризация в условиях зоны Т еще невозможна. Как это показано на рис. 6.5, неподвижность границ зерен и сходные скорости роста граней приводят к более быстрому росту одного зерна за счет другого, так как адатомы способны диффундировать от одного зерна к другому.

На рис. 6.5 ясно видно, что зерно с наиболее наклоненной по отношению к подложке гранью, которая соответствует зерну, у которого самое быстрое направление роста близко к направлению, перпендикулярному подложке, медленно охватывает и перерастает соседние зерна.

Все это приводит к эволюционной селекции одной кристаллографической ориентации, которая соответствует направлению наиболее быстрого геометрического роста. Это направление определяется формой огранки кристалла, которая, в свою очередь, формируется плоскостями с наименьшей кристаллографической скоростью роста. Формирование ориентации вне плоскости подложки заканчивается при достижении некоторой толщины пленки, как отмечено на рис. 6.6. При более высоких толщинах пленки развивается колончатая структура с предпочтительной ориентацией вне плоскости и ограниченными верхушками.

Описанный механизм объясняет, как зерна с геометрически самым быстрым направлением роста, перпендикулярным подложке, перерастают все



**Рис. 6.6.** Схема структуры пленки для зоны Т с характерной V-образной формой зерен у подложки и ограниченными колонками [2]. Стрелка показывает толщину пленки, при которой закончилось формирование предпочтительной ориентации вне плоскости

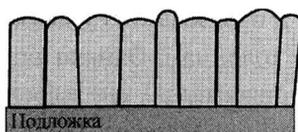
другие зерна, что приводит к образованию у подложки V-образных по форме зерен и далее к ограненным колоннам. Однако важно отметить, что, согласно этому механизму, развитие ориентации вне плоскости подложки в условиях зоны Т может быть достигнуто только тогда, когда зерна-зародыши определенно огранены еще до их соприкосновения.

### 5. Зона II

При гомологических температурах зоны Т атомы в зернах остаются неподвижными после того, как они уже встроились в растущую пленку. Однако при дальнейшем увеличении гомологической температуры, что соответствует условиям зоны II, уже хемисорбированные и встроенные в кристаллическую решетку атомы могут становиться подвижными. Это означает, что механизмы рекристаллизации и реструктуризации уже будут иметь место. Более точно: ранее стабильные зародыши и островки могут стать нестабильными и войти в другие островки путем кластерной диффузии или миграции атомов через гра-

Таблица 6.1. Обобщенная схема расширенной модели структурных зон [2]

Структурная зона	Ia	Iб	Iв	Т	II
Подвижность адатомов	нет	нет	поверхностная диффузия	неограниченная поверхностная диффузия	неограниченная поверхностная диффузия
Механизм Формирования структуры	затенение прилипание на месте прибытия	энергичная бомбардировка, затенение	без диффузии от зерна к зерну, затенение	рост кристаллов	рост кристаллов рекристаллизация
Образующаяся структура	колончатая структура с порами	колончатая структура без пор	ограненные колонны	V-подобные зерна, ограненные колонны	прямые колонны
Кристалличность	аморфноподобная	аморфноподобная	поликристаллическая	поликристаллическая	поликристаллическая
Предпочтительная ориентация	нет	нет	нет	в направлении наиболее быстрого роста	в направлении наименьшей поверхностной энергии
Изменение структуры во время роста				структура меняется с ростом толщины пленки	структура становится однороднее с ростом толщины пленки



**Рис. 6.7.** Типичная микроструктура пленки, соответствующая условиям зоны II [2]

ницы между зернами. В результате будет образовываться колончатая структура с приблизительно прямыми колоннами по всей толщине пленки, как показано на рис. 6.7.

Из-за быстрой поверхностной диффузии и проявления рекристаллизации затенение в условиях зоны II будет уже слабо влиять на рост пленки. Поэтому наклон подложки уже не вызовет наклона колонн ( $\beta = 0^\circ$ ). Дальнейшее увеличение температуры еще более усилит влияние рекристаллизации и реструктуризации, что увеличит только конечный размер колонн.

Таким образом, предпочтительная ориентация в условиях зоны II определяется минимизацией поверхностной энергии зерна в отличие от условий зоны I, где она является результатом анизотропии скорости роста в различных кристаллографических направлениях.

Схема современной модели структурных зон, рассмотренной в работе [2], представлена в табл. 6.1.

### 6.3. Двухосно ориентированные тонкие пленки и механизмы формирования их структуры на наклоненной подложке

Нанесенные на подложку поликристаллические пленки обычно состоят из большого количества мелких зерен. Ориентация каждого из зерен полностью определяется по отношению к двум перпендикулярным осям: перпендикулярной подложке и параллельной ей. Ориентация зерен может быть совершенно хаотичной или иметь преимущественную ориентацию в одном направлении или сразу в двух (биаксиально ориентированные).

Поликристаллические тонкие пленки, ориентированные по двум осям, не только имеют явную предпочтительную ориентацию вне плоскости, то есть перпендикулярно подложке, но также кристаллографическую ориентацию вдоль некоторых определенных направлений, параллельных плоскости подложки, то есть ориентацию в плоскости. Повышение степени обеих ориентаций приводит к пленкам квазимонокристаллической структуры. Действительно, когда ориентация соседних кристаллитов только слабо отличается (менее  $15^\circ$ ), их границы необычайно упрощаются. Поэтому при малом угле разориентации

соседних зерен кристаллографические свойства поликристаллических пленок сравнимы со свойствами монокристаллических [2].

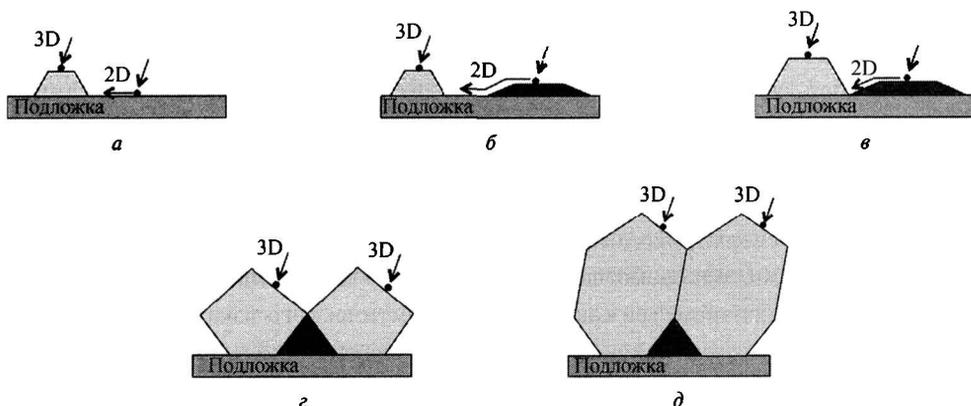
Например, у высокотемпературных сверхпроводниковых слоев величина плотности критического тока тесно связана с величиной угла между направлениями ориентаций зерен в этом слое [6]. Использование биаксиально ориентированных пленок MgO в качестве буферного слоя для пленок высокотемпературных сверхпроводников, таких как  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , обеспечивает приближение их свойств к свойствам монокристаллических пленок и увеличение такого важного их параметра как плотность критического тока [7]. Другой пример буферного слоя — биаксиально ориентированная пленка хрома, которая часто используется как подслой для тонких магнитных пленок записывающей аппаратуры.

Ориентированные по двум осям тонкие пленки на аморфных или беспорядочно ориентированных поликристаллических подложках могут быть получены различными способами, например, нанесением с ионным ассистированием (см. главу 3) и/или нанесением на подложку под наклоном [2, 6—13]. В последнем случае ориентированные по двум осям тонкие пленки могут быть получены даже без дополнительной ионной бомбардировки.

#### *Два механизма роста двухосно ориентированных тонких пленок*

Из экспериментальных исследований авторы работ [2, 10, 13—15] заключили, что двухосно ориентированные тонкие пленки могут быть получены в некоторых условиях нанесения простым наклоном подложки по отношению к направлению потока частиц материала пленки, это так называемое нанесение на наклоненную подложку. Такие пленки имеют не только предпочтительную ориентацию вне плоскости подложки, но также имеют кристаллографическую ориентацию вдоль определенного направления, параллельного плоскости подложки. Двухосно ориентированные тонкие пленки, полученные нанесением на наклонную подложку, имеют структуру, соответствующую зоне T. Поэтому перед обсуждением модели образования ориентации некоторые аспекты зоны T будут рассмотрены более подробно.

Подвижность адатомов в условиях зоны T, как уже отмечалось, достаточно высока, чтобы происходило образование зародышей в виде кристаллических островков. Эти кристаллические островки далее разрастаются из-за захвата и включения прибывающих атомов. Были выделены два механизма роста кристаллических островков [2]. Первый — прямой захват адатомов из газовой фазы. Это называется 3D рост и показан на рис. 6.8, *a—e*. Второй — разрастание островка из-за включения в него адатомов, которые сначала попали на поверхность подложки и затем из-за высокой поверхностной подвижности адатомов диффундировали по направлению к островку. Это называется 2D рост, и он показан на рис. 6.8, *a*. Когда адатомам позволено диффундировать от одного



**Рис. 6.8.** Различные фазы роста зерен в условиях зоны Т [2] за счет механизмов 2D и 3D роста: *а* — начало: развитие островков прямым захватом прибывающих атомов из газовой фазы (3D рост) или захватом диффундирующих адатомов (2D рост); *б* — 2D рост за счет адатомов, которые сначала попали на поверхность не ориентированного кристаллита, и затем становятся частью другого растущего зерна; *в* — от момента соприкосновения соседних зерен начинается их конкурирующий рост; *г* — здесь конкурирующий рост и образование ориентации вне плоскости заканчиваются; *д* — дальнейшая эволюция в колончатую структуру за счет 3D роста

кристаллита к другому, 2D рост может происходить и за счет адатомов, которые сначала попали на поверхность неориентированного кристаллита, и затем становятся частью другого растущего зерна, как это показано на рис. 6.8, б. Из-за диффузии адатомов соседние зерна будут взаимодействовать, обмениваясь адатомами, и так соревноваться друг с другом в росте (рис. 6.8, в). Как было обсуждено в разделе 6.2, зерна с наиболее наклонными гранями будут быстрее расти в направлении, перпендикулярном подложке, и будут перерастать другие зерна. Они представлены на рис. 6.8 зернами, помеченными светло-серым. При некоторой толщине пленки, при которой реструктуризация окончена, изменение ориентации тоже закончено (рис. 6.8, г). Дальнейший рост зерен возможен только благодаря 3D росту (рис. 6.8, д).

#### *Механизм роста 2D и образование ориентации в плоскости подложки*

На основе экспериментальных результатов была предложена [2] простая модель образования ориентации в плоскости подложки.

1. Как представлено на рис. 6.9, сначала зарождаются беспорядочно ориентированные вне плоскости островки. Но эти островки ограничены из-за быстрой поверхностной диффузии, когда расстояние, проходимое диффундирующими адатомами, много больше по сравнению со средним размером зерна. Эта граница приводит к увеличению анизотропии геометрической скорости роста. Зерна, ориентированные в направлении наиболее быстрого роста, перпендикулярно-

го подложке, будут медленно перерастать другие неориентированные зерна, то есть будет развиваться микроструктура Т зоны. Из-за относительно высокой мобильности в условиях зоны Т адатомы, вначале попавшие на «неправильные», неориентированные зерна, будут способны диффундировать к «правильным», ориентированным зернам, где они захватываются и встраиваются в решетку. Так осуществляется конкуренция между соседними зернами.

2. Было установлено, что из двух предложенных механизмов роста кристаллических островков механизм 2D в основном ответственен за ориентацию в плоскости, а механизм 3D роста в данном случае менее важен.

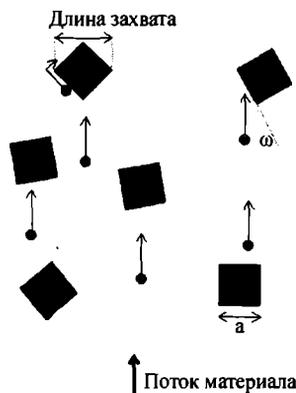
3. При нанесении пленки на наклоненную подложку адатомы преимущественно диффундируют в направлении прилета поступающих из магнетрона атомов, так как работает закон сохранения импульса. В модели это главное приближение, предполагающее, что все адатомы будут преимущественно диффундировать в одном направлении.

Диффундирующие в преимущественном направлении адатомы встречают зерна и встраиваются в них. Количество таких адатомов тем больше, чем больше размер зерен в направлении, перпендикулярном преимущественному направлению диффузии адатомов. Этот размер зерна называется длина захвата. Как только длина захвата зернами диффундирующих адатомов начинает зависеть от соответствующего габитуса зерна, появляется ориентация в плоскости. Понимание механизма развития ориентации в плоскости требует знания зависимости длины захвата адатомов для «правильно» ориентированных вне плоскости зерен от их ориентации в плоскости. То, как это происходит, будет проанализировано в следующих разделах для каждого габитуса ограненного кристалла  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  и отдельно для  $\{100\}$ .

*Анизотропия скорости роста для  $\{111\}$  и  $\{110\}$  ограненных кристаллов*  
 $\{111\}$  и  $\{110\}$  огранка кристаллов является причиной «правильной» ориентации зерен вне плоскости, которая должна быть  $[001]$  и иметь квадратную форму при виде сверху (рис. 6.10). Тогда скорость роста этих квадратных в плане зерен является функцией угла ориентации зерна в плоскости —  $\omega$ , как показано на рис. 23, где угол  $\omega$  — это угол между стороной квадрата и направлением поступления материала пленки.



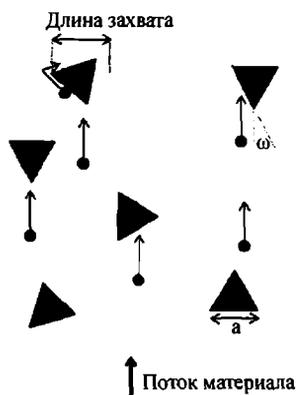
**Рис. 6.9.** Схема роста в условиях Т зоны [2]. Механизм роста 2D показан как основной, при этом механизм роста 3D не рассматривается. Светло-серым цветом окрашено зерно, ориентированное в направлении геометрически наиболее быстрого роста, перпендикулярного подложке



**Рис. 6.10.** Схема 2D роста квадратных ориентированных вне плоскости зерен [2]. Угол  $\omega$  — ориентация зерна в плоскости. Стрелка указывает направление диффузии адатомов. Преодолеваемый угол между гранями показан на левом верхнем зерне

Количество адатомов, захватываемых зернами, зависит от потока адатомов и от длины захвата каждого зерна. Если нанесение идет на ненаклоненную подложку ( $\alpha = 0^\circ$ ), то не будет выделенного направления диффузии адатомов. Так как начальный размер зерен, предположим, не зависел от угла  $\omega$ , то не будет различия в длине захвата диффундирующих адатомов. Поэтому не будет анизотропии в 2D росте и не будет развиваться ориентация в плоскости.

Когда же нанесение ведут на наклоненную подложку, прибывающие адатомы будут диффундировать в одном выделенном направлении, что приведет к зависимости длины захвата от угла  $\omega$  и, следовательно, к анизотропии скорости 2D роста. Тогда зерна с ориентацией  $\omega = 45^\circ$  имеют наибольшие длину захвата и скорость роста, и эти зерна перерастают все другие зерна.



**Рис. 6.11.** Схема 2D роста треугольных ориентированных вне плоскости зерен [2]. Угол  $\omega$  — ориентация зерна в плоскости. Стрелка указывает направление диффузии адатомов. Преодолеваемый угол между гранями показан на левом верхнем зерне

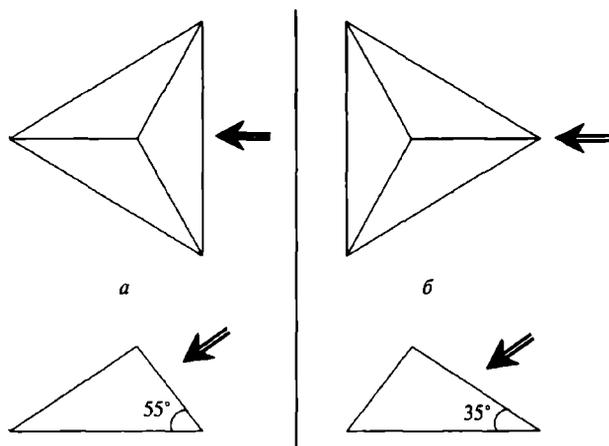
Экспериментально подтверждено, что результирующая ориентация в плоскости зерен пленок YSZ и Sr, нанесенных на наклонную подложку в условиях зоны Т, соответствует ориентации  $\omega = 45^\circ$ , с которой зерна перерастают иначе ориентированные зерна [2].

*Анизотропия скорости роста для {100} ограненных кристаллов*

Аналогичные рассуждения могут быть проведены для {100} ограненных кристаллитов. Как обсуждено выше, «правильная» ориентация зерен вне плоскости в этом случае будет [111], и тогда зерна будут треугольными в плане (рис. 6.11).

Во время стадии образования кристаллических зародышей с [111] ориентацией вне плоскости они могут иметь различную ориентацию в плоскости. Ясно, что сечение захвата адатомов будет различным у треугольных в плане зерен для различных направлений поступления адатомов. Подобно тому, как это происходило в предыдущем разделе с квадратными в плане зернами, здесь будут две выделенные ориентации в плоскости:  $\omega = 30^\circ$  и  $\omega = 90^\circ$ . Зерна с такой ориентацией имеют наибольшую длину захвата адатомов. Эти две ориентации соответствуют треугольным в плане зернам, направленным вершиной или боковой стороной навстречу диффундирующим адатомам и потоку поступающих атомов материала пленки.

Таким образом, существует два способа расположения зерен с наибольшим сечением захвата по отношению к направлению поступления атомов (рис. 6.12). Однако они не равноценны с точки зрения 3D механизма роста. Так как угол



**Рис. 6.12.** Схема вершук колонн с [111] ориентацией вне плоскости, ограненных {100}-габитусом [9]. Верхняя часть рисунка — вид сверху, нижняя — сечение вершукки по направлению потока паров: *а* — сторона {100}-габитуса ориентирована на поток; *б* — ребро {100}-габитуса ориентирована на поток. Направление потока паров показано стрелками

между (001) плоскостью и (111) плоскостью составляет  $55,74^\circ$  (случай *a*) и угол между ограничивающими плоскостями {100}-габитуса и (111) плоскостью составляет  $34,26^\circ$  (случай *b*), то зерна случая *b* будут захватывать на одну треть больше атомов, чем зерна случая *a*.

В случае *b* приходящие адатомы будут распределяться по двум граням, тогда как в случае *a* адатомы будут распределяться по одной грани (предполагается, что подвижность адатомов достаточно высока, что справедливо для условия зоны T). Поэтому, принимая во внимание 33% разность в сечении захвата и количество граней, по которым распределяются адатомы, можно заключить, что скорость роста грани в случае *a* будет больше в 1,5 раза, чем в случае *b*. Таким образом, зерна в случае *a* растут в 1,5 раза быстрее в высоту, чем зерна в случае *b*. Боковое разрастание зерен зависит от проекции на плоскости подложки. Поэтому зерна случая *a* будут разрастаться в боковом направлении в 1,35 раза медленнее, чем зерна случая *b*. Эта анизотропия в разрастании приводит к тонким и высоким зернам в случае *a* и широким и низким зернам в случае *b*. В результате колонны, образовавшиеся в случае *a*, будут больше затенять другие зерна. Из-за этого колонны с (100) плоскостями, ориентированные по направлению к потоку, будут в результате процесса перерастания выживать за счет других, создавая биаксиальную ориентацию.

Экспериментально подтверждено, что результирующая ориентация в плоскости зерен пленок TiN и MgO, нанесенных на наклонную подложку в условиях зоны T, соответствует ориентации  $\omega = 90^\circ$ , с которой зерна перерастают иначе ориентированные зерна [2].

Таким образом, анизотропия роста ориентации в плоскости может быть объяснена направленной диффузией адатомов из-за сохранения их импульса после удара о подложку и анизотропией длины захвата диффундирующих адатомов из-за ее зависимости от первоначальной огранки зерна и его ориентации в плоскости.

## 6.4. Экспериментальное подтверждение модели структурных зон

Как известно, скорость нанесения пленки уменьшается при увеличении потока реактивного газа из-за покрытия поверхности мишени слоем химического соединения, имеющего более низкий коэффициент распыления. Это приводит к увеличению энергии, приходящейся на каждую наносимую частицу, и увеличению ее поверхностной мобильности. Таким образом, можно наносить пленки, соответствующие различным зонам вышеописанной МСЗ, управляя только потоком реактивного газа.

### 6.4.1. Пленки TiN

В работах [2, 11, 16] исследовали влияние условий нанесения на структуру пленки стехиометрического TiN толщиной примерно 1 мкм. Для нанесения пленок был использован разбалансированный планарный магнетрон [2, 11, 16]. Мишень представляла собой титановый диск диаметром 5 см. Распыление вели на постоянном токе 0,9 А в смеси аргона и азота при постоянном суммарном потоке 0,1 Вт [2, 11, 16]. Подложки были выполнены из полированной поликристаллической нержавеющей стали без какой-либо текстуры. Подложка была заземлена и специально не нагревалась. Во время нанесения пленки ее температура поднималась примерно до 200 °С [2, 11, 16].

Рассчитанная энергия, приходящаяся на одну прибывающую на подложку частицу, как функция потока азота показана на рис. 6.13. График на рис. 6.13 указывает, что энергия и соответственно подвижность адатомов на поверхности роста пленки увеличиваются с увеличением потока реактивного газа.

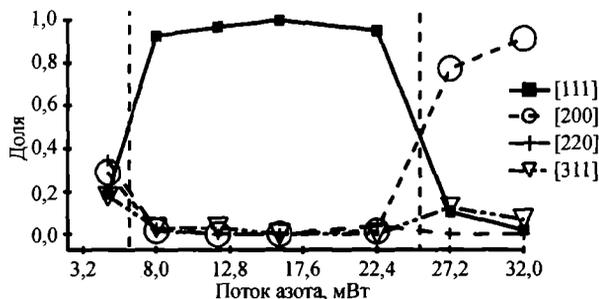
Доля зерен с определенной ориентацией вне плоскости для пленок, нанесенных в одинаковых условиях, как функция потока реактивного газа показана на рис. 6.14. Как видно из рис. 6.14, полученные пленки могут быть разделены на три класса:

- беспорядочно ориентированные вне плоскости пленки TiN, полученные при малом потоке реактивного газа,
- [111] ориентированные вне плоскости пленки TiN, полученные при среднем потоке реактивного газа (8–24 мВт),
- [002] ориентированные вне плоскости пленки TiN, полученные при большом потоке реактивного газа.

Нанесение пленки при низком потоке реактивного газа (менее 4,8 мВт) соответствует условиям зоны Iв, когда энергия, приносимая к пленке атомами, мала. Зерна огранены и беспорядочно ориентированы вне плоскости.



**Рис. 6.13.** Рассчитанная суммарная энергия, приходящаяся на один атом титана, прибывающего на подложку, как функция от потока азота. Подложка была заземлена и специально не нагревалась [11, 16]



**Рис. 6.14.** Объемная доля зерен с определенной ориентацией вне плоскости как функция потока азота во время нанесения TiN. Ясно видны четкие переходы от беспорядочной к [111] и далее к [200] ориентации вне плоскости подложки [2, 11, 16]

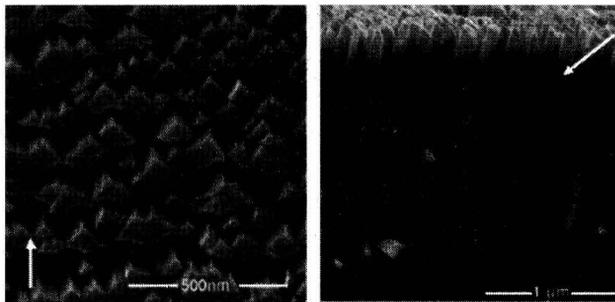
Нанесение при среднем потоке реактивного газа соответствует уже условиям зоны Т, тогда все зерна огранены и [111] ориентированы вне плоскости. Наконец, высокий поток азота (более 25 мВт) создает условия зоны II, когда зерна не огранены и [002] ориентированы вне плоскости, что соответствует плоскости с наименьшей поверхностной энергией. Эволюция структуры и механизм образования [111] ориентации вне плоскости пленки TiN, нанесенной в условиях зоны Т, соответствуют детально рассмотренным механизмам в разделах 6.2 и 6.3.

Исследования механизма образования ориентированных биаксиально пленок TiN авторы работы [16] продолжили в работах [6, 11], используя ту же установку. Только подложки устанавливались на держатель, который мог быть наклонен на заданный угол (30—65°) между нормалью к подложке и направлением потока поступающего материала пленки. В работах [6, 11] исследовали изменения ориентации в плоскости [111] ориентированных вне плоскости пленок TiN при изменениях угла наклона подложки  $\alpha$ , расстояния мишень—подложка, смещения подложки и рабочего давления газов в камере. Найденные оптимальные условия нанесения указаны в табл. 6.2.

Пленки, нанесенные на ненаклоненную подложку [2, 11, 16], как мы видели, при средних потоках азота имели [111] ориентацию вне плоскости и беспорядочную ориентацию в плоскости. В тех же условиях пленки, нанесенные на наклоненную подложку, имели еще преимущественную ориентацию в плоскости. При этом было выяснено, что наклон подложки практически не влиял на ориентацию вне плоскости. Структура пленок соответствовала ожидаемой в усло-

**Таблица 6.2.** Условия нанесения слоев TiN с ориентацией в плоскости 19° [11]

Расстояние мишень—подложка	9 см	Ток разряда	0,9 А
Угол между мишенью и подложкой	65°	Напряжение смещения	+15 В
Рабочее давление	0,48 Па	Соотношение потоков Ar/N <sub>2</sub>	55/5



**Рис. 6.15.** Вид сверху и боковое сечение биаксиально ориентированных пленок TiN. Стрелка указывает направление потока приходящего материала [11]

виях T зоны, то есть содержала колонны, наклоненные к подложке (рис. 6.15). Однако угол наклона колонн и угол наклона (111) ориентации были различны.

Авторы пришли к выводу, что наклон подложки по отношению к направлению потока материала в основном влияет на микроструктуру и ориентацию в плоскости. Предпочтительная ориентация возникает из-за механизма перерастания, в котором [111] ориентированные вне плоскости зерна с правильной ориентацией в плоскости перерастают зерна с другой ориентацией вне плоскости, как это описывается вышеприведенной моделью.

Таким образом, подтверждены предсказания модели о механизме возникновения биаксиально ориентированных пленок [2, 6, 11, 16], в котором подвижность адатомов и угловое распределение потока частиц материала пленки — два важнейших параметра, определяющих степень ориентации в плоскости.

#### 6.4.2. Пленки окиси циркония, стабилизированной иттрием (YSZ)

Слои высокотемпературных сверхпроводников, таких как  $REBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $RE = Y, Nd...$ ), должны быть близки по структуре к монокристаллам, чтобы достичь высокой плотности критического тока в слое сверхпроводника. Поскольку получение монокристаллических слоев достаточно дорогой процесс, требующий использования монокристаллических подложек, целесообразно использовать технологические процессы, позволяющие наносить высокоориентированные слои, поскольку их свойства сильно приближаются к монокристаллическим, когда угол между границами кристаллических зерен минимизирован. Такие слои могут быть получены на нетекстурированных поликристаллических или аморфных подложках с использованием биаксиально ориентированных подслоев. Такие подслои приближают свойства полученных на них слоев сверхпроводников к монокристаллическим. Плотные, [002] ориентированные вне плоскости одновременно с хорошей ориентацией в плоскости пленки YSZ желательны для применения в качестве такого подслоя.

Биаксиально ориентированные пленки стабилизированного иттрием циркония YSZ исследовали в работах [8, 13, 17]. Для их получения была использована та же установка, что и для получения пленок нитрида титана [6, 16] (см. предыдущий раздел). Мишень представляла собой диск диаметром 5 см и состояла из сплава циркония с иттрием с соотношением весовых процентов 55:45. Распыление вели на постоянном токе 0,9 А в смеси аргона и кислорода при постоянном суммарном потоке 0,1 Вт и общем давлении 0,55 Па [8] или меняли его в диапазоне 0,2—0,8 Па [13].

Подложки были выполнены из стекла или из полированной поликристаллической нетекстурированной нержавеющей стали. Они устанавливались на вращающийся держатель, который мог быть наклонен на заданный угол между нормалью к подложке и направлением потока поступающего материала пленки. Расстояние от подложки до мишени было 13 см. Соотношение потоков аргона и кислорода варьировали между 58:2 и 53,5:7,5. При увлечении парциального давления кислорода скорость нанесения снижалась с 49 до 1,6 нм/мин из-за окисления поверхности мишени. При этом ток насыщения положительных ионов на подложку практически не зависел от парциального давления кислорода.

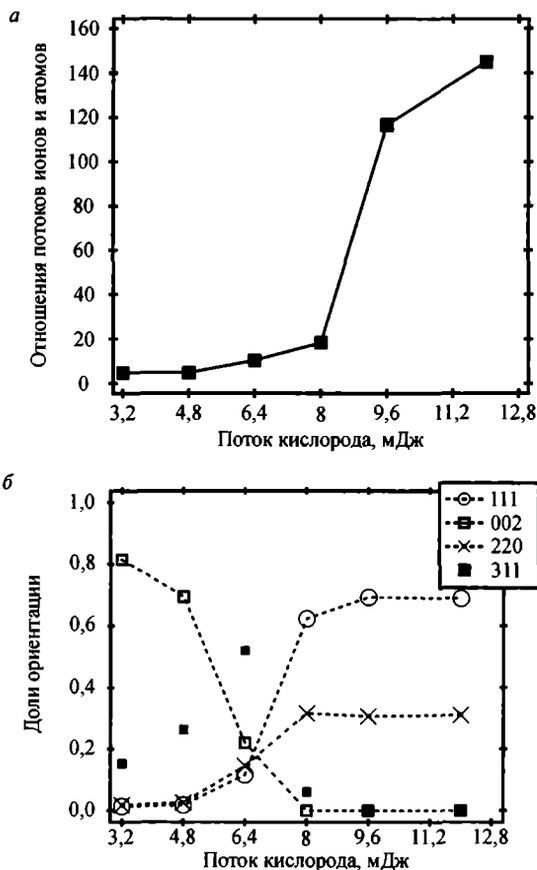
Предполагая коэффициент прилипания металлических атомов, прибывающих на подложку, равным единице, и зная скорость нанесения, авторы вычислили поток прибывающих на подложку металлических атомов. А затем и отношение потока положительных ионов к потоку металлических атомов (рис. 6.16). Это отношение — важный параметр, влияющий на подвижность адатомов [14]. Крутой рост отношения с увеличением потока кислорода связан с резким падением скорости нанесения. Во время нанесения измеряли потенциал плазмы и потенциал подложки, они оставались примерно неизменными при изменении потока кислорода: соответственно  $-10$  В и  $-26$  В (8.17).

В первой серии экспериментов пленки наносили сначала на ненаклоненную подложку, затем во второй серии — на наклоненную.

#### *Нанесение на ненаклоненную подложку*

В первой серии экспериментов при увлечении парциального давления кислорода пленки изменяли свою ориентацию вне плоскости от почти совершенной [002] к смеси двух ориентаций 30% [220] и 70% [111] (рис. 6.16, б).

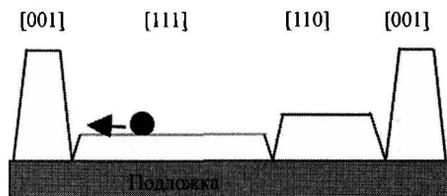
Кристаллические зерна пленки YSZ толщиной 0,9 мкм, полученной при соотношении потоков газов 58:2, были хорошо огранены, их размер был примерно 40 нм. Они имели флюоритовую структуру [8, 17]. В описанных условиях поток частиц кислорода на подложку всегда, по меньшей мере, в 30 раз выше потока атомов металлов (Zr + Y) [8, 16]. Масспектрометрические исследования показали, что в условиях зоны Т пленки YSZ были синтезированы из молекул кисло-



**Рис. 6.16.** Изменения в пленках YSZ, нанесенных на ненаклоненную подложку, при росте потока кислорода: *a* — отношения потоков ионов и атомов; *б* — доли ориентации вне плоскости, определенные рентгеновской дифракцией [8]

рода и металлических адатомов Zr и Y [16]. Это приводило к  $\{110\}$  огранке зерен и  $[001]$  ориентации вне плоскости.

Итак, увеличение доли ориентации вне плоскости  $[111]$  при росте потока кислорода (рис. 6.16, б) может быть объяснено изменением подвижности адатомов во время роста из-за увеличения отношения числа ионов к числу атомов (рис. 6.16, а). Изменение предпочтительной ориентации вне плоскости от  $[002]$  к  $[220]$  может быть объяснено изменением направления наиболее быстрого кристаллографического роста. Это направление определяется вероятностью объединения адатомов на различных кристаллографических плоскостях [8, 16]. В соответствии с вышеописанной моделью рост пленок YSZ развивается следующим образом: на подложке сначала зарождаются зерна со случайной ориентацией вне плоскости. Зерна с  $[001]$  ориентацией вне плоскости будут расти главным образом перпендикулярно подложке, а зерна с другими ориентациями



**Рис. 6.17.** Схема структуры пленок YSZ в момент встречи границ различно ориентированных вне плоскости зерен [17]. Направление ориентации вне плоскости указано над зернами. Черным изображен диффундирующий адатом

будут иметь более высокую боковую скорость роста. Затем границы зерен будут смыкаться друг с другом. В этот момент происходит коалесценция, и пленка приобретет геометрическую структуру, схематично показанную на рис. 6/17.

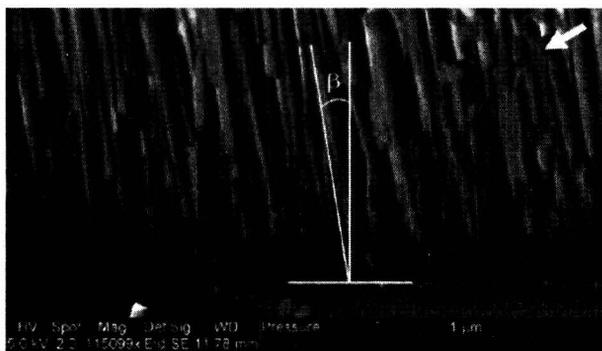
#### *Нанесение на наклоненную подложку.*

Во второй серии экспериментов [8] пленки YSZ наносили в тех же условиях, но на подложку, наклоненную по отношению к направлению на источник распыления на угол  $\alpha_1 = 55^\circ$ . Как и предсказывает МСЗ, структура пленок состояла из колонн, которые росли с постепенным перерастанием соседей. Формирование ориентации пленки вне плоскости было закончено при толщине пленки несколько сотен нанометров. Это толщина, при которой зерна в виде колонн с правильной ориентацией переросли и сомкнулись над большинством зерен с другой ориентацией.

Верх колонн был явно ограничен, что характерно для пленок, нанесенных в условиях зоны Т. Колонны были наклонены в сторону источника распыления ( $\beta = 25^\circ$ ). С ростом толщины пленки их боковые размеры увеличивались из-за их наклонного роста. В результате была получена микроструктура пленки с зернами, [002] ориентированными вне плоскости, и с [110] ориентацией в плоскости. Ориентация в плоскости была получена благодаря наклонному падению атомов металла на поверхность подложки [8], как это предсказано МСЗ.

### 6.4.3. Пленки MgO

Пленки MgO, как и пленки YSZ, тоже весьма перспективный подслоя для слоев высокотемпературных сверхпроводников на основе окисла меди. В работах [7, 9] проведено исследование структуры пленок MgO. В них описаны кристаллографические и микроструктурные свойства биаксиально ориентированных пленок MgO, нанесенных на наклоненную подложку, выполненную из стекла или нетекстурированной нержавеющей стали. Распыление вели из разбалансированного магнетрона с отношением напряженности магнитного поля у внутреннего полюса к напряженности у внешнего 1:9. Мишень из магния распыляли в аргоне с добавлением кислорода. Расстояние мишень — подложка было 10 см.



**Рис. 6.18.** Поперечное сечение пленки MgO толщиной, нанесенной на стекло [9]. Направление потока поступающих атомов Mg показано белой стрелкой

Ток разряда 0,7 А. Плавающий потенциал подложки был  $-10$  В. Оптимальное рабочее давление было 0,45 Па. Угол  $\alpha$  между нормалью к подложке и направлением потока поступающего материала пленки, который обеспечивает получение биаксиально ориентированных пленок, был зафиксирован  $55^\circ$ . Этот угол обеспечивал компромисс между высокой степенью биаксиальной ориентации пленок и скоростью их нанесения [7].

Пленки MgO имели предпочтительную ориентацию вне плоскости [111] [7, 9]. Эти направления соответствовали направлениям наибольшей скорости роста этих материалов, что хорошо объясняется МСЗ. При толщине пленок MgO 300 нм колонны с [111] ориентацией вне плоскости перерастают почти все зерна с другой ориентацией. Ориентация вне плоскости и наклонное падение атомов на подложку приводило к тому, что наблюдалась строгая ориентация в плоскости, которая появлялась из-за разности сечения захвата между зернами с различными ориентациями в плоскости [7]. Преимущественная ориентация колонн в плоскости подложки проявлялась в виде плоскости (100), направленной в сторону поступления потока распыленных атомов. Обе ориентации проявляются эволюционным перерастанием. Для этого необходимы условия роста зоны Т, в которой подвижность адатомов — это один из основных параметров, контролирующих рост биаксиально ориентированных пленок [7].

Структура пленки развивалась путем конкурентного роста зерен, что приводило к V-образной форме зерен. Полученные пленки MgO имели характерную для условий зоны Т колончатую структуру. В отличие от других материалов, колонны в пленке MgO были наклонены в сторону, противоположную направлению на источник паров металла. Правда, наклон был небольшим и составлял  $\beta = 0-10^\circ$  между нормалью к подложке и осью колонн. Этот угол не подчинялся экспериментально установленному правилу тангенсов, что связано с большой подвижностью адатомов на поверхности MgO [9].

На рис. 6.18 видно, что боковой размер колонн увеличивается с ростом толщины пленки. При толщине пленки 250 нм колонны имели среднюю ширину  $45 \pm 7$  нм, а при толщине пленки 1500 нм колонны имели уже среднюю ширину  $103 \pm 33$  нм. Это может быть объяснено увеличением пути, проходимым диффундирующими адатомами, из-за увеличения температуры пленки во время нанесения. В какой-то момент ширина колонн входит в насыщение из-за их взаимного затенения. Такой момент наступает не одновременно для разных колонн, чем создает разброс их ширины.

Кристаллическая структура пленок MgO соответствовала структуре каменной соли [9]. Так как пленки имели [111] ориентацию вне плоскости, то верх колонн ограничен плоскостями (100), потому что (100)-габитус — это наиболее стабильная кристаллическая форма для структуры каменной соли. При этом сторона {100}-габитуса большинства колонн ориентирована на поток поступающих атомов, показывая высокую степень биаксиальной ориентации (объяснение этого было в разделе 6.3).

#### 6.4.4. Пленки хрома

Кристаллографические и микроструктурные свойства биаксиально ориентированных пленок Cr, нанесенных на наклоненную подложку, выполненную из нетекстурированной нержавеющей стали, описаны в работе [7]. Распыление вели из разбалансированного магнетрона с отношением величин внутреннего и внешнего магнитного полей 1:3. Круглая хромовая мишень диаметром 5 см распылялась в чистом аргоне. Условия нанесения пленок хрома — такие же, как при нанесении пленок MgO (см. выше). Только оптимальное рабочее давление при нанесении пленок Cr было 0,35 Па.

Пленки хрома имели колончатую структуру. Колонны в структуре пленок хрома были наклонены в направлении потока поступающих атомов. Биаксиально ориентированные пленки Cr, нанесенные на наклоненную подложку, росли с [100] ориентацией вне плоскости, соответствующей направлению наиболее быстрого роста, что хорошо объясняется МСЗ. В дополнение к этому наблюдалась строгая ориентация в плоскости, которая появлялась из-за разности сечения захвата между зернами с различными ориентациями в плоскости [7]. Обе ориентации проявляются эволюционным перерастанием, которое подчеркивает необходимость для этого условий роста зоны T [7].

#### 6.4.5. Пленки AlN

Структура пленок нитрида алюминия, полученных при реактивном магнетронном нанесении, исследовалась в работе [12]. В отличие от других работ по пленкам нитрида алюминия, здесь использовали нанесение не по нормали к поверхности подложки, а наклонное. Направление на центр мишени составляло угол

42° с нормалью к поверхности подложки. Кроме того, направление от мишени на подложку составляло 10° с нормалью к поверхности мишени.

Микроструктура полученных пленок нитрида алюминия была колончатой. Направление наклона осей колонн строго зависело от величины потока азота. Показано, что при увеличении доли азота в газовой среде ориентированные по оси с колонны резко меняют направление оси от начального, перпендикулярного к подложке, до направления на источник распыления. Для реализации такого направленного роста колонн было необходимо либо использовать неподвижные мишень и подложку, либо устроить такое движение подложек, чтобы все время направление на источник составляло неизменный угол с их поверхностью. Эти результаты хорошо согласуются с общей закономерностью, выявленной в [18] для структуры металлических пленок, нанесенных из термического источника испарения: колончатая структура пленок направлена в большей мере на источник, из которого атомы поступают на подложку.

Степень ориентации пленок AlN существенно зависела от условий нанесения [12, 22, 23], что рассмотрено далее в разделе 6.5.

## 6.5. Влияние параметров нанесения на структуру тонких пленок и степень их биаксиальной ориентации

### 6.5.1. Условия возникновения ориентации в плоскости

Согласно вышеописанной модели для достижения ориентации в плоскости должны быть выполнены два главных условия. Первое — обеспечение условий Т зоны, в которой эволюционное перерастание зерен благодаря 2D механизму роста определяет предпочтительную ориентацию пленки. Необходимая подвижность адатомов — первый из фундаментальных параметров, влияющих на конечную степень ориентации в плоскости. Причем уменьшение или увеличение подвижности адатомов, то есть отклонение условий зоны Т в сторону зоны Iв или зоны II, будет затруднять образование биаксиальной ориентации пленки, когда механизм перерастания не может действовать.

Второе условие — наличие предпочтительного направления, параллельного поверхности подложки, для поступающего материала пленки. Это направление выделяется наклоном подложки к направлению потока поступающих атомов. При этом важно обеспечить высокую долю в потоке поступающего материала пленки атомов,двигающихся именно в этом направлении. Поэтому важным параметром, влияющим на конечную степень ориентации в плоскости, является ширина углового распределения потока поступающего материала пленки.

Экспериментальные наблюдения указывают также на то, что степень ориентации строго зависит от таких параметров процесса нанесения, как давление, расстояние от мишени до подложки, угол между мишенью и подложкой  $\alpha$ , толщина пленки, смещение подложки и т. п. Это влияние будет обсуждено ниже.

### 6.5.2. Расстояние мишень — подложка

Для большинства методов ионного распыления, включая планарное магнетронное распыление, частицы, распыленные с мишени ограниченного размера, должны пройти через газовую фазу прежде, чем они попадут на подложку. Во время такого прохода они рассеиваются на частицах газа и меняют свое первоначальное направление движения. В результате поток поступающих в пленку атомов у подложки имеет более широкое угловое распределение. Поэтому когда расстояние, проходимое распыленным атомом, очень большое, совершенная ориентация в плоскости развиваться не будет. Обычно считается, что чем больше расстояние от подложки до источника и чем меньше его размеры, тем более узкое угловое распределение поступающего материала пленки будет иметь место. Однако это верно только при термическом испарении в вакууме, где нет рассеяния на молекулах рабочих газов, которое имеет место при магнетронном распылении. Учет рассеяния должен приводить к противоположной зависимости: чем меньше расстояние, тем уже угловое распределение.

Влияние расстояния мишень — подложка при магнетронном распылении на степень ориентации в плоскости было рассмотрено для пленок YSZ, TiN, MgO, и Cr [2, 6, 9, 13]. Для всех этих материалов ориентация в плоскости действительно улучшалась с уменьшением расстояния мишень — подложка. Однако это продолжалось до достижения определенного оптимального расстояния 9 см [2, 6, 9, 13]. При дальнейшем уменьшении расстояния ориентация ухудшалась. Авторы объясняют это тем, что когда расстояние мишень — подложка меньше, например, 7 см, подвижность адатомов становится, вероятно, слишком низкой [19—21], что проявляется в ухудшении ориентации в пло-

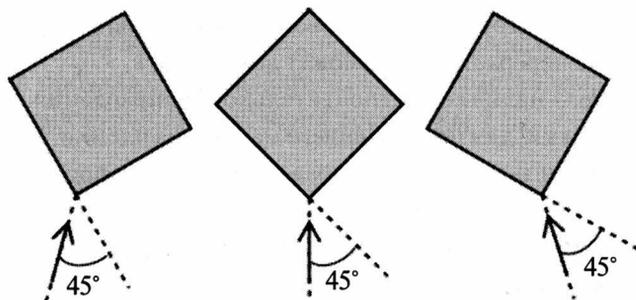
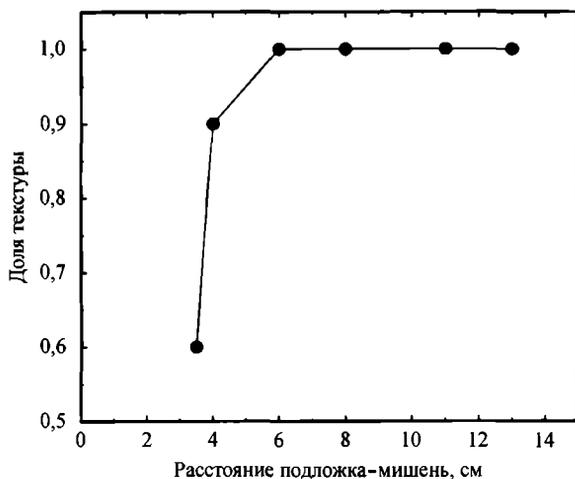


Рис. 6.19. Влияние на степень ориентации в плоскости углового распределения направлений прибывающих атомов, показанных стрелками [13]



**Рис. 6.20.** Влияние расстояния подложка — мишень на качество пленок AlN [22]

скости. Кроме того, при магнетронном распылении из-за конечности его размеров и влиянии рассеяния на молекулах остаточных газов распыленные атомы поступают на подложку не под одним углом, а под различными углами (рис. 6.19). Различие углов тем больше, чем больше мишень и чем ближе она к подложке, что приводит к соответствующей разориентации зерен в плоскости. Поэтому после оптимизации параметров нанесения (угол  $65^\circ$ , давление 0,3 Па, смещение подложки +15 В, соотношение аргона и кислорода 58/2) именно при расстоянии мишень — подложка 9 см были получены биаксиально ориентированные слои YSZ с ориентацией в плоскости с полной шириной на высоте половины максимума кривой качания (FWHM)  $15 \pm 0,7^\circ$ , что находится в соответствии с величиной углового распределения распыленных атомов  $15,4^\circ$  [13].

Несколько другие зависимости были получены при варьировании расстояния между подложкой и мишенью в работе [22] при нанесении пленок нитрида алюминия реактивным магнетронным распылением (рис. 6.20). Степень ориентации пленок при увеличении расстояния до 4 см значительно улучшалась и далее при росте этого расстояния не менялась. И значительно ухудшалась при малых расстояниях. Ухудшение ориентации при малых расстояниях авторы [22] объясняют тем, что при уменьшении расстояния плазма занимает меньший объем. Плотность ее растет, от этого растет температура держателя подложки и стенок камеры, что стимулирует увеличение газовой выделения и повышение содержания кислорода в камере. Поэтому ориентация пленок в плоскости ухудшается (см. ниже: влияние примеси кислорода). Такие результаты авторы объясняют более высоким средством алюминия к кислороду, чем к азоту.

### 6.5.3. Величина общего давления в разряде

Величина общего давления газов при магнетронном распылении существенно влияет на рассеяние и на угловое распределение поступающего материала пленки. Чем больше давление, тем больше рассеяние и шире угловое распределение потока у подложки. Эта ожидаемая закономерность подтверждается экспериментально.

В работе [23] получали пленки нитрида алюминия магнетронным реактивным распылением. Структура пленок исследовалась рентгеновской дифракцией и оценивалась по отклонениям плоскостей в (0002)-ориентированных колончатых зернах. Было выяснено [23], что при уменьшении рабочего давления степень ориентации в пленках увеличивается, и механические напряжения становятся более сжимающими (растут по величине). Это объясняется тем, что при уменьшении давления длина свободного пробега распыленных атомов становится сравнимой с расстоянием мишень — подложка, и тогда они испытывают малое рассеяние на молекулах газа. В результате распыленные атомы алюминия прибывают к поверхности растущей пленки с большей частью своей начальной энергии. Они обеспечивают значительную долю энергии, переносимой к растущей пленке, чем увеличивают подвижность адатомов, что позволяет адатомам занять равновесные места в кристаллической решетке, то есть образовать плотно упакованную (0002) плоскость с наименьшей поверхностной энергией. Действительно, были получены полностью (0002)-текстурированные пленки AlN с полной шириной на высоте половины максимума кривой качания менее  $2^\circ$  даже без нагрева подложки.

Кроме того, так как атомы азота легче атомов алюминия, то коэффициент отражения ионов азота достаточно высок, чтобы большая часть ионов азота, бомбардирующих алюминиевую мишень, стали нейтральными и отразились от мишени. Это приводит к дополнительной бомбардировке растущей пленки энергичными нейтральными частицами азота. С другой стороны, ионы аргона практически не отражаются от мишени, поскольку они тяжелее атомов алюминия. Оба описанных механизма работают тем успешнее, чем ниже давление в камере, так как снижаются потери энергии прибывающих к растущей пленке атомов алюминия или частиц азота. Описанные механизмы также способствуют наблюдаемому в экспериментах улучшению структуры пленок при уменьшении расстояния мишень — подложка (см. предыдущий раздел).

Влияние величины давления на расчетную ширину углового распределения и на экспериментально измеренную ориентацию в плоскости подтверждено для пленок YSZ [6, 13], где изменяли рабочее давление в камере в диапазоне 0,2—0,8 Па [13]. Эксперимент показал [6, 13], что ориентация в плоскости в пленках улучшалась с уменьшением рабочего давления. Установлено, что рассчитанное угловое распределение приходящего материала очень хорошо соответствует

наблюдаемой ориентации в плоскости, по меньшей мере, для давлений 0,3 Па и выше. При низких давлениях (0,2 Па) ширина рассчитанного углового распределения потока приходящего материала продолжает уменьшаться, в то время как экспериментально полученная ориентация в плоскости ухудшается. Это рассогласование, возможно, связано с пониженной энергией прибывающих к пленке атомов и, соответственно, с пониженной подвижностью адатомов в процессах магнетронного распыления при низких рабочих давлениях [19—21].

В работе [24] рассмотрено влияние рабочего давления в камере на предпочтительную ориентацию, скорость нанесения, электрическое сопротивление и твердость пленок TiN, полученных импульсным реактивным магнетронным распылением. Проводилось сравнение двух способов питания магнетрона: постоянным током и импульсным. Мощность разряда была в обоих случаях 400 Вт. Частота импульсов, длительность реверсного импульса, величина паузы и коэффициент нагрузки были соответственно: 60 кГц, 5 мкс, 11 мкс и 70%. Пленки получали при отношении потоков азота и аргона 1:10. Температура подложки была 300 °С. Давление в камере меняли в диапазоне 0,13—0,65 Па, изменяя степень открытия высоковакуумного затвора. Во всех случаях пленки имели колончатую структуру. Свойства пленок были лучше, когда использовали импульсное распыление и низкое рабочее давление. Например, более низкое электрическое сопротивление и высокая твердость пленок TiN были получены при наименьшем рабочем давлении 0,13 Па. При снижении давления предпочтительная ориентация (111) пленок TiN превращалась в смесь ориентаций (002) и (111). С увеличением рабочего давления скорость нанесения пленок уменьшалась, размеры зерен увеличивались, а плотность пленок снижалась.

#### **6.5.4. Величина угла между мишенью и подложкой — $\alpha$ . Движущиеся подложки**

Как указывалось выше, для получения кристаллических пленок с ориентацией в плоскости необходимо организовать преимущественное направление поверхностной диффузии адатомов, что достигается обычно нанесением пленки на наклоненную подложку. Биаксиальная ориентация появляется, когда подложка наклонена, и степень ее повышается с увеличением угла наклона [6, 25]. Чем больше угол наклона, тем сильнее проявляются анизотропия скорости роста зерен и механизм перерастания одних зерен другими. При увеличении угла наклона подложки подвижность адатомов и расстояние, проходимое диффундирующими адатомами, увеличиваются из-за более высокой компоненты импульса движения параллельной подложке, приводящей к более направленной диффузии. Действительно, в работах [6—9, 11-13, 17] эксперимент показал, что ориентация в плоскости пленок TiN, YSZ, MgO, Sr и AlN улучшалась с увеличе-

нием угла наклона подложки к направлению поступающих атомов. Однако чем больше угол наклона, тем меньше скорость нанесения пленки. Поэтому величина используемого на практике угла наклона является компромиссной.

В работе [13] в оборудовании и в условиях таких же, как и в [8, 17], исследовали влияние угла наклона подложки на степень ориентации пленок YSZ. Подложки были из стекла или из зеркально полированной нержавеющей стали. Они устанавливались в держателе, с помощью которого можно было даже во время процесса нанесения пленки задавать любой угол наклона подложки, то есть угол между перпендикулярами к подложке и мишени. Четыре процесса нанесения были проведены в одинаковых условиях: подложка была заземлена, расстояние мишень — подложка было 13 см, и рабочее давление 0,55 Па. Процессы отличались только углом наклона подложки в различных стадиях процесса. У полученных пленок измеряли полную ширину на высоте половины максимума кривой качания рентгеновской дифракции (далее FWHM) (табл. 6.3).

Первые два процесса (А и Б в табл. 6.3) были проведены в одну стадию при фиксированном наклоне подложки до толщины пленки 1,6 мкм. Два следующих процесса провели в две стадии. Стадии отличались друг от друга наклоном подложки (В и Г в табл. 6.3). Изменение угла наклона производили при переходе от первой стадии ко второй без прерывания процесса. У двухстадийных пленок толщина была 3,2 мкм. Все полученные пленки демонстрировали явную ориентацию вне плоскости [002]. Внезапное изменение угла наклона подложки не вызывало нового роста зародышей, и пленка второй стадии росла на первой эпитаксиально, то есть колонны непрерывно росли через обе пленки. Наблюдаемая ориентация вне плоскости [002] и огранка колончатых кристаллических зерен хорошо согласуются с эволюционным механизмом перерастания, то есть ростом в условиях зоны Т, как это описано выше. Наличие огранки подтверждает, что зерна растут с кристаллическим габитусом {111}, что объяснено в [17]. Зерна с ориентацией вне плоскости [002] имеют квадратную форму в плане, то есть в проекции на поверхность подложки.

Как видно из табл. 6.3, нанесение при угле наклона подложки равном нулю создало неориентированные в плоскости пленки, в то время как другие процессы нанесения создали [110] ориентацию в плоскости. Однако степень ориента-

Таблица 6.3. FWHM у пленок при различных способах нанесения [13]

Способ нанесения	Толщина пленки, мкм	Угол между мишенью и подложкой, °	Величина FWHM, °
А	1,6	0	нет ориентации
Б	1,6	55	21,5
В	3,2	0 + 55	50
Г	3,2	55 + 0	16,8

ции в плоскости после процесса В хуже, чем в процессе Б, тогда как процесс Г дал ориентацию даже несколько лучше, чем процесс Б.

Влияние угла наклона на биаксиальную ориентацию сказывается не только в системах нанесения с постоянным углом наклона, но и в системах, где этот угол все время изменяется, но только в одном направлении [14]. В работе [14] исследовали структуру пленок хрома, нанесенных распылением из протяженного магнетрона на подложки, движущиеся в планетарной системе. Мишень хрома была протяженной в вертикальном направлении и имела размеры  $600 \cdot 122 \text{ мм}^2$ . Полная длина зоны эрозии составляла 1210 мм, а ее ширина 25 мм. Распыление вели в аргоне при давлении 0,3 Па. Мощность, подводимая к мишени, была 5 кВт. Минимальное расстояние между мишенью и подложкой было 25 см. Скорость нанесения пленки составляла 0,5 нм/с.

Пленки наносили при комнатной температуре. Их толщина была в диапазоне от 30 нм до 8,5 мкм. Кремниевые подложки представляли собой круглые монокристаллические пластинки диаметром 100 мм. Подложки участвовали в планетарном движении, вращаясь одновременно вокруг двух вертикальных осей: своей и барабана подложек (рис. 6.21). Линейная скорость движения подложек в результате планетарного движения подложек была 0,1 м/с.

Пленки хрома, нанесенные на плоские подложки, имели поликристаллическую структуру и находились в напряженном состоянии. Механические напряжения были растягивающими. Напряжения в пленке вызывали изгиб пластин, по величине которого оценивали величину напряжений.

В системе нанесения с цилиндрической симметрией (рис. 6.21) изгиб пластин в начале нанесения имел радиальную симметрию. Круглые пластины,

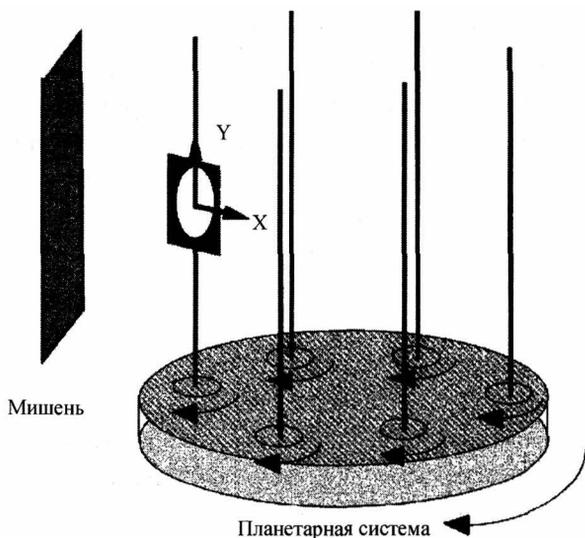
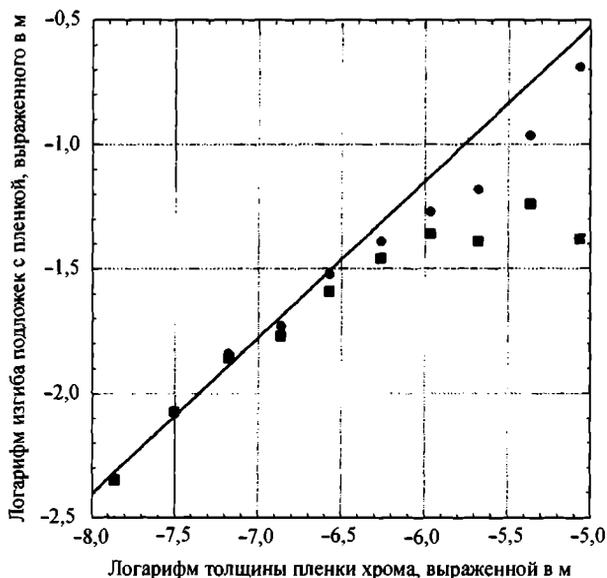


Рис. 6.21. Схема рабочей камеры экспериментальной установки [14]



**Рис. 6.22.** Изгиб кремниевых подложек с пленкой хрома в зависимости от толщины пленки хрома [14]. Точки представляют изгиб в  $y$ - $z$  направлении. Квадратики представляют изгиб в  $x$ - $z$  направлении. Для пленок тоньше  $0,3$  мкм изгибы в  $y$ - $z$  и  $x$ - $z$  плоскостях совпадают и зависят от толщины по закону степенной функции. Для пленок толще  $0,3$  мкм изгиб в  $y$ - $z$  плоскости больше, чем в плоскости  $x$ - $z$

покрытые тонкими пленками с радиально симметричными напряжениями, изгибаются подобно сфере при малых толщинах и величинах напряжений. Однако их изгиб становится цилиндрическим при росте толщины пленки и величины механических напряжений. Таким образом, авторы установили, что биаксиальное состояние напряжений в пленках эволюционирует от радиально симметричных в тонких пленках к асимметричным в более толстых пленках (рис. 6.22). На рис. 6.22 показано количественное увеличение изгиба в двух направлениях кремниевых подложек с ростом толщины нанесенной пленки хрома. Для пленок тоньше  $0,3$  мкм изгибы в  $y$ - $z$  и  $x$ - $z$  плоскостях совпадают и зависят от толщины по закону степенной функции. Для пленок толще  $0,3$  мкм изгиб в  $y$ - $z$  плоскости больше, чем в плоскости  $x$ - $z$ . В случае пластин, изогнутых в виде горизонтального цилиндра, авторы наблюдали только изгиб в  $y$ - $z$  плоскости.

Микроструктура поверхности пленок (рис. 6.23) также демонстрировала отчетливую анизотропию. В направлении  $y$  зерна образовывали хребты, которые были пересекаемы межзеренными границами. В направлении  $x$  зерна были разделены глубокими канавками, преимущественно направленными в направлении  $y$ . Верхушки зерен демонстрировали отчетливую структуру в виде ступенчатой поверхности с двойной зеркальной симметрией.

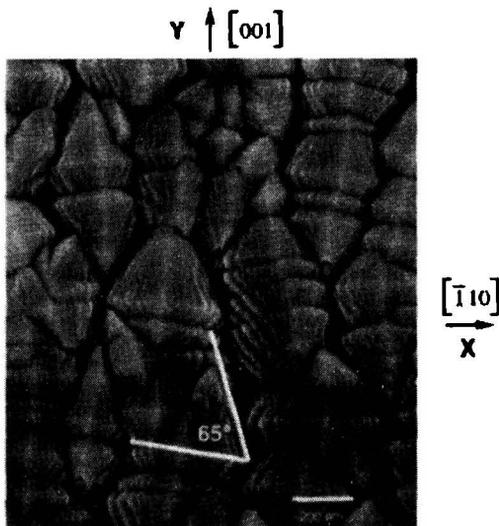


Рис. 6.23. Вид сверху поверхности пленки хрома толщиной 8 мкм [14]. Вне фотографии показаны направления при нанесении пленки и кристаллографические направления

Для пленок толще 0,32 мкм напряженное состояние меняется от радиально симметричного к состоянию максимальных напряжений в  $y$  направлении. Вдоль хребтов, в направлении  $y$ , изгиб увеличивается с ростом толщины пленки. Перпендикулярно хребтам изгиб остается более или менее постоянным для пленок толще, чем 1 мкм. Авторы заметили, что анизотропия морфологии пленок и анизотропия изгиба пластины хорошо коррелируют между собой. Эти анизотропии есть результат анизотропии используемой системы нанесения. Авторы выделили два источника анизотропии в их установке: протяженность мишени в  $y$  направлении и планетарное движение подложек в  $x$ - $z$  плоскости.

Из литературы [10] известно, что хребты — это результат затенения при росте пленки. В [10] образование хребтов наблюдали в результате вращения подложки вокруг даже одной оси. В той работе подложка и мишень обычно были параллельны, и подложка проходила периодически мимо мишени. В этой ситуации хребты наблюдались в направлении, перпендикулярном направлению движения. Рераспыление и затенение были приведены авторами работы [10] как причина образования хребтов.

В данной же работе [14] авторы посчитали, что рераспыление в их случае не имеет большого значения. А планетарное движение само по себе вполне может приводить к затенению. Дело в том, что атомы хрома прибывают на подложку под скользящими углами, когда подложка проходит мимо мишени в  $x$  направлении, особенно при подходе к ней или отходе от нее. Поэтому эта ситуация особенно благоприятна для затенения. Если затенение ответственно за образование хребтов, то хребты должны быть в  $y$  направлении (что и наблюдается).

Кроме того, не должно быть канавок параллельных  $x$  направлению, так как протяженная в  $y$  направлении мишень всегда будет обеспечивать широкий диапазон углов прибытия для атомов хрома, конденсирующихся на подложке.

Авторы данной работы получили пленки с (110) ориентацией вне плоскости, которая усиливалась с ростом толщины. Авторы показали [14], что в их работе анизотропия изгиба пластин происходила из-за анизотропии в микроструктуре пленок, которая, в свою очередь, объяснена различием в затенении в двух направлениях из-за планетарного вращения подложек и протяженности мишени. Одновременно с развитием анизотропии микроструктуры наблюдаемая в начале роста (110) колончатая текстура превращается в квазимонокристаллическую текстуру. Таким образом, развитие квазимонокристаллической текстуры — это последствие затенения зерен с одной ориентацией зернами с другой ориентацией в соответствии с анизотропией системы нанесения.

Анизотропию в структуре пленок при нанесении их на планетарно движущиеся подложки наблюдали при нанесении их не только из протяженного магнетрона, но и из круглых планарных магнетронов. В работе [10] исследовали структуру пленок молибдена, нанесенных распылением из круглого планарного магнетрона на подложки, установленные на вращающейся карусели на расстоянии 120 мм (рис. 6.24). Скорость вращения карусели была 20 об/мин. Для сравнения, некоторые процессы нанесения проводили на неподвижную подложку, зафиксированную напротив мишени магнетрона. Подложки представляли собой пластины монокристаллического кремния, покрытые естественным окислом. В процессе подложки не нагревали, их температура не поднималась выше 300 °С.

Микроструктура пленок толщиной менее 40 нм, нанесенных на движущиеся подложки, состояла из поликристаллических беспорядочно ориентированных зерен. Когда толщина пленки достигала 80 нм, зарождение новых зерен прекращалось, и начинали расти колончатые зерна с ограненной поверхностью.

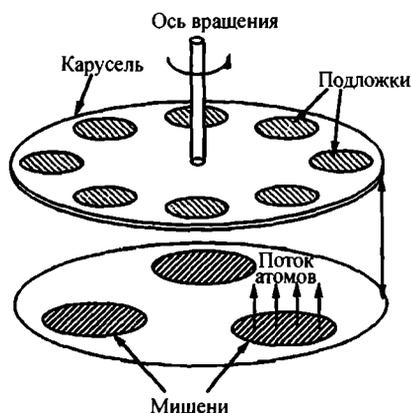


Рис. 6.24. Схема рабочей камеры экспериментальной установки [10]

Присутствие заметной текстуры определили уже при толщине пленки молибдена 500 нм. А при толщине пленки молибдена 2,0 мкм пленки имели высокоориентированную колончатую микроструктуру с монокристаллическими колоннами. Все колонны имели ограненную поверхность и общие геометрические и кристаллографические ориентации в обоих направлениях: вне плоскости и в плоскости. В противоположность этому, при нанесенных на неподвижную подложку никакой текстуры в плоскости не наблюдали в пленках даже толщиной 2 мкм.

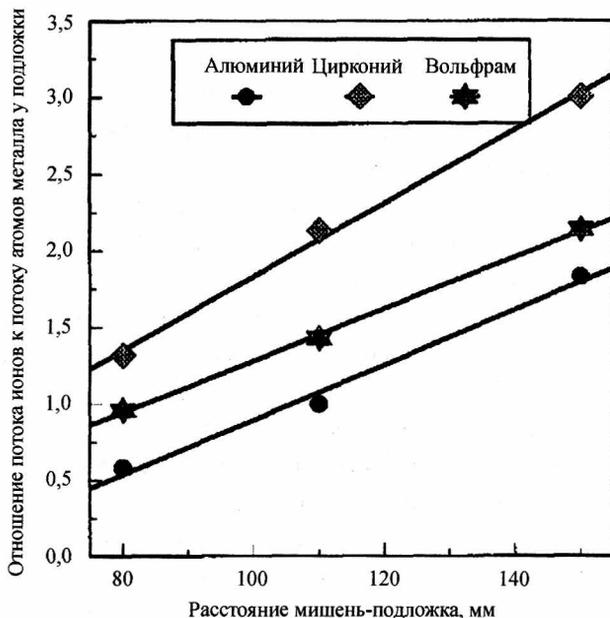
Таким образом, нанесение на движущуюся подложку существенно влияло на развитие ориентации пленок молибдена в плоскости. Основываясь на своих наблюдениях, авторы [10] заключили, что развитие ориентации в плоскости у пленок, нанесенных на движущуюся подложку, происходит благодаря действию механизма затенения. Затенение имеет место, когда поток атомов на подложку падает на нее под острыми углами. Микроструктура таких пленок подобна микроструктуре пленок, нанесенных на наклоненные неподвижные подложки.

### 6.5.5. Ионная бомбардировка

Как уже было показано выше, необходимым условием роста биаксиально ориентированных пленок является достаточно высокая подвижность адатомов. Она может быть достигнута или соответствующим нагревом подложки, или с помощью энергии, приносимой бомбардирующими растущую пленку ионами частиц материала пленки. Последнее довольно успешно достигается при магнетронном распылении.

В работе [25] исследовали пленки металлов, полученные из дуальных магнетронов с замкнутыми магнитными полями, для определения влияния параметров ионной бомбардировки (гомологической температуры, напряжения смещения и отношения потоков ионов и атомов) на свойства пленок в терминах МСЗ, причем влияние энергии ионов и их потока рассмотрены отдельно. Исследовали пленки трех металлов: алюминия, циркония и вольфрама [25]. Эти металлы были выбраны из-за того, что их температуры плавления охватывают широкий диапазон 660—3410 °С. Это позволило исследовать широкий диапазон гомологических температур без необходимости нагрева подложек до слишком высоких температур. В экспериментах варьировали параметры процесса в следующих диапазонах: ток разряда 2—8 А, напряжение отрицательного смещения 30—70 В, давление в камере 0,066—0,4 Па и расстояние мишень-подложка 80—150 мм. В каждом эксперименте меняли один из этих параметров, оставляя остальные неизменными.

Важным и представительным параметром нанесения является отношение потока ионов на подложку  $I_i$  к потоку атомов металла, вычисленному из скорости роста пленки  $I_r$ . Было установлено [25], что при изменении давления га-



**Рис. 6.25.** Изменения отношения потока ионов к потоку атомов металла у подложки при изменении расстояния мишень-подложка для алюминиевой, циркониевой и вольфрамовой мишеней [25]

зов в камере в диапазоне 0,066—0,4 Па отношение  $I_i/I_f$  довольно слабо меняется, соответственно слабо влияя на структуру металлических пленок. В то же время отношение  $I_i/I_f$  сильно зависит от расстояния мишень-подложка [25]. Действительно, увеличение этого расстояния с 80 до 110 мм почти удваивало отношение потоков ионов и атомов металла  $I_i/I_f$ , а чтобы еще более увеличить отношение  $I_i/I_f$ , можно увеличивать расстояние, снижая при этом скорость нанесения (рис. 6.25). Как видно из рис. 6.25, отношение  $I_i/I_f$  менялось от 2 до 3 раз. В результате оказалось, что в системе дуальных магнетронов с замкнутыми магнитными полями структуры получаемых пленок металлов соответствовали высокотемпературным структурам, несмотря на то, что они были получены экспериментально при относительно низких гомологических температурах.

### 6.5.6. Толщина пленки

Выше было показано, что ориентация в плоскости — это результат конкурентного роста зерен и перерастания одних зерен другими, поэтому степень ориентации увеличивается с толщиной пленки. Это улучшение ориентации с увеличением толщины пленки наблюдалось, в частности, для пленок YSZ, MgO, TiN, и Cr [2, 6, 9, 14].

Эта тенденция имеет свои особенности, которые наблюдали в работе [9]. Улучшение степени ориентации в плоскости у пленки MgO с ростом толщины



пленки происходило до толщины слоя 1,5 мкм, где она достигает максимума. Затем при дальнейшем росте толщины пленки степень ориентации уменьшалась. По мнению авторов, это связано с увеличением температуры растущей пленки, происходящим из-за бомбардировки ее во время роста заряженными частицами из плазмы разбалансированного магнетрона. Из-за низкой электропроводности и теплопроводности пленки MgO температура ее поверхности существенно растет во время нанесения (см. раздел 3.4). Как установили авторы [9], по достижении пороговой температуры образуются области с нарушенной структурой. В используемых условиях нанесения пороговая температура достигается после нанесения пленки толщиной 1,5 мкм. Далее при росте пленки эти нарушения еще более увеличиваются, и при толщине 3 мкм ориентация в плоскости полностью пропадает.

Объясняется данное явление тем, что увеличение температуры растущей пленки существенно увеличивает подвижность адатомов, что изменяет условия роста от условий зоны Т к условиям зоны II. А, как известно, в условиях зоны II зерна не приобретают предпочтительной ориентации в плоскости. Подтверждается это тем, что пленки MgO толщиной 1 мкм, нанесенные на подложки, нагретые до 200° и выше, в отличие от пленок из других материалов, имеют такую же структуру, что и пленки толщиной 3 мкм, нанесенные без нагрева подложки.

### 6.5.7. Остаточные газы

До сих пор обсуждался только рост биаксиально ориентированных пленок, нанесенных в относительно чистых условиях без учета влияния возможных примесей. Однако наличие примесей в вакуумной камере неизбежно даже в высоком вакууме. Источником примесей служат материал распыляемой мишени и рабочие газы, а также остаточные газы, такие как H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и углеродосодержащие газы. Эти примеси могут включаться в растущую пленку и влиять на ее структуру. Примеси будут различно воздействовать на образование различных кристаллографических фаз путем изменения подвижности адатомов, энергии связи, высоты диффузионных барьеров, плотности упаковки и т. д. В результате микроструктура и кристаллографическая ориентация пленок могут измениться, а положение структурных зон может смещаться по шкале гомологической температуры. Физические свойства пленок (твердость, адгезия) также будут меняться.

Например, влияние кислородного загрязнения пленки AlN на степень ее ориентации исследовалась в работе [22]. Пленки получали реактивным магнетронным распылением на неподвижную подложку из кремния при температуре 125 °С. С ростом рабочего давления в камере концентрация кислорода в пленке растет. Это увеличение концентрации кислорода связано со снижением скоро-

сти откачки крионасоса при повышении рабочего давления, что приводит к повышению в камере парциального давления кислорода и паров воды. При повышении концентрации кислорода степень текстурированности пленок быстро уменьшается. Увеличению концентрации кислорода в пленке способствует также то, что алюминий имеет большее сродство к кислороду, чем к азоту. Отмечается, что скорость нанесения практически постоянна, и поэтому ее изменение не может быть использовано для объяснения увеличения концентрации кислорода в пленке при повышенных рабочих давлениях.

Основываясь на этих результатах, авторы [22] приняли все возможные меры по снижению парциальных давлений кислорода и паров воды в вакуумной камере: уменьшили натекание в камеру и заменили используемый аргон на более чистый. Кроме того, непосредственно перед размещением подложки в камере вся камера была покрыта пленкой алюминия толщиной примерно 1 мкм и пленкой нитрида алюминия толщиной 0,5 мкм. Пленка алюминия служила геттером для поглощения значительного количества кислорода и паров воды. Пленка нитрида алюминия работала диффузионным барьером, предотвращающим проникновение в объем камеры паров воды, выделяющихся со стенок камеры. В результате принятых мер парциальное давление кислородосодержащих газов перед нанесением пленок стало менее  $1,33 \cdot 10^{-8}$  Па при скорости откачки, соответствующей рабочему давлению 0,23 Па. В полученных пленках AlN измеренная величина полной ширины кривой качания на высоте половины ее максимума стала  $2,3^\circ$ , что представляет собой наименьшую величину среди описанных в литературе пленок AlN, полученных при температуре подложке примерно  $125^\circ\text{C}$ . Такое улучшение качества пленок было связано со значительным снижением концентрации кислорода в пленке до уровня ниже 0,5 ат. %.

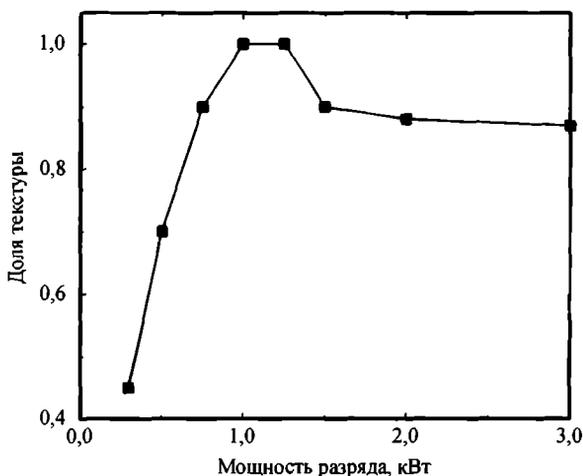


Рис. 6.26. Влияние мощности разряда на качество пленок AlN после модификации процесса нанесения [22]

Влияние мощности разряда на качество пленок AlN после модификации процесса нанесения показано на рис. 6.26 для пленок толщиной 1 мкм. При увеличении мощности снижается концентрация кислорода в пленке. Это происходит потому, что поток молекул кислорода на поверхность пленки примерно постоянен, а скорость роста пленки возрастает. А когда мощность возрастает до 1,5 кВт, температура держателя подложки и стенок камеры вырастает настолько, что стимулирует увеличение газовой выделению и повышение содержания кислорода в камере. Чем больше мощность, тем больше нагрев и газовыделение, но в то же время при фиксированной толщине пленок 1 мкм рост пленки происходит за меньшее время. Поэтому качество пленок входит в насыщение при больших мощностях разряда.

Таким образом, авторы [22] сделали вывод, что примесь кислорода снижает поверхностную подвижность или предотвращает образование упорядоченных зерен AlN, создавая разупорядочение дальнего порядка. То есть примесь кислорода является лимитирующим фактором роста пленок AlN высокого качества. Оптимизируя вакуумные условия процесса реактивного магнетронного нанесения, можно значительно повысить степень текстурированности пленок AlN.

Результаты работы [22] хорошо согласуются с результатами, полученными в работе [23]. В работе [23] выясняли, как свойства пленок нитрида алюминия, полученные реактивным магнетронным распылением, зависят не только от таких параметров процесса нанесения, как мощность разряда и рабочее давление, но и таких, как предельное давление в установке и уровень неизбежных загрязнений пленки. В частности, в работе [23] исследовали влияние степени обезгаживания арматуры на свойства пленок нитрида алюминия, полученные реактивным магнетронным распылением. Для этого использовали три системы откачки рабочей камеры, обеспечивающие разные остаточные давления перед напуском рабочих газов:  $4 \cdot 10^{-4}$  Па,  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па и  $5,3 \cdot 10^{-5}$  Па.

Скорость газовой выделению оценивалась по скорости роста давления в камере после достижения остаточного давления и закрытия затвора высоковакуумного насоса. Перед каждым процессом мишень предварительно распылялась в аргоне в течение 20 минут и затем в смеси рабочих газов — 5 мин. Далее наносили пленки AlN толщиной примерно 1,6 мкм. Авторы [23] установили, что чем выше была скорость выделения газа из стенок камеры, тем больше кислорода содержалось в пленке. Поэтому в этих пленках степень ориентации понижается, и механические напряжения увеличиваются.

Эффект от бомбардировки растущей пленки отраженными от мишени нейтральными частицами азота усиливался при увеличении концентрации азота в плазме [23]. Это объясняет наблюдаемое в экспериментах улучшение структуры пленок и то, что механические напряжения становятся более сжимающими. При этом, чем ниже остаточное давление, тем меньше влияние состава газо-

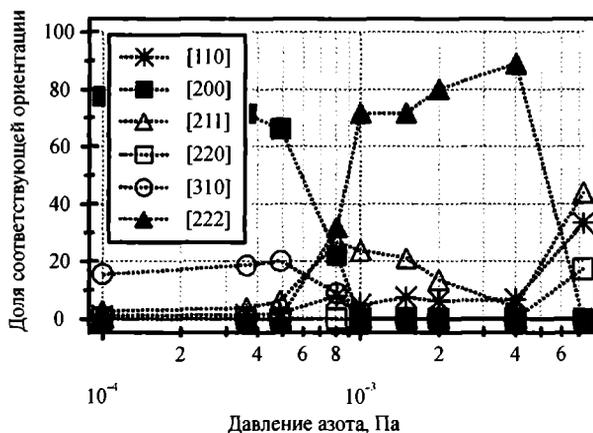


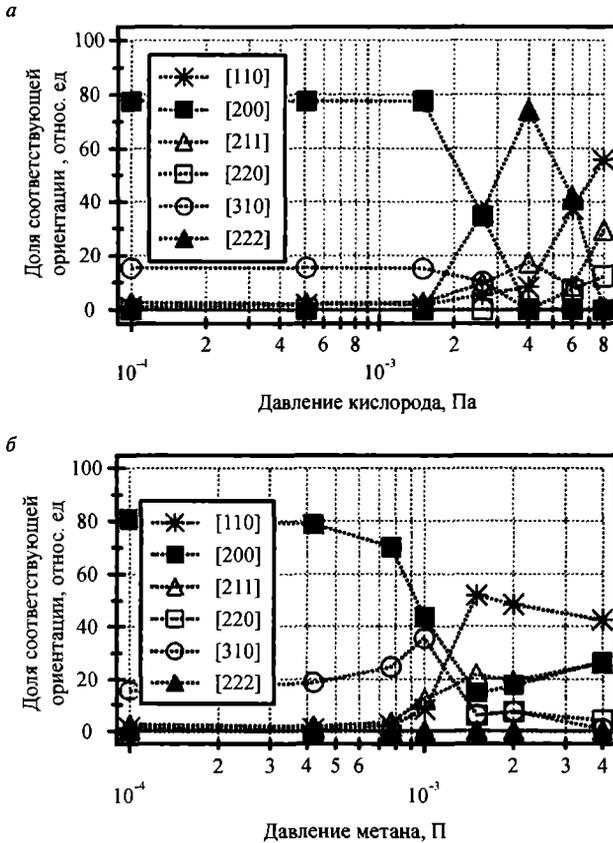
Рис. 6.27. Влияние парциального давления азота на ориентацию вне плоскости пленок хрома, нанесенных на наклоненную подложку ( $\alpha = 55^\circ$ ) [2]

вой среды. Поэтому ориентация в пленках остается такой же, какой она была при содержании азота 20—90%. Отмечено [23], что ориентация пленок улучшалась с ростом температуры подложки. Это связано с увеличением подвижности адатомов. В то же время эта зависимость менее заметна, когда выделение газов (кислорода) в камере низкое. Этот результат и другие вышеописанные результаты привели авторов к выводу, что примесь кислорода — один из главных факторов, влияющих на структурные свойства пленок.

В работе [2] исследовали, в частности, как примеси из остаточных газов влияли на структуру пленки хрома и химических соединений YSZ и TiN. Остаточные газы существенно влияли на структуру пленок хрома (рис. 6.27), в то время как пленки химических соединений YSZ и TiN не обнаружили сильной зависимости от этих примесей [2]. Возможно, это связано с тем, что эти пленки уже насыщены большим количеством реактивного газа.

### 6.5.8. Легирующие присадки

Возможности управления эволюцией структуры во время роста пленок, состоящих из одного химического элемента, ограничены. Кроме того, их структура нестабильна при повышении температуры роста, когда происходит реструктуризация пленки, меняющая ее структуру в направлении термодинамического равновесия. В то же время известно, что на структуру объемных материалов можно влиять путем введения в них загрязнений, лигатур или добавления химических элементов, образующих сплав с основным элементом. Аналогичным образом в процессе получения поликристаллических пленок реактивным нанесением имеются дополнительные способы изменения микроструктуры пленки с одновременным улучшением их термической стабильности [1].



**Рис. 6.28.** Влияние O<sub>2</sub> (а) и CH<sub>4</sub> (б) на ориентацию вне плоскости биаксиально ориентированных пленок хрома, нанесенных на наклоненную подложку ( $\alpha = 55^\circ$ ) [2]. Объемная доля зерен с различной ориентацией была определена с помощью рентгеновской дифракции

Специально используемые примеси называются легирующими присадками (лигатура). Такой присадкой может считаться и реактивный газ. Рис. 6.27 показывает изменение ориентации вне плоскости пленок хрома при изменении парциального давления азота и неизменности остальных параметров. Наблюдается четкое изменение ориентации при увеличении парциального давления азота выше  $8 \cdot 10^{-4}$  Па. А при давлении азота более  $7 \cdot 10^{-3}$  Па ориентация становится беспорядочной. Конечно, при увеличении парциального давления азота его концентрация в пленке тоже увеличивается, одновременно меняется и структура пленок [2].

Подобные эксперименты осуществили, исследуя влияние на рост пленки хрома примесей O<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> (рис. 6.28). Влияние примеси кислорода на структуру пленок было таким же, как и азота. Однако изменение ориентации происходило при более высоких парциальных давлениях, что связано, вероятно, с большей растворимостью кислорода в хrome. Влияния низкой концентрации примеси

$\text{CH}_4$  не было заметно на ориентацию вне плоскости, но ориентация в плоскости пропадала. Переход к разориентированным пленкам наблюдался только при добавлении  $\text{CH}_4$ .

Таким образом, наличие примесей может значительно менять получаемые экспериментально результаты, поэтому их наличие должно учитываться.

### 6.5.9. Конфигурация магнитной системы магнетронов

Важным параметром, влияющим на подвижность адатомов, является конфигурация магнитной системы магнетрона [7]. Связано это с тем, что изменением отношения величин магнитных полей внутреннего и внешнего полюсов магнетрона, то есть изменением его разбалансированности, можно менять плотность плазмы около подложки и, соответственно, энергию, приносимую в растущую пленку.

На рис. 6.29 показана плотность полученных [26] пленок  $\text{TiN}_x$  в зависимости от потока азота. Использовали две модификации магнетрона: разбалансированного и сбалансированного. Стехиометрические пленки получали при одном и том же потоке азота. В этом случае атомы азота встраивались в поры в центре граней кубической решетки титана, что приводило к наиболее высокой плотности пленки. Как видно из графика на рис. 6.29, у пленок, полученных из разбалансированного магнетрона, плотность выше. Объясняется это тем, что в этом случае часть силовых магнитных линий отходит от мишени и доходит до подложки. Поэтому часть электронов освобождается из магнитной ловушки и проводит ионизацию вдали от мишени ближе к подложке. Ионизация у подложки увеличивает поток дополнительной энергии к растущей пленке.

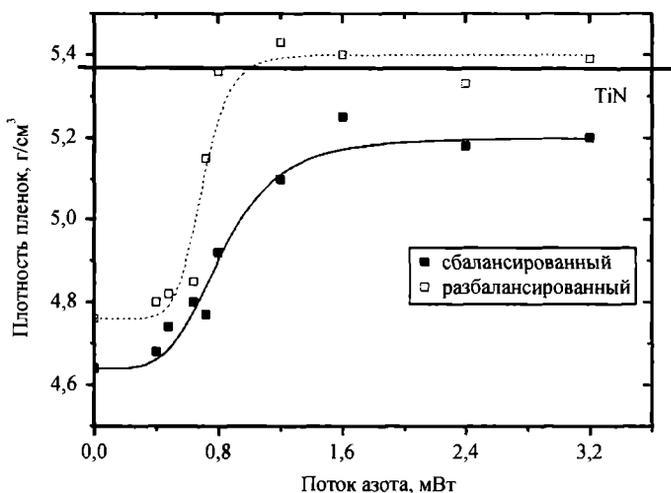
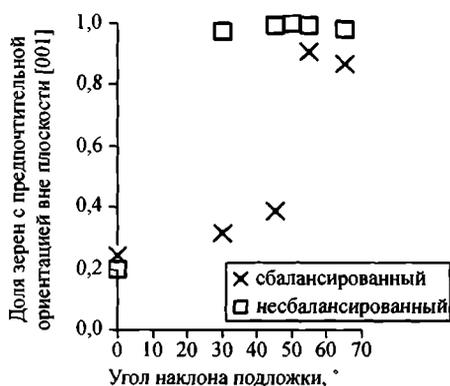


Рис. 6.29. Плотность полученных пленок  $\text{TiN}_x$  в зависимости от потока азота для разбалансированного и сбалансированного магнетронов [26]

Преимущество использования разбалансированного магнетрона для получения биаксиально ориентированных пленок подтверждено в работе [17]. В работе [17] экспериментально показано, что минимальный угол наклона для получения совершенной [001] ориентации вне плоскости пленки YSZ меньше при распылении разбалансированным магнетроном, чем сбалансированным (рис. 6.30). Поскольку наличие ориентации вне плоскости является необходимым условием возникновения ориентации в плоскости, то пленки YSZ, нанесенные с помощью разбалансированного магнетрона на наклоненную на угол  $\alpha = 55^\circ$  подложку, проявляют не только очень хорошую [001] ориентацию вне плоскости, но и [110] ориентацию в плоскости [17], как это было описано МСЗ в разделе 6.2. Далее с ростом толщины пленки эти биаксиально ориентированные зерна перерастали зерна с другими ориентациями. Таким образом, для получения биаксиальных высокоориентированных пленок более подходят разбалансированные магнетроны. Авторы объяснили это тем, что беспорядочная подвижность адатомов увеличивается с ростом отношения потока ионов к потоку атомов при использовании разбалансированного магнетрона. Она в пять раз больше, чем при использовании сбалансированного магнетрона, что и объясняет результаты, показанные на рис. 6.30.

Различия в ориентации пленок, полученных из сбалансированного и разбалансированного магнетронов, могут быть результатом различия в скорости нанесения, температуры подложки и давления остаточных газов в рабочей камере и других параметров нанесения. Однако в статье [17] обсуждено только влияние соотношения потоков ионов и атомов  $I/I_a$  и угла наклона  $\alpha$  на подвижность адатомов при использовании магнетронов с различной степенью разбалансированности. Если сбалансированный магнетрон создает на подложке, удаленной на 60 мм, поток ионов, не превышающий  $1 \text{ mA/cm}^2$ , то дуаль-



**Рис. 6.30.** Доля зерен с предпочтительной ориентацией вне плоскости  $I001/(I001+I111+I110+I311)$  как функция угла наклона для пленок, полученных из сбалансированного и несбалансированного магнетронов [17]

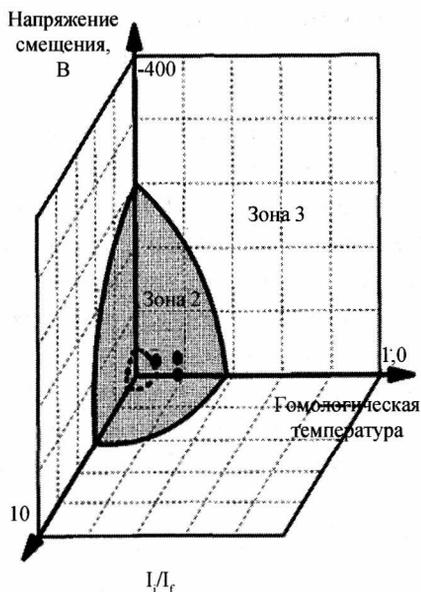


Рис. 6.31. Структурная зонная модель для CFUBMS системы [27]

ные разбалансированные магнетроны с замкнутым магнитным полем создают на подложке поток ионов, достигающий  $20 \text{ mA/cm}^2$  [27]. Поэтому в работе [27] исследовали именно такую систему нанесения для исследования влияния параметров ионной бомбардировки (гомологической температуры, напряжения смещения и отношения потоков ионов и атомов) на свойства пленок в терминах МСЗ (см. раздел 6.2).

На основании экспериментальных данных удалось составить структурную зонную модель для дуальных разбалансированных магнетронов с замкнутыми магнитными полями (рис. 6.31). Эта специальная МСЗ основана на трех параметрах: гомологической температуре, напряжении отрицательного смещения, определяющем энергию бомбардирующих ионов, и отношении  $I_i/I_r$ , определяющем долю потока ионов на подложку. На рис. 6.31 указана граница, отделяющая зону 2 (плотная колончатая структура) от зоны 3 (совершенно плотная структура). Это трехмерная модель, в которой граница образует поверхность, похожую на четверть полусферы. Вторая граница показана внутри зоны 2. Эта граница отмечает наименьшие уровни отрицательного напряжения смещения  $30 \text{ В}$ ,  $I_i/I_r = 0,56$  и гомологической температуры  $0,12$ , которые были использованы в данной работе. Таким образом, используя модель (рис. 6.31), можно выбирать условия процесса, необходимые для получения заданной структуры.

### 6.5.10. Положительное смещение подложки

Влияние отрицательного смещения подложки (постоянного или импульсного) на структуру и физические свойства (твердость, модуль упругости, размер



зерен, механические напряжения, плотность и т. д.) получаемых пленок было описано в главах 3 и 5. Здесь мы рассмотрим влияние положительного смещения подложки.

Подвижность адатомов на поверхности растущей пленки может быть изменена применением смещения подложки из-за увеличения энергии, приносимой к растущей пленке электронами или ионами [1, 13, 25]. Использование положительного смещения будет привлекать электроны к подложке, но одновременно отталкивать ионы. И, наоборот, отрицательный потенциал подложки будет отталкивать электроны и привлекать положительно заряженные ионы. Так как поток электронов на порядок больше потока ионов, использование положительного смещения будет увеличивать поток энергии к подложке сильнее, чем использование отрицательного смещения. Электроны нагревают подложку, и это дает возможность увеличивать на ее поверхности подвижность адатомов. Из-за этого положительный потенциал смещения будет существенно влиять на степень ориентации в плоскости при нанесении пленок.

Действительно, в случае пленок TiN и YSZ ориентация в плоскости становится лучше при использовании положительного потенциала смещения подложки [2, 13]. В случае же пленок MgO и Sr отмечено противоположное поведение, то есть ориентация в плоскости уменьшается при использовании положительного потенциала [2]. Возможно, это связано с излишним повышением подвижности адатомов, из-за чего условия нанесения соответствуют уже не зоне Т, а зоне II. Все это указывает, что характер и направление влияния положительного смещения строго зависит от материала наносимой пленки.

## Резюме

Описанная выше модель указывает, что предпочтительная ориентация вне плоскости развивается в условиях зон Т и II. При нанесении в условиях зоны II ориентация вне плоскости обусловлена термодинамически и соответствует плоскости с наименьшей поверхностной энергией. В случае нанесения пленки в условиях зоны Т предпочтительная ориентация вне плоскости образуется из-за эволюционного перерастания, в котором зерна, ориентированные геометрически в направлении наибольшей скорости роста, перпендикулярном подложке, опережают в росте другие зерна. Такая анизотропия геометрической скорости роста имеет причиной рост зерен согласно их определенному кристаллическому габитусу. Этот кристаллический габитус, в свою очередь, формируется плоскостями с наименьшей кристаллографической скоростью роста в перпендикулярном к ним направлении.

Ориентация в плоскости развивается, когда нанесение тонкой пленки происходит в условиях зоны Т на подложку, наклоненную к направлению потока

наносимого материала. Ориентация в плоскости также имеет причиной процесс перерастания, который является результатом анизотропии скорости роста, вызванной как направленной диффузией адатомов, так и ростом зерен в соответствии с их габитусом. Результирующая ориентация в плоскости может быть предсказана из вычислений длины захвата адатомов для зерен как функции их ориентации в плоскости. Показано, что степень ориентации в плоскости определяется величиной направленной мобильности адатомов по ростовой поверхности пленки и шириной углового распределения потока поступающего материала пленки.

Рассмотренное влияние давления, типа магнетрона, напряжения смещения подложки, расстояния подложка-мишень и угла наклона подложки, а также влияние примесей на степень ориентации в плоскости позволяет использовать эти зависимости для управления степенью результирующей биаксиальной ориентации.

## Литература

- [1]. Petrov I., Barna P. B., Hultman L. and Greene J. E. Microstructural evolution during film growth. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21(5) (2003), S117—S128.
- [2]. Mahieu S., Ghekiere P., Depla D., De Gryse R. Biaxial alignment in sputter deposited thin films. — *Thin Solid Films*, 515 (2006), 1229—1249.
- [3]. Thornton J.A. The microstructure of sputter-deposited coatings. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4(6) 1986, 3059—3065.
- [4]. Thornton J.A. and Hoffman D.W. Stress-related effects in thin films. — *Thin Solid Films*, 171 (1989), 5—31.
- [5]. Abelmann L., and Lodder C. Oblique evaporation and surface diffusion. — *Thin Solid Films*, 305 (1997), 1—21.
- [6]. Mahieu S. and all. Mechanism of biaxial alignment in thin films, deposited by magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 515 (2006), 416 — 420.
- [7]. Ghekiere P. and all. Structure evolution of the biaxial alignment in sputter-deposited MgO and Cr. — *Thin Solid Films*, 515 (2006), 485—488.
- [8]. Mahieu S., Ghekiere P., De Winter G., Depla D., De Gryse R., Lebedev O. I., Van Tendeloo G. Influence of the Ar/O<sub>2</sub> ratio on the growth and biaxial alignment of yttria stabilized zirconia layers during reactive unbalanced magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 484 (2005), 18—25.
- [9]. Ghekiere P., Mahieu S., De Winter G., De Gryse R., Depla D. Scanning electron microscopy study of the growth mechanism of biaxially aligned magnesium oxide layers grown by unbalanced magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 493 (2005), 129 — 134.

- [10]. Karpenko O. P., Bilello J. C., and Yalisove S. M. Combined transmission electron microscopy and x-ray study of the microstructure and texture in sputtered Mo films. — *J. Appl. Phys.* 76, (1994), 4610—4617.
- [11]. Mahieu S. and all. Biaxially aligned titanium nitride thin films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006), 2764—2768.
- [12]. Deniz D. and all. Tilted fiber texture in aluminum nitride thin films. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 25(4) 2007, p. 1214—1218.
- [13]. Mahieu S., Ghekiere P., Depla D., De Gryse R., Lebedev O., Van Tendeloo G. Mechanism of in-plane alignment in magnetron sputtered biaxially aligned yttria-stabilized zirconia. — *J. Crystal Growth*, 290 (2006), 272—279.
- [14]. Janssen G. C. A. M. and all. Anisotropic growth of chromium films during sputter deposition on substrates in planetary motion. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 22(4) (2004), 1773—1777.
- [15]. Chudzik M. P., Erck R. A., Luo Z. P., Miller D. J., Balachandran U., Kannewurf C. R. *Physica C* 341—348 (2000), 2483—2484.
- [16]. Mahieu S., Ghekiere P., De Winter G., Heirwegh S., Depla D., De Gryse R., Lebedev O. I., Van Tendeloo G. Mechanism of preferential orientation in sputter deposited titanium nitride and yttria-stabilized zirconia layers. — *J. Cryst. Growth*, 279 (2005), 100—109.
- [17]. Mahieu S., De Winter G., Depla D., De Gryse R., Denul J. A model for the development of biaxial alignment in yttria stabilized zirconia layers, deposited by unbalanced magnetron sputtering. — *Surface & Coatings Technology*, 187 (2004), 122—130.
- [18]. Hawkeye M. M. and Brett M. J. Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2007, v. 25, №5, p. 1317—1335.
- [19]. Drusedau T. P. and all. Energy transfer into the growing film during sputter deposition: An investigation by calorimetric measurements and Monte Carlo simulations. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17(5) 1999, 2896—2905.
- [20]. Ekpe S. D. and Dewa S. K. Investigation of thermal flux to the substrate during sputter deposition of aluminum. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20(6) 2002, 1877—1885.
- [21]. Ekpe S. D. and Dewa S. K. Measurement of energy flux at the substrate in a magnetron sputter system using an integrated sensor. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 22 (4) 2004, 1420—1424.
- [22]. Naik R. S., Reif R., Lutsky J. J. and Sodini C. G. Low-Temperature Deposition of Highly Textured Aluminum Nitride by Direct Current Magnetron Sputtering for Applications in Thin-Film Resonators. — *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (2) (1999), 691—696.

- [23]. Cherng J.S. and Chang D.S. Effects of outgassing on the reactive sputtering of piezoelectric AlN thin films. — *Thin Solid Films*, 516 (2008), 5292—5295.
- [24]. Yeh T.S, Wu J.M, Hu L.J. The properties of TiN thin films deposited by pulsed direct current magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 516 (2008), 7294—7298.
- [25]. Kelly P.J. and Armell R. D. Control of the structure and properties of aluminum oxide coatings deposited by pulsed magnetron sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(3) 1999, p. 945—953.
- [26]. Wrehde S. and all. Optical and chemical characterization of thin  $\text{TiN}_x$  films deposited by DC-magnetron sputtering. — *Vacuum*, 82 (2008), 1115—1119.
- [27]. Kelly P.J., Arnell R. D. Development of a novel structure zone model relating to the closed-field unbalanced magnetron sputtering system. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16 (5) (1998) 2858—2869.

## ГЛАВА 7

# СПОСОБЫ РАВНОМЕРНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНКИ ИЗ ПРОТЯЖЕННОГО МАГНЕТРОННОГО ИСТОЧНИКА

Протяженные магнетронные источники — это магнетроны, у которых длина зоны эрозии много больше ее ширины. Это могут быть планарные прямоугольные магнетроны или цилиндрические магнетроны с вращающимися мишенями. Протяженные магнетроны применяются в современных лабораторных и особенно промышленных установках, когда необходимо обеспечить высокую производительность установки напыления (см. главу 9). Поэтому мы остановимся на проблемах их применения более подробно.

В отличие от круглых планарных магнетронов, в протяженных магнетронах отсутствует аксиальная симметрия, что усложняет получаемое пространственное распределение интенсивности ионизации газов и соответствующих ей локальных скоростей распыления (эрозии) мишени и нанесения пленки.

Существуют две цели достижения равномерности в процессе распыления: получение равномерного износа мишени и получение равномерной толщины покрытия. Этих целей не всегда достигают одновременно. Иногда важнее получить равномерный износ мишени, когда нужны долговечность и высокий коэффициент использования мишени. В других случаях важнее получить высокую равномерность толщины покрытия, когда требуется увеличить полезную площадь подложек и повысить качество продукции.

Встречаясь на практике с неравномерностью толщины нанесенного покрытия, технологи применяют не всегда оптимальные меры для ее выравнивания, например, выравнивающие экраны или сокращение рабочей зоны. При этом уменьшается производительность установки. Важная задача — определить главную причину неравномерности, чтобы устранить ее, не теряя по возможности производительности процесса и не ухудшая качества пленок. Обзор и анализ возможных причин неравномерности будут приведены далее в этом разделе.

Равномерность эрозии мишени и толщины наносимой пленки из протяженного магнетронного источника зависит от нескольких основных факторов,

которые можно разделить на две группы. Первая группа факторов действует как при нереактивном, так и при реактивном распылении. Вторая группа факторов действует только при реактивном распылении.

Первая группа:

- 1) неоднородности магнитного поля вдоль магнетрона,
- 2) соотношения размеров магнетрона и подложки,
- 3) концевые эффекты,
- 4) расположение анодов относительно магнетрона.

Вторая группа:

- 1) состояние поверхности анода,
- 2) устройство подачи реактивных газов к магнетрону.

Для получения равномерных эрозии мишени и толщины наносимой пленки из протяженного магнетронного источника сначала должны быть решены проблемы, связанные с действием факторов первой группы. Затем уже — второй группы.

## 7.1. Факторы, влияющие на неоднородность толщины покрытия при нереактивном процессе

### 7.1.1. Влияние неоднородности магнитного поля

Неоднородность магнитного поля у поверхности мишени магнетрона может быть вызвана неидентичностью используемых в его магнитной системе магнитов или присутствием дополнительных магнитов вне катодного узла [1]. Более слабое магнитное поле в какой-либо области зоны эрозии приводит к получению меньших скоростей распыления в этой области [1, 2, 3]. Этот факт используется в нереактивном и реактивном процессах для локальной корректировки равномерности эрозии мишени и скорости нанесения пленки [1, 2, 3].

Известно, что магнитное поле довольно быстро убывает с увеличением расстояния от полюсов магнитов [1, 2, 3, 4]. В работах [1, 3—5] это использовали для тонкой настройки магнитной системы магнетрона. Для этого сопоставляли профиль распределения толщины полученной пленки вдоль оси магнетрона с профилем распределения величины составляющей магнитного поля магнетрона, параллельной поверхности мишени. После такого сопоставления там, где имеется излишняя или недостаточная толщина пленки, между магнитами и мишенью убирают или вставляют лишние прокладки. Так регулировали зазор между магнитными полюсами и мишенью, выравнивая толщину пленки вдоль длинной оси магнетрона. Это позволило понизить разброс равномерности толщины пленки до двух процентов и выровнять скорости осаждения в середине и на концах подложки. То же удалось осуществить в реактивном процессе, регу-

лируя магнитное поле в центре и на концах магнетрона, доведя равномерность до  $\pm 2\%$  [1]. Приближая или удаляя магниты от мишени, авторы работы [3] получали любое желаемое распределение магнитного поля вдоль зоны эрозии: равномерное, вогнутое или выгнутое.

### 7.1.2. Влияние соотношения размеров магнетрона и подложки

Применение протяженного магнетрона с идеально подобранным однородным магнитным полем вдоль его длины дает возможность ожидать равномерно осаждения вдоль всей его длины. Однако здесь необходимо учесть, что в действительности протяженный магнетрон — источник распыления конечной длины.

Дело в том, что в средней части подложки пленка растет за счет поступления атомов со всей длины мишени, то есть с двух сторон на подложку. В то же время подложки, расположенные напротив концов мишени протяженного магнетрона, получают атомы, в основном, только с одной стороны, поэтому там скорость роста пленки и ее толщина меньше.

Способы получения равномерного нанесения пленки из протяженного магнетронного источника исследовались на напылительной магнетронной установке Р-1200 [6], предназначенной для нанесения покрытий на рулонные материалы, в частности, на полимерные пленки шириной 1230 мм. В ней были использованы протяженные планарные магнетроны с алюминиевыми мишенями, в которых длина зоны эрозии составляла 1300 мм. Расчет распределения толщины наносимой пленки для этой установки был выполнен в предположении, что по всей длине зоны эрозии количество распыленного материала на единицу длины одинаково. Расчет вели, используя законы косинуса и обратных квадратов. Подложка была расположена на расстоянии 100 мм от мишени. Давление газов в камере считали достаточно низким, чтобы не учитывать рассеяние распыленных атомов на молекулах газа. Результат расчета показывает, что

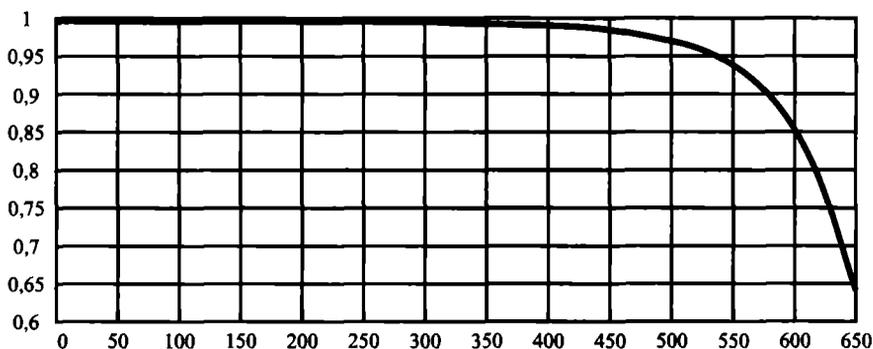


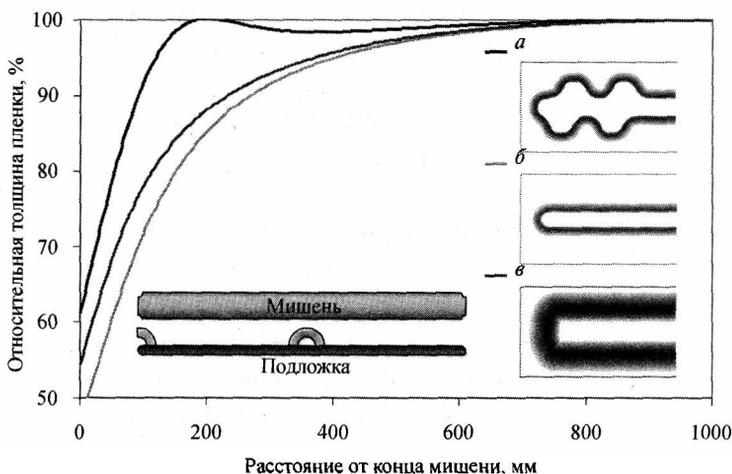
Рис. 7.1. Относительная толщина покрытия на полуширине подложки (по оси абсцисс расстояние от середины магнетрона в мм)

на краях подложки шириной 1230 мм толщина покрытия алюминия почти на 16% меньше, чем в середине, а на краях подложки шириной 1300 мм эта разница составляет почти 40% (рис. 7.1). Полученный результат совпадает с данными работы [7].

Из расчета, результаты которого приведены на рис. 7.1, также следует, что для получения неравномерности по толщине менее 5% необходимо превышение длины зоны эрозии магнетрона над размером подложки на 270 мм, для менее 2% — на 390 мм и для менее 1% — на 540 мм. В работах [1, 8], где особое внимание уделяли равномерности оптического покрытия, это превышение составляло 600—650 мм.

Значительное увеличение длины мишени приводит к удорожанию напылительной установки. Поэтому целесообразно было решить эту задачу при ограниченной длине мишени, чему был посвящены работы [7, 9]. В них улучшили равномерность покрытия при ограниченной длине мишени тем, что недостаток длины мишени компенсировали увеличением количества вещества, распыляемого на концах магнетрона. Достигали этого, делая зону эрозии на концах мишени извилистой, и тем увеличивали количество распыляемого вещества на единицу длины магнетрона (рис. 7.2). К сожалению, это снижало срок службы мишени.

Чтобы сохранить срок службы мишени, на концах цилиндрической вращающейся мишени увеличили ее толщину. Это уравнивало предельный срок распыления мишени в центре и на краях. Так удалось увеличить толщину пленки напротив конца мишени с 50% до 62%, одновременно расширив размер области равномерного нанесения пленки (с допуском  $\pm 1,5\%$ ) на 280 мм [7, 9].



**Рис. 7.2.** Расчетная относительная толщина пленки на подложке, расположенной на расстоянии 100 мм от алюминиевой мишени, при различных конфигурациях зоны эрозии около концов мишеней: *а* — новая у цилиндрической мишени, *б* — обычная у цилиндрической мишени, *в* — обычная у планарной мишени [7]

### 7.1.3. Неоднородности глубины зоны эрозии, возникающие из-за наличия ее закругления на концах мишени протяженного магнетрона

Мишени протяженных магнетронов содержат два прямых центральных участка зоны эрозии и два ее закругления на концах мишени. Форма зоны эрозии повторяет в большой мере форму магнитного поля магнетрона. Всем протяженным магнетронам свойственно изменение величины магнитного поля и его формы вблизи концов мишени (в месте поворота зоны эрозии) относительно центрального участка. Это приводит там к соответствующим изменениям интенсивности плазмы, что влияет на скорость распыления. Это, в свою очередь, приводит к углублению вблизи концов зоны эрозии, например, у вращающейся мишени цилиндрического магнетрона (рис. 7.3), где показана разница глубин зоны эрозии долго работавшей мишени. В худшем случае глубокая эрозия может прорезать конец трубы-мишени, тогда как в центре мишени еще остается много неиспользованного материала. Неравномерная эрозия мишени создает соответствующую неравномерность толщины пленки напротив этих мест (рис. 7.4) [3, 10, 11].

Для продления срока службы трубы-мишени при избыточной эрозии на ее концах делали утолщения этих концов [3, 9]. Однако хрупкость некоторых материалов мишени и трудности ее изготовления ограничивают возможности ее утолщения на концах.

Предложенная авторами [8] альтернативная конструкция предусматривает установку кольца из относительно слабо распыляющегося металла, например, титана, на месте глубокой эрозии, что снижает там скорость распыления и приближает ее к скорости распыления в центре мишени. Это приближает коэффициент использования материала мишени в ее центре к 100%. Возможные загрязнения получаемой пленки минимальны, так как титановые кольца рас-

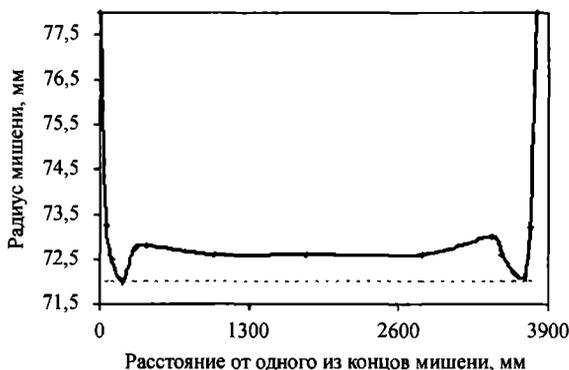
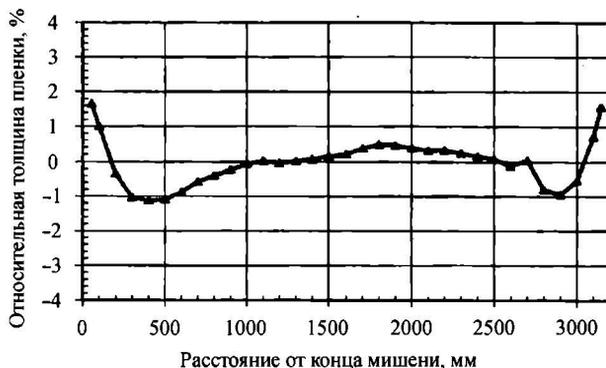


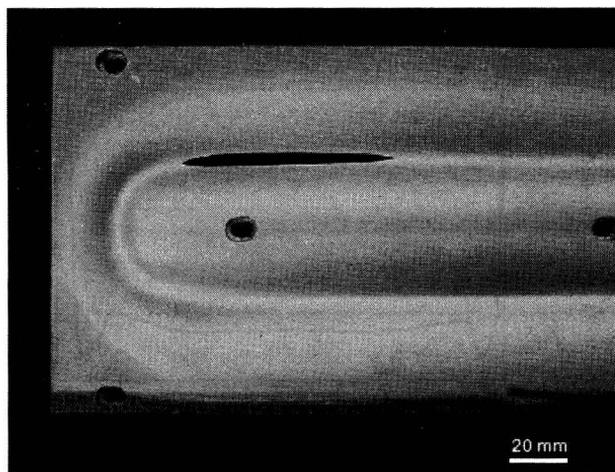
Рис. 7.3. Профиль глубины зоны эрозии вращающейся цилиндрической мишени после наработки 50 000 кВт·ч. Максимальная глубина эрозии 5,5 мм [11]



**Рис. 7.4.** Распределение относительной толщины пленки  $\text{SnO}_2$  по подложке шириной 3,2 м при распылении мишени длиной 3,75 м [10]

пылялись значительно слабее и расположены достаточно далеко от краев подложки. Описанную конструкцию использовали [8] для реактивного нанесения пленок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ . Благодаря примененным усовершенствованиям конструкции двух вращающихся мишеней магнетронов длиной 3,8 м была получена равномерность толщины пленки не хуже 4% на подложке размером 2,5 м.

Один из главных факторов, ухудшающих равномерность глубины зоны эрозии и скорости нанесения пленки и ограничивающих эффективность использования материала мишени протяженного магнетрона, — эффект противоположащих углов [12]. Эффект заключается в интенсивной локальной эрозии, которая обычно имеет место в паре противоположащих областей на стыке поворотного и прямого участков одной стороны зоны эрозии мишени (рис. 7.5). Ско-



**Рис. 7.5.** Фотография изношенной мишени протяженного магнетронного источника [12]

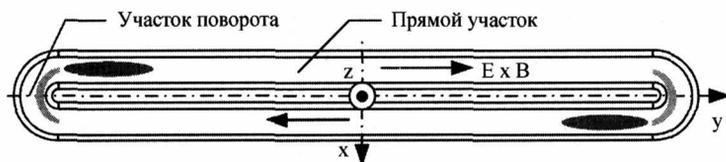


Рис. 7.6. Полная структура мишени протяженного магнетрона [14]. Показаны места более интенсивной эрозии, возникшие из-за эффекта противоположащих углов, и углубления на концах мишени

рость эрозии там примерно в 1,5 раза выше, чем на прямом участке зоны эрозии мишени [13].

На фотографии (рис. 7.5) показано более сильное распыление в левом верхнем углу зоны эрозии. На другом конце мишени место наиболее быстрого травления находится в нижнем правом углу зоны эрозии (рис. 7.6). Если меняли полярность магнитного поля, то места интенсивной эрозии проявлялись в других противоположащих углах: в нижнем левом и верхнем правом [12, 13]. Это и есть так называемый эффект противоположащих углов.

Физическая сложность эффекта противоположащих углов и практическая его важность объясняют проведение многими исследователями моделирование эффекта противоположащих углов [4, 12—16]. Для моделирования использовали метод Монте-Карло для расчета траекторий электронов, распределения ионизации и эрозии мишени в протяженном магнетроне.

В протяженном магнетроне магнитное поле, параллельное поверхности мишени, над поворотным участком обычно меньше, чем над прямым участком зоны эрозии. Оказалось, что именно разность величин магнитных полей над участком поворота и прямыми участками зоны эрозии мишени является основной причиной эффекта противоположащих углов. И чем больше эта разность, тем больше эффект [4, 12—16]. При сравнительно слабых магнитных полях на прямом участке (менее 200 Гс) эффект противоположащих углов не заметен [13].

Как известно, подвижность дрейфующих электронов зависит от величины магнитного поля, параллельного поверхности мишени. Поэтому происходит значительное увеличение дрейфовой подвижности электронов, когда они входят в поворот из прямого участка, и уменьшение ее, когда они выходят из поворота на прямой участок. Когда их дрейф ускоряется при входе в поворот, то, дрейфуя по нему, они успевают ионизировать меньше атомов на единицу длины, чем на прямом участке. Поэтому они сохраняют относительно большую кинетическую энергию. Затем на выходе из поворотного участка их дрейф замедляется. Поэтому там создается более высокая плотность электронов и соответствующая ей более интенсивная ионизация. Это создает место наиболее быстрой эрозии мишени, то есть проявление эффекта противоположащих углов.

Моделирование правильно показывает [12], что проявление эффекта противоположащих углов находится на прямом участке зоны эрозии примерно на рас-

стоянии 100 мм от поворота. Кроме того, там интенсивность ионизации в 1,64 раза выше, чем над прямым участком. Эти результаты хорошо согласуются с данными эксперимента (рис. 7.5).

Разработанная модель [12, 13, 15] позволила предсказать, что соответствующая модификация магнитной системы на ее концах может существенно уменьшить указанный эффект, а коэффициент использования мишени увеличить. В практических конструкциях возможны различные конфигурации концевых магнитов протяженных магнетронов. Рассчитанная авторами [12] модификация магнитной системы на ее концах заключалась в двух мероприятиях: 1) увеличение радиуса концевой магнита с 10 до 30 мм (рис. 7.7) и 2) уменьшение их высоты с 35 до 30 мм. Это сблизило величины магнитного поля над поворотным и прямыми участками зоны эрозии мишени. В результате авторы [12] получили следующие результаты: 1) эрозия по всей поверхности мишени стала более равномерной по сравнению с исходным катодом; 2) эффект противоположных углов тоже значительно уменьшился. В тех же условиях концевой магнит с радиусом 40 мм дал более быстрое распыление в поворотном участке зоны эрозии по сравнению с прямым участком, а эффект противоположных углов отсутствовал.

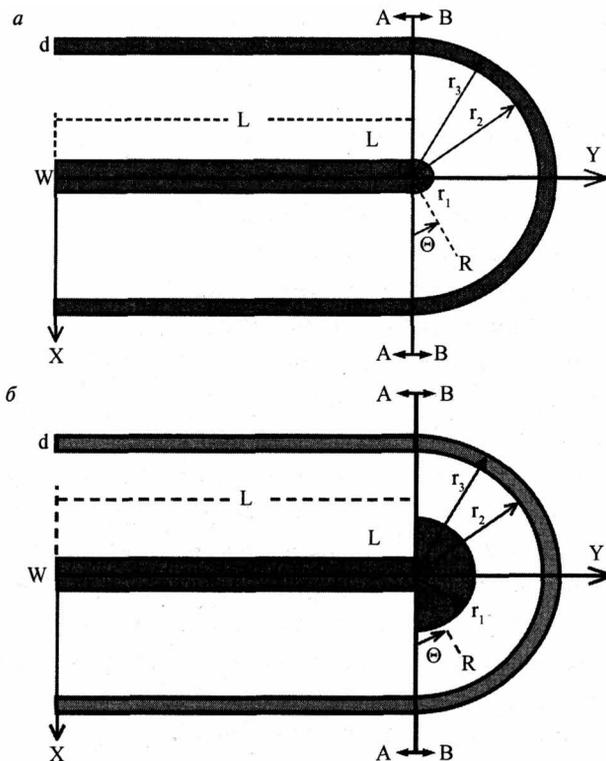


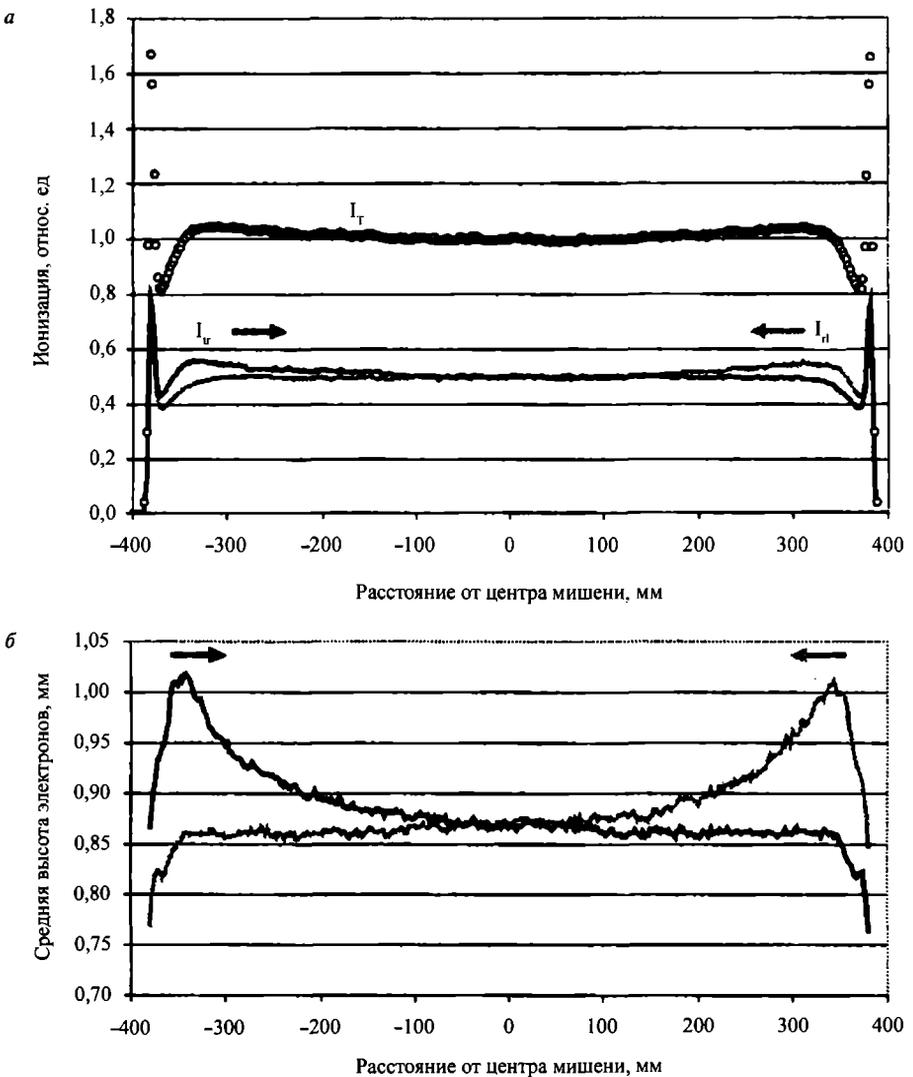
Рис. 7.7. Схема магнитной системы магнетрона: а — до модификации, б — после модификации [12]

Несколько по-другому механизм влияния неоднородности магнитного поля на концах зоны эрозии протяженного магнетрона подробно исследовали и моделировали в работе [4]. В исследуемой конфигурации протяженного магнетрона величина магнитного поля над поворотным участком (520 Гс) слабее, чем в прямой основной части зоны эрозии (680 Гс). Рассчитанные авторами профили интегрированной вдоль оси  $X$  ионизации протяженного магнетрона —  $I_T$  показаны на рис. 7.8, *a*. Авторы предполагают, что у вращающейся мишени цилиндрического магнетрона эта величина пропорциональна скорости эрозии мишени. А  $I_{RL}$  и  $I_{LR}$  — величины ионизации, интегрированной вдоль одной из полуосей  $X$ , то есть для каждой длинной стороны зоны эрозии. Величина  $I_{RL}$  относится к части зоны эрозии, где электроны дрейфуют справа налево, а величина  $I_{LR}$  — к части зоны эрозии, где электроны дрейфуют слева направо. Все эти величины были нормализованы по отношению к их величинам для центра мишени (рис. 7.8, *a*).

На графиках, приведенных на рис. 7.8, *a*, видны две особые области для  $I_T$ . Первая — острые пики у конца мишени на расстоянии 380 мм от середины магнетрона, соответствующие повороту зоны эрозии. Вторая — это два меньших и растянутых максимума, расположенные на расстоянии 50—140 мм от концов магнетрона. На графиках  $I_{RL}$  и  $I_{LR}$  хорошо видно, что их максимумы находятся сразу же после поворотного участка. Эти максимумы и создают так называемый эффект противоположащих углов [12], рассматриваемый в данном разделе.

Чтобы понять механизм эффекта противоположащих углов, авторы [4] рассчитали среднюю высоту электронов над зоной эрозии (рис. 7.8, *b*). Хорошо видно, что высота резко увеличивается сразу же после поворота. То есть там электроны как бы отталкиваются от мишени. Это важно, поскольку дрейф электронов вдоль оси зоны эрозии мишени связан, в основном, с  $E \times B$  дрейфом, который пропорционален величине электрического поля [4, 13]. Из-за того, что электроны удаляются от мишени, электрическое поле они чувствуют слабее. В результате скорость  $E \times B$  дрейфа электронов уменьшается, а плотность их там возрастает. Поэтому они успевают ионизировать там больше атомов аргона на единицу длины вдоль длинной оси мишени, и распыление там интенсивнее. Расчетами по модели показано [4], что чем больше давление в разряде и длина магнетрона, тем сильнее неоднородность ионизации в протяженном магнетроне.

В работе [12] было подтверждено, что пики ионизации возникают при переходе от слабого к сильному магнитному полю. Поэтому, когда электроны дрейфуют на входе в поворот, они переходят от сильного к слабому магнитному полю, и затем при выходе из поворота снова к сильному магнитному полю. Это означает, что, настраивая магнитное поле в повороте так, чтобы электроны чувствовали однородное поле весь свой путь в повороте, можно предотвратить аномальную эрозию [12].



**Рис. 7.8.** Распределение вдоль длинной оси протяженного магнетрона интегрированной ионизации (а) и средней высоты электронов над поверхностью мишени (б). Стрелки показывают направление дрейфа электронов [4]

Таким образом, главная проблема протяженных магнетронов — согласование магнитных полей над поворотным концевым участком и прямым участком зоны эрозии. Поэтому авторы [15] устроили магнитное поле в зоне поворота почти таким же по величине, как над прямым участком. Это устранило эффект противлежащих углов. Однако численные расчеты и экспериментальные измерения показали при этом симметричную, но более сильную эрозию на поворотном участке мишени (рис. 7.9).

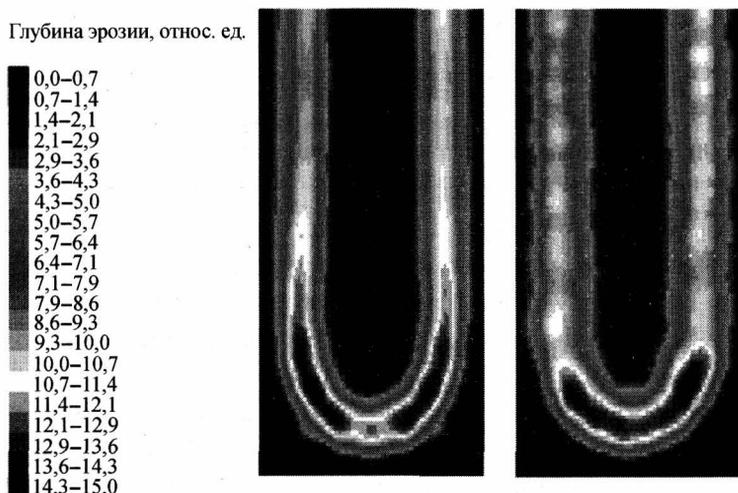


Рис. 7.9. Полученный в эксперименте профиль эрозии мишени длиной 3000 мм [15]

Оказалось, что даже когда величина горизонтального магнитного поля одинакова в прямой и поворотной части зоны эрозии, на глубину эрозии еще влияет форма магнитного поля [15]. На рис. 7.10 показано сравнение численных расчетов по модели двух магнитных систем, устроенных различно в зоне поворота. В первой системе согласованы величины напряженности магнитных полей над поворотным концевым участком и прямым участком зоны эрозии. Во второй модернизированной системе согласована, кроме того, и форма магнитных полей. Во второй системе коэффициент использования материала мишени вырос с 38% до 44%.

Оригинальный подход для значительного улучшения коэффициента использования мишени протяженного магнетрона развили в работе [14]. Они установили, что для всех магнитных систем провал величины горизонтальной компоненты магнитного поля над серединой зоны эрозии расширяет ее и улучшает коэффициент использования мишени протяженного магнетрона. Основываясь на проведенном анализе (моделировании), предложено [14] использовать магнитный шунт в виде полосы из ферромагнитного материала, расположенный вдоль середины зоны эрозии (рис. 7.11). Правильно рассчитанные размеры такого шунта позволяют сделать в зоне эрозии горизонтальную компоненту магнитного поля с провалом (вогнутой). Это дало возможность улучшить коэффициент использования мишени протяженного магнетрона с 20% до 31% при напряжении разряда 300 В и с 24% до 33% при напряжении разряда

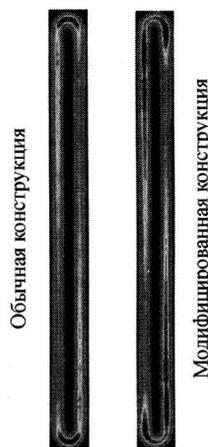
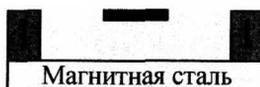


Рис. 7.10. Расчетные профили эрозии мишеней для двух различных устройств магнитных систем [15]



**Рис. 7.11.** Схема половины магнитной системы магнетрона с дополнительным магнитным шунтом вдоль середины зоны эрозии. Стрелками обозначены магниты из сплава самарий — кобальт

400 В. Таким образом, с помощью магнитного шунта, расположенного вдоль середины зоны эрозии, можно изменить магнитное поле на прямом участке зоны эрозии так, что там появится провал его величины. Это приведет к расширению зоны эрозии на ее прямом участке и повышению коэффициента использования мишени.

Представленные результаты [4, 12—16] показывают, что существуют различные варианты оптимизации магнитной системы, которые могут улучшить однородность эрозии мишени. Однако, чтобы устранить эффект противлежащих углов, должен выполняться общий принцип: магнитное поле должно быть сконструировано так, чтобы позволять электронам дрейфовать вдоль всей зоны эрозии над поверхностью мишени с одинаковой подвижностью.

Таким образом, изменения магнитного поля в зоне поворота, ведущие к лучшему соответствию поля над зоной поворота полю над прямым участком зоны эрозии, ведут к выравниванию глубины зоны эрозии мишени и повышению коэффициента ее использования.

#### **7.1.4. Влияние положения анодов на равномерность толщины пленки**

##### *Влияние расстояния катод — анод*

Область, в пределах которой электрон теряет энергию при столкновении с молекулами газа, является областью существования плазмы (рис. 7.12). С одной стороны эта область ограничена темным катодным пространством около катода. С другой стороны граница этой области — условный анод [17, 18]. Положение реального анода относительно условного — важный параметр магнетронного разряда. Если реальный анод ближе к катоду, чем условный, то свечение плазмы распространяется до анода. Такой анод снижает эффективность работы магнитной ловушки магнетрона, собирая как потерявшие энергию, так и еще энергичные электроны. Если имеет место локальный отбор энергичных электронов из плазмы, то это снижает ее плотность в этом месте и, соответственно, локальную скорость распыления.

Если же реальный анод расположен дальше условного, то свечение плазмы не доходит до анода. В этом случае потерявшие энергию электроны выходят из магнитной ловушки и движутся к аноду под действием анодного падения по-

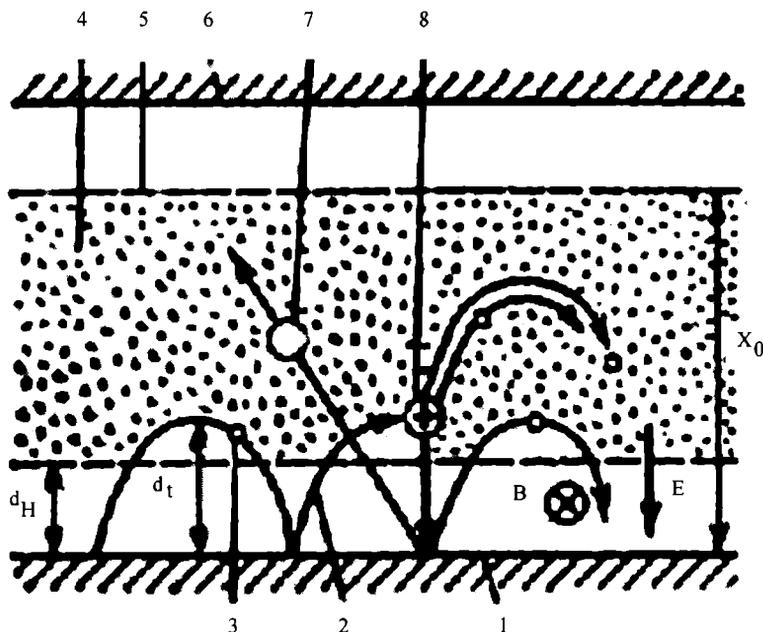


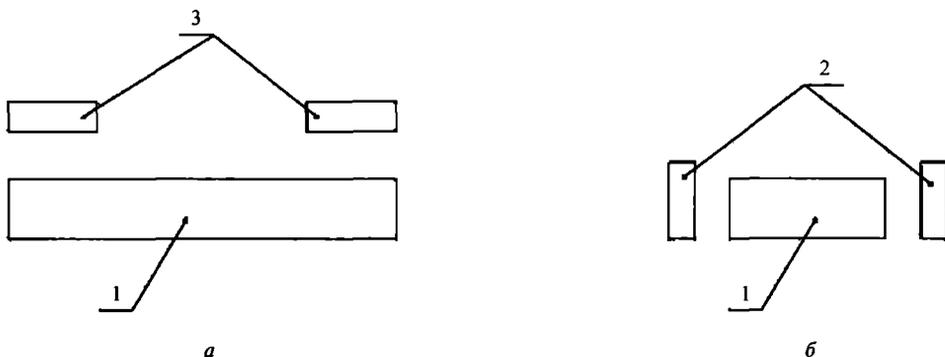
Рис. 7.12. Схема разрядного промежутка магнетронной распылительной системы [17]: 1 — катод-мишень, 2 — траектория вторичного электрона, 3 — электрон, 4 — плазма, 5 — условный анод, 6 — анод, 7 — распыленный атом, 8 — ион

тенциала. Чем дальше анод или чем меньше его площадь, тем больше разница потенциалов между анодом и плазмой. А чем больше эта разность потенциалов, тем ниже разность потенциалов между плазмой и катодом, из-за чего снижается плотность ионного тока на мишень и скорость распыления [16, 19]. Описанное явление может иметь место как для всего разряда, так и для отдельных его частей, в зависимости от взаимного расположения реального и условного анодов. Используя этот эффект, локально приближая или удаляя анод, если позволяет конструкция установки, можно корректировать скорость распыления в нужных местах на 5—10%.

Наличие или отсутствие положительного смещения на анодах не влияло на распределение скорости нанесения. В то же время в некоторых условиях положительное смещение на анодах может быть полезным, чтобы обеспечить хорошую равномерность нанесения, так как исключают влияние каких-либо других заземленных металлических частей арматуры, ранее действовавших как аноды.

#### *Влияние анодов, противоположащих поверхности мишени*

В нашей напылительной магнетронной установке Р-1200 кроме анодов, обрамляющих протяженный катодный узел, имелись аноды, расположенные напротив мишеней у их концов (рис. 7.13, а). Это были экраны, ограничивающие



**Рис. 7.13.** Схема расположения анодов: *а* — вид с боковой стороны магнетрона; *б* — вид с торца магнетрона; 1 — катодный узел, 2 — продольные аноды, 3 — противоположные аноды

зону нанесения пленки. Они находились вне зоны светящейся плазмы, но имели площадь не меньшую, чем сами катоды. В этом случае в центральной части магнетронов, где площадь анодов была меньше, анодное падение потенциала было выше, и соответственно скорость распыления ниже. Это отразилось на распределении толщины получаемого покрытия: в центральной части толщина покрытия была меньше.

Когда убрали продольные аноды (рис. 7.13, б), описанный выше эффект проявился сильнее. Одновременно для поддержания того же напряжения разряда при стабилизированном токе пришлось увеличить поток аргона в камеру примерно на 25%.

Таким образом, распределение толщины покрытия вдоль магнетронов формируется под действием и продольных анодов, и противоположных анодов. В результате распределение оптического пропускания покрытия имеет вид, показанный на рис. 7.14, на котором видны и подъем пропускания на краях, и его провалы вблизи краев. Подъем — это результат недостаточной длины магнетрона, а наличие провала (локальное снижение оптического пропускания пленки на 4—10%, увеличения ее толщины вблизи краев магнетрона (у нас 100—150 мм от края подложки) — результат влияния на скорость распыления противоположного анода. Он расположен только вблизи концов магнетрона, поэтому он стимулирует там увеличение ионизации и скорости распыления. Для устранения провалов пропускания прикрыли противоположные аноды изолированным экраном так, чтобы их влияние могло сказываться только на самых концах мишени, и таким образом в какой-то мере компенсировали недостаточность длины магнетрона.

#### *Влияние симметрии расположения анодов*

Если анод расположен вдоль протяженного катодного узла одиночного магнетрона только с одной его стороны, то такая несимметричная система дает

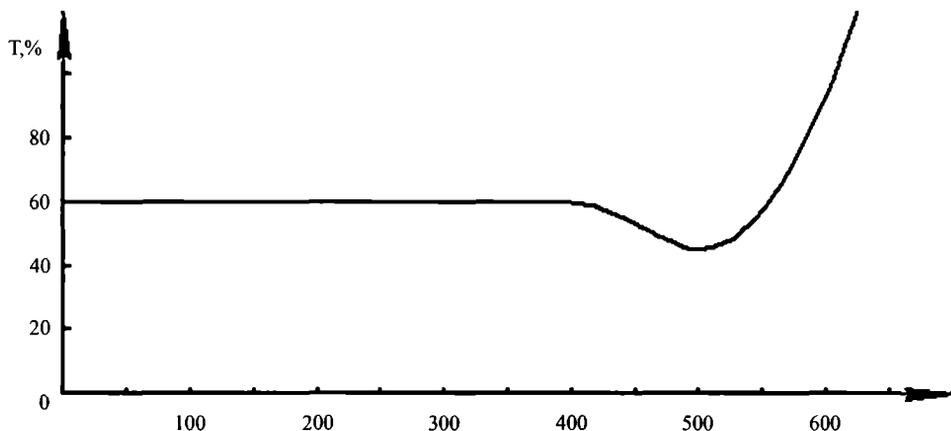


Рис. 7.14. Распределение пропускания покрытия вдоль магнетрона (по оси абсцисс расстояние от середины магнетрона в миллиметрах)

несимметричные распределения глубины зоны эрозии и толщины пленки: у одного конца магнетрона они существенно выше, чем у другого [2]. И в нашей установке Р 1200 при работе одного магнетрона с зоной эрозии длиной 1300 мм и с односторонним продольным анодом такой же длины был замечен перекося распределения пропускания пленки вдоль магнетрона от  $-15\%$  на одном конце до  $+20\%$  на другом.

Когда продольные аноды расположили вдоль и вблизи катода симметрично с двух сторон, получили симметричное распределение скорости нанесения пленки вдоль оси магнетрона, но с резким падением на концах магнетрона (рис. 7.1). То есть распределение соответствовало теоретическому расчету для протяженного магнетрона ограниченной длины.

В сдвоенных магнетронах, работающих на постоянном токе, с анодами, расположенными вдоль их внешних сторон, износ каждой мишени имеет значительный перекося. Тем не менее, суммарное распределение толщины пленки равно сумме распределений от одиночных магнетронов, имеющих по одному одностороннему аноду [2]. Такая система дает симметричное распределение толщины пленки вдоль магнетронов. Объясняется это тем, что у каждого из пары магнетронов, обрамленных парой анодов, перекося противоположны. При совместной работе они компенсируют друг друга.

Симметричность системы зависит от идентичности сдвоенных магнетронов, которые обычно все-таки отличаются один от другого. Например, из-за небольшого различия магнитов один из магнетронов при равных токах разряда работает при меньшем напряжении и распыляет мишень, по-видимому, с меньшей скоростью. Поэтому если перекося возник в силу каких-либо причин, например, из-за неидентичности магнетронов, то его можно компенсировать, сдвигая оба анода относительно магнетронов в поперечном

направлении. Этим интенсифицируется распыление на одном и снижается распыление на другом конце магнетрона. Этим достигается симметрия распределения.

Если из-за недостаточной длины магнетрона необходимо интенсифицировать распыление обоих торцов одновременно, то целесообразно поставить аноды не параллельно катодному узлу, а так, чтобы они приближались к катоду у его торцов с той стороны, где электрическое поле анодов будет ускорять холловские электроны при прохождении ими торцевых участков плазменного тороида. Тот же эффект можно получить, выдвигая там аноды вперед, увеличивая этим их эффективную площадь. Все это справедливо как для одиночного магнетрона, так и для пары сдвоенных магнетронов.

В результате, после достижения симметрии распределения толщины пленки, полученной из сдвоенных магнетронов, у концов сдвоенных магнетронов толщина пленки оказывается на 20% больше, чем в середине [2]. Снизить указанную неравномерность удастся введением дополнительного анода между магнетронами [2]. Наилучшие результаты получили [2, 20] в системе сдвоенных магнетронов, в которой каждый протяженный магнетрон обрамлен своими длинными анодами с двух сторон.

В дуальных магнетронах, работающих на СЧ биполярных импульсах, обычно не используют аноды, поскольку в каждую половину периода один из магнетронов является односторонним анодом по отношению к другому. Поэтому распределение скорости распыления мишени каждого магнетрона не симметрично [3]. Однако симметричность распределения толщины получаемой пленки достигается за счет суммирования скоростей нанесения от каждого магнетрона, хотя при этом получается снижение толщины пленки посередине подложки [2].

К сожалению, перекося в распылении каждой мишени дуальных магнетронов сохраняется [3]. Из-за этого, когда на одном конце мишень истончается, ее второй конец еще имеет значительный запас материала. Это сокращает срок службы мишеней и коэффициент их использования. Одно из возможных решений — после истечения половины срока службы мишени поворачивать ее на 180 градусов. Но это неудобно, так как приводит к простоям оборудования. С этой точки зрения преимущество имеют оппозитные дуальные магнетроны, поскольку каждый из них работает симметричным противолежащим анодом для другого магнетрона. Это обеспечивает симметрию износа мишени и распределения толщины пленки по подложке без снижения толщины пленки в середине. Промежуточное положение по величине перекося износа мишени занимают дуальные магнетроны, расположенные под углом друг к другу.

## **7.2. Дополнительные причины неравномерности распыления при реактивном распылении**

### **7.2.1. Влияние состояния поверхности анода**

Поверхность анода в реактивном процессе покрывается слоем химического соединения, который может существенно влиять на режим разряда [2, 16, 19, 20—22] (см. также раздел 2.5.1). Степень влияния покрытия поверхности анода слоем химического соединения зависит от электрической проводимости покрытия. Влияние не существенно, когда соединение проводящее, и существенно, когда соединение диэлектрическое [2].

На поверхности этого слоя диэлектрика оседают электроны из плазмы разряда, которые создают электрическое поле внутри диэлектрика и вне его. Внешнее поле увеличивает анодное падение потенциала, что снижает эффективность использования источника питания. Так как электроны оседают на поверхности диэлектрика неравномерно, то плотность плазмы и импеданс реактивного разряда распределяются неравномерно [16, 22]. В результате локальные неоднородности такого рода могут вызвать неоднородность анодного свечения и увеличение со временем неравномерности скорости распыления вдоль магнетрона с 2 до 4% [20].

Слишком толстый слой диэлектрика на аноде может перекрыть путь электронов, и анод как бы исчезает. Эта проблема «исчезающего анода» и способы ее решения были предметами отдельного рассмотрения (см. раздел 2.5.1).

### **7.2.2. Влияние соотношения длин протяженного магнетрона и системы подачи реактивного газа**

Для протяженных магнетронов используют два типа систем напуска газа (глава 8): распределительная трубка с отверстиями вдоль оси магнетрона и газоподающая рейка с бинарной системой каналов [23]. Как показано в работе [23], распределительная трубка с отверстиями создает неравномерность в распределении парциального давления: чем ближе к концам трубки, тем оно ниже. Улучшить равномерность можно, уменьшив диаметр отверстий. Но тогда резко возрастает постоянная времени этого устройства [23], что недопустимо в реактивных процессах (глава 8).

Проблему решает газораспределительная рейка с бинарной системой каналов (рис. 8.14 в главе 8). Равномерность подачи газа обеспечивается самой логикой построения бинарной системы каналов. Рассмотрим ситуацию, при которой вдоль магнетрона установлена газораспределительная рейка, обеспечивающая одинаковые потоки аргона и реактивных газов на единицу длины [1]. В этом случае плотность потока реактивного газа (например,

азота) на мишень также будет одинакова, и условия распыления будут одинаковы по всей длине мишени. Однако условия осаждения пленки на краях подложки будут отличаться от условий в середине. Отличия состоят в том, что материал, распыляемый на краях, осаждается на сравнительно большей площади. Из-за этого пленка там содержит больше атомов реактивного газа, хотя толщина ее существенно ниже, чем в середине. Это приводит к тому, что на краях подложки пленка будет иметь еще более заметные превышения пропускания по сравнению с центральной прямой частью, чем при неактивном процессе.

Чтобы сгладить эту неравномерность, необходимо, чтобы на краях давление реактивного газа было ниже, чем в середине. Это достигается или уменьшением длины рейки, или добавлением к основной рейке подстроечных реек, распределенных по длине основной рейки [1, 20]. Тогда степень покрытия поверхности мишени на краях будет ниже, а скорость распыления мишени на краях будет выше. Состав и толщина пленки у краев будут ближе к составу и толщине пленки у центра магнетрона. Все это снизит пропускание на краях до уровня, равного пропусканию в середине, а оптическую толщину пленки подтянет к оптической толщине покрытия в середине подложки.

### 7.3. Выравнивание неоднородностей нанесенной пленки локальной регулируемой подачей реактивного газа или аргона

Неравномерное покрытие поверхности мишени слоем химического соединения может вызываться несколькими факторами: концевыми эффектами, а также неравномерными величинами магнитного поля, скорости эрозии мишени, скорости откачки газов вдоль мишени и неоднородным действием анодов (глава 2). Таким образом, вариации степени покрытия мишени создают локальное неоднородности скорости нанесения пленки.

Локальные неоднородности скорости распыления в реактивном процессе распыления можно компенсировать, корректируя распределение парциального давления реактивного газа [1, 20, 24, 25]. Это основано на том, что там, где парциальное давление реактивного газа выше, там скорость распыления ниже. Коррекцию осуществляют локальной дополнительной подачей реактивного газа в места, где пропускание получаемой пленки недостаточно, то есть в места провала пропускания. Это делали с помощью дополнительной системы подачи реактивного газа в этих местах [1, 20]. Для этого к рейке в соответствующих местах (470 мм от середины магнетрона) прикрепили дополнительные сопла регулируемой подачи азота с помощью автоматической системы напуска [20].

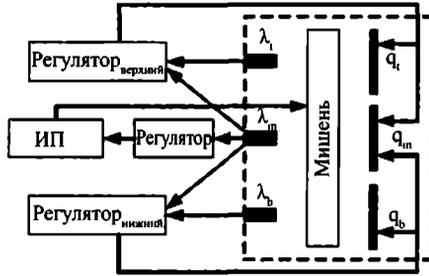
Ими можно было регулировать пропускание непосредственно во время процесса, контролируя оптическое пропускание на обоих краях пленки. Удалось выровнять пропускание так, что оставшиеся неоднородности не превышали 2% [20, 24, 25].

Таких же результатов достигли с помощью локальной подачи азота в нашей работе и в работе [1], где дополнительно локально подавали кислород, чтобы снизить там скорость нанесения, и аргон там, где надо было ее увеличить. У нас и в работе [1] выравнивание скорости распыления на концах магнетрона проводилось вручную. Для этого использовали разностный сигнал от датчиков оптического пропускания пленки, установленных у концов магнетрона. Этот сигнал управлял подачей аргона у торцов магнетрона.

Обычно неоднородности подачи аргона слабо сказываются на форме распределения пропускания наносимой металлической пленки. Это объясняется тем, что атомы аргона практически не поглощаются растущей пленкой и достаточно свободно распределяются по всему объему рабочей камеры. Поэтому локальная подача аргона увеличивает распыление там всего на 1—4%. В реактивном процессе это сказывается сильнее, так как дополнительный аргон еще снижает долю реактивного газа в общем, ионном токе, что уменьшает степень покрытия мишени. Но эффект все равно небольшой, всего 3—7%. Обычно регулировка локальной подачи аргона используется уже для тонкой окончательной подстройки равномерности покрытия. Таким образом, для протяженных магнетронов (длиной более 1,5 м) удается получить равномерность толщины пленки в реактивном процессе не хуже  $\pm 2\%$  [1, 20].

Трудности с достижением равномерности в реактивном процессе усугубляются с ростом длины протяженных магнетронов. Когда длина распыляемой мишени превышает 38 см (15 дюймов), рекомендуют применять мультizonный напуск реактивного газа [26], причем число зон должно быть нечетным. Мультizonный напуск реактивного газа должен обеспечить распределение различного количества газа в разные точки распыляющей системы. Чем больше зон независимого напуска газов, тем большей однородности можно достичь. Систем, управляющих напуском газа, должно быть столько же, сколько зон.

Управление напуском газа может осуществляться тремя путями. Один — иметь для каждой зоны свой индивидуальный датчик парциального давления реактивного газа, что довольно дорого. Менее дорогой второй путь — использовать систему «ведущий — ведомый», где ведущим сигналом служит, например, напряжение разряда. Это годится для процессов, в которых можно использовать этот параметр для контроля парциального давления реактивного газа (см. главу 4). Можно использовать контроль по сигналу оптической эмиссии или от масспектрометра. Этот ведущий сигнал управляет напуском газа



**Рис. 7.15.** Принципиальная схема симметричного контроля [27]. Три оптических датчика используются для слежения за парциальным давлением кислорода в разряде в трех разных местах вдоль мишени протяженного магнетрона

в центральную зону напуска газа. Тогда потоки газа в остальные зоны составляют определенные, заранее подобранные отношения к центральному потоку, причем они могут быть больше и меньше центрального потока. Возможен и третий путь — в каждой зоне мультizonной системы контролировать пропускание получаемой пленки и этим сигналом управлять напуском реактивного газа в этой зоне.

Вариант мультizonного контроля для процессов с высоким рабочим давлением смеси газов применен в работе [27]. Если при повышенных рабочих давлениях средняя длина свободного пробега становится много меньше длины катода, то связь между различными участками катода ослабляется и процесс становится нестабильным. Для преодоления этого явления предложено использовать симметричную систему контроля. Принципиальная схема симметричного контроля, использующего три оптических датчика для слежения за парциальным давлением кислорода в разряде в трех разных местах вдоль мишени протяженного магнетрона, показана на рис. 7.15. Сигнал центрального датчика управляет мощностью источника питания, стабилизируя таким образом рабочий режим разряда в области переходных режимов.

Сигналы от боковых датчиков используются в системе обратной связи для управления напуском кислорода. Благодаря этому в трех зонах вдоль мишени поддерживаются заданные величины парциального давления кислорода. Их величины для каждой зоны выбираются заранее при проведении контрольных процессов таким образом, чтобы свойства получаемой пленки окисла были заданными и одинаковыми вдоль оси магнетрона (поперек движения изделия). Применение описанного симметричного контроля при нанесении пленок окислов на движущиеся подложки больших размеров позволило получить воспроизводимые результаты с высокой равномерностью параметров пленки вдоль оси магнетрона, поддерживая стабильность рабочей точки процесса в течение длительного времени [27].



## Литература

- [1]. Dannenberg R. Newcomb R. and Ryan A. Uniformity control of rate enhanced reactive AC sputtering. — 42th Annual Techn. Conf. Proc., (1999), Soc. Of Vac. Coaters, p. 181—185.
- [2]. Sieck P. Effect of anode location on deposition profiles for long rotatable magnetrons. — 37th Annual Techn. Conf. Proc., (1994), Soc. Of Vac. Coaters, p. 233—236.
- [3]. Blondeel A. and all. Large Area Rotating Cylindrical Magnetron Sputtering: Magnet System Enhancements. — 48th Annual Techn. Conf. Proc., (2005), Soc. Of Vac. Coaters, p. 275—279.
- [4]. Buyle G. and all. Monte Carlo simulation of anomalous erosion in large area sputter magnetrons. — 48th Annual Techn. Conf. Proc., (2005), Soc. Of Vac. Coaters, p. 254—259.
- [5]. Greene P. and all. High Rate Reactive Deposition of Titania from Rotating Cylindrical Magnetrons with Plasma Emission Monitoring. — 46th Annual Techn. Conf. Proc., (2003), Soc. Of Vac. Coaters, p. 209—213.
- [6]. Сайт фирмы «Сидрабе»: <http://www.sidrabe.com>.
- [7]. De Bosscher W. Blondeel A. and Buyle G. Uniformity Control in Sputter Deposition Processes. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002), Soc. Of Vac. Coaters, p. 135—141.
- [8]. Nadel S. J. and all. Advanced generation of rotatable magnetron technology for high performance reactive sputtering. — *Thin Solid Films*, 502 (2006), 15—21.
- [9]. De Bosscher W. and Cnockaert D. Advances in cylindrical magnetrons. — 42th Annual Techn. Conf. Proc., (1999), Soc. Of Vac. Coaters, p. 156—162.
- [10]. Heister U. and all. Recent developments on optical coatings sputtered by dual magnetron using a process regulation system. — 42th Annual Techn. Conf. Proc., (1999), Soc. Of Vac. Coaters, p. 34—38.
- [11]. Geisler M. and all. Latest Progress of Coating Technology in Architectural Glass Coaters and Applications. — 48th Annual Techn. Conf. Proc., (2005), Soc. Of Vac. Coaters, p. 329—333.
- [12]. Fan Q. H., Zhou L. Q. and Gracio J. J. A cross-corner effect in a rectangular sputtering magnetron. — *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36 (2003), 244—251.
- [13]. Shidoji E, Nemoto M. and Nomura T. An anomalous erosion of a rectangular magnetron system. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18 2000 2858—2863.
- [14]. Qiu Q. and all. Simulation to improve the magnetic field in the straight section of the rectangular planar DC magnetron. — *Vacuum*, 82 (2008), 657—663.
- [15]. Lopp A. and all. Plasma Simulation for Planar Sputtering Cathodes. — 45th Annual Techn. Conf. Proc., (2002), Soc. Of Vac. Coaters, p. 170—173.

- [16]. Shidoji E., Nakano N. and Makabe T. Numerical simulation of the discharge in d.c. magnetron sputtering. — *Thin Solid Films*, 351 (1999), 37—41.
- [17]. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. М., «Радио и связь», 1982, 73 с.
- [18]. Кузьмичёв А. И. Магнетронные распылительные системы. Киев, «Аверс», 2008. 244 с.
- [19]. Glocker D.A. An estimate of the potentials developed on coated anodes during pulsed DC reactive sputtering. — 42th Annual Techn. Conf. Proc., (1999), Soc. Of Vac. Coaters, p. 87—90.
- [20]. Nadel S.J. and Greene P. Strategies for high reactive sputtering. — *Thin Solid Films*, 392 (2001), 174—183.
- [21]. Scholl R. Anode problems in pulsed power reactive sputtering of dielectrics. — 42th Annual Techn. Conf. Proc., (1999), Soc. Of Vac. Coaters, p. 169—175.
- [22]. Hill R.J. Reactive sputtering and the use of anodes for optical coatings. — *J. Non-Crystalline Solids*, 218 (1997), 54—57.
- [23]. Milde F., Teschner G. and May C. Gas Inlet Systems for Large Area Linear Magnetron Sputtering Sources. — 44th Annual Techn. Conf. Proc., (2001), Soc. Of Vac. Coaters, p. 204—209.
- [24]. Strumpfel J., Beister G., Schulze D., Kammer M. and Rehn St. Reactive Dual Magnetron Sputtering of Oxides for Large Area Production of Optical Multilayers. — 40th Annual Techn. Conf. Proc., (1997), Soc. of Vac. Coaters, p. 179—183.
- [25]. Wallendorf T., Marke S., May C., Strumpfel J. Optical investigations in a PEM controlled reactive magnetron sputter process for aluminium doped zinc oxide layers using metallic alloy targets. — *Surface and Coatings Technology*, 174—175 (2003), 222—228.
- [26]. Sproul W.D., Christie D.J. and Carter D.C. A Multi-Zone, Multi-Gas Reactive Sputtering Control System. — 48th Annual Techn. Conf. Proc., (2005), Soc. Of Vac. Coaters, p. 3—8.
- [27]. Ruske F., Pflug A., Sittinger V., Werner W., Szyszka B. Process stabilisation for large area reactive MF-sputtering of Al-doped ZnO. — *Thin Solid Films*, 502 (2006), 44 — 49.

# ГЛАВА 8

## ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ РЕАКТИВНОГО РАЗРЯДА

Математическое моделирование сложных процессов позволяет лучше понять моделируемый процесс и сократить количество экспериментов, необходимых для поиска оптимального режима. Это особенно актуально для такого процесса, как реактивное распыление, параметры которого сложным образом зависят друг от друга.

### 8.1. Моделирование изменения параметров процесса реактивного нанесения во времени

Моделирование изменения параметров процесса реактивного нанесения во времени основано на известной модели стационарного реактивного процесса, которая с незначительными вариациями описана в работах [1–13]. Далее опишем основную версию этой модели, учитывающую только хемосорбцию частиц реактивного газа на поверхности мишени. В ней не будут рассмотрены уточнения, учитывающие химию плазмы, зависимость коэффициента распыления материала мишени от напряжения разряда, имплантацию ионов реактивного газа в мишень и много других. Эти уточнения существенно не меняют результатов, предсказываемых моделью.

Основные формулы модели используют для оценки производных по времени основных параметров процесса распыления, а затем, интегрируя их, получают зависимости этих параметров от времени [1–4]. Модели основаны на следующих общих предположениях:

- распыление мишени происходит под действием бомбардировки положительными ионами;
- молекулы реактивного газа движутся хаотично по камере и поглощаются свободными металлическими поверхностями мишени и пленки;
- в результате взаимодействия реактивного газа с поверхностью мишени она покрывается монослоем стехиометрического соединения реактив-

ного газа с материалом мишени. То же происходит на поверхности растущей пленки;

- скорость откачки газов вакуумным насосом постоянна.

Основной идеей моделирования является рассмотрение дифференциальных уравнений баланса реактивного газа в разряде. Первое уравнение описывает распределение входящего потока реактивного газа и изменение его парциального давления в камере. Второе — поглощение атомов реактивного газа поверхностью мишени и их ионное распыление с нее в виде образовавшегося химического соединения. Третье — поглощение атомов реактивного газа поверхностью растущей пленки.

Баланс потока реактивного газа в разряде заключается в равенстве напускаемого в камеру потока реактивного газа  $Q$  трем его потокам, откачиваемым тремя способами. Первый — откачка вакуумным насосом со скоростью  $S$ , тогда откачиваемый поток равен  $S \cdot P(t)$ , где  $P(t)$  — давление реактивного газа в вакуумной камере. Второй и третий механизмы — откачка геттерированием поверхностями мишени и пленки, образующейся на подложке и поверхности арматуры. Формулы для расчета даны в работах [4–7]. Разность между потоками напускаемого и откачиваемого газов идет на изменение количества реактивного газа в объеме вакуумной камеры, которое равно произведению объема на производную давления реактивного газа. В результате уравнение баланса реактивного газа выглядит следующим образом

$$V \cdot \frac{dP(t)}{dt} = Q - S \cdot P(t) - \sigma \cdot g \cdot A_t \cdot G \cdot P(t) \cdot [1 - \theta_t(t)] - \sigma \cdot g \cdot A_s \cdot G \cdot P(t) \cdot [1 - \theta_s(t)], \quad (8.1)$$

где  $V$  — объем камеры,  $m^3$ ,  $\sigma$  — коэффициент прилипания частиц реактивного газа к поверхностям мишени и пленки, свободным от слоя химического соединения,  $A_t$  и  $A_s$  — соответственно площади поверхностей мишени и пленки,  $m^2$ ,  $G$  — коэффициент пересчета давления реактивного газа  $P(t)$  в удельный поток атомов реактивного газа, бомбардирующих поверхности мишени и подложки,  $c \cdot kg^{-1} \cdot m^{-1}$ ,  $g$  — коэффициент пересчета числа атомов реактивного газа в его количество, Дж,  $\theta_t(t)$  и  $\theta_s(t)$  — соответственно степени покрытия поверхностей мишени и пленки слоем химического соединения.

Коэффициент прилипания частиц реактивного газа к поверхностям мишени и пленки, свободным от химического соединения, часто принимается равным единице. Однако его величина зависит от температуры поверхности: чем она выше, тем меньше этот коэффициент [14]. В указанной работе разогрев не охлаждаемого держателя подложки до  $220^\circ C$  приводил к тому, что поглощение кислорода растущей пленкой тантала резко снижалось. Это приводило к уве-

личению давления кислорода и росту пленки окисла тантала с дефицитом кислорода. Этого не наблюдалось, когда держатель подложки охлаждался водой, тогда его температура не увеличивалась при нанесении пленки.

В рассматриваемой модели предполагается, что коэффициент прилипания частиц реактивного газа к поверхностям мишени и пленки, покрытым слоем химического соединения, равен нулю. То есть частицы газа взаимодействуют только с теми частями поверхности, которые свободны от слоя химического соединения. Поток газа, поглощаемого этими частями поверхностей мишени и пленки, пропорционален удельному потоку атомов реактивного газа в виде нейтральных молекул. Он, в свою очередь, в соответствии с кинетической теорией газов пропорционален парциальному давлению реактивного газа в камере  $P(t)$  и определяется выражением  $n_g = G \cdot P(t)$  [ $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ], где  $G$  — коэффициент пропорциональности, учитывающий двухатомность молекулы реактивного газа, что справедливо для кислорода и азота. Для подсчета коэффициента  $G$  используется формула

$$G = \sqrt{\frac{2}{\pi \cdot k \cdot T \cdot m_i}}, \quad (8.2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,  $T$  — температура газа, К,  $m_i$  — масса молекулы реактивного газа, кг.

При температуре 570 К коэффициент  $G$  равен для кислорода —  $5,4 \cdot 10^{22} \text{ с} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , а для азота он ненамного больше —  $5,75 \cdot 10^{22} \text{ с} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Коэффициент пересчета числа атомов газа в его количество, выраженное в джоулях, подсчитаем следующим образом. При атмосферном давлении  $P_a = 101 \cdot 10^3$  Па один грамм-моль занимает, как известно, объем  $V = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ . Количество газа, заключенного в этом объеме, равно  $P_a \cdot V = 101 \cdot 10^3 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} = 2263$  Дж/моль. Число молекул в этом объеме (число Авогадро) равно  $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ , тогда количество атомов двухатомного газа в этом объеме равно  $2 \cdot N_a$ . В результате коэффициент пересчета числа атомов в количество газа равен:  $g = P_a \cdot V/2 \cdot N_a = 1,9 \cdot 10^{-21}$  Дж. Его величина не зависит от вида газа. Этот же коэффициент используется для пересчета изменения числа атомов реактивного газа в его поток, выраженный в ваттах.

Таким образом, в основе данной модели лежит предположение, что образование соединения идет за счет взаимодействия металла с нейтральными молекулами реактивного газа. Это неверно в случае синтеза нитридов кремния или алюминия, при котором взаимодействие осуществляется только с ионизированными частицами реактивного газа. Именно для этого случая нами разработана новая модель, пригодная для таких пар металл — газ, в которых для реакции между ними необходима ионизация молекул газа (см. далее в разделе 8.8).

Для описания баланса атомов газа на поверхности мишени и вычисления степени покрытия поверхностей мишени слоем химического соединения используется следующее уравнение

$$n_o \cdot \frac{d\theta_r(t)}{dt} = \sigma \cdot G \cdot P(t) \cdot [1 - \theta_r(t)] - \frac{m \cdot \eta_o \cdot I}{e \cdot A_r \cdot [1 + \gamma_r - (\gamma_o - \gamma_r) \cdot \theta_r(t)]} \cdot \theta_r(t), \quad (8.3)$$

где  $n_o$  — плотность мест для атомов реактивного газа на поверхности материала мишени и пленки, примерно равная  $2,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ ,  $e$  — заряд электрона,  $K_{ул}$ ,  $I$  — ток разряда,  $A$ ,  $m$  — количество атомов реактивного газа в молекуле химического соединения, образующегося в реактивном процессе,  $\gamma_r$  и  $\gamma_o$  — коэффициенты вторичной электронной эмиссии поверхности соответственно чистой мишени и слоя химического соединения,  $\eta_o$  — коэффициент распыления слоя химического соединения, образующегося на поверхности мишени.

В уравнении (8.3) левая часть описывает скорость изменения числа мест, занятых атомами реактивного газа на поверхности мишени. Первое слагаемое в правой части описывает скорость сорбции атомов газа на свободной от химического соединения части поверхности мишени. Второе слагаемое описывает скорость удаления атомов газа в виде молекул химического соединения, распыляемых ионами с части поверхности мишени, покрытой химическим соединением (в предположении, что ток ионов распределен равномерно по поверхности мишени).

Для описания баланса атомов газа на поверхности пленки и вычисления степени покрытия поверхности пленки слоем химического соединения используется следующая формула

$$n_o \cdot \frac{d\theta_s(t)}{dt} = \sigma \cdot G \cdot P(t) \cdot [1 - \theta_s(t)] - \frac{m \cdot \eta_o \cdot I}{e \cdot A_s \cdot [1 + \gamma_r - (\gamma_o - \gamma_r) \cdot \theta_r(t)]} \times \\ \times \left[ m \cdot \eta_o \cdot \theta_r(t) - \frac{\eta_r}{D} \cdot \theta_s(t) + \frac{\eta_r - l \cdot \eta_o}{D} \cdot \theta_r(t) \cdot \theta_s(t) \right], \quad (8.4)$$

где  $\eta_r$  — коэффициент распыления материала мишени,  $D$  — предельное отношение числа атомов металла к числу атомов газа в сверхстехиометрическом соединении,  $l$  — количество атомов металла в молекуле химического соединения, образующегося в реактивном процессе.

Коэффициент распыления металлов  $\eta$  зависит от напряжения разряда и лежит в пределах  $0,3-1,0$ . Коэффициент распыления соединения  $\eta_o$  всегда значительно ниже и для химических соединений составляет  $0,03-0,1$ .

В уравнении (8.4) левая часть описывает скорость изменения числа мест, занятых атомами реактивного газа на поверхности пленки. Первое слагаемое

в правой части описывает скорость сорбции атомов газа, на свободной от химического соединения части поверхности пленки. Второе слагаемое описывает скорости

- увеличения числа атомов газа, занимающих свободные места на поверхности пленки за счет поступления молекул химического соединения, распыленных с покрытой слоем химического соединения части поверхности мишени,
- уменьшения числа атомов газа, занимающих свободные места на поверхности пленки за счет поступления на эти места атомов металла, распыленных со свободной от слоя химического соединения части поверхности мишени.

Совместное решение трех уравнений (8.1, 8.3, 8.4) описывает развитие процесса реактивного нанесения во времени. Эти уравнения описывают все случаи развития реактивного разряда с мишенью из одного металла и в газовой среде, содержащей один реактивный газ. В некоторых работах были сделаны различные уточнения модели, однако они не привели к существенным изменениям результатов расчетов.

Далее рассмотрим детально применение модели для частных случаев различных реактивных процессов.

## 8.2. Моделирование установившегося процесса реактивного нанесения

Система уравнений (8.1, 8.3, 8.4) может описывать установившийся процесс реактивного распыления, если приравнять производные по времени нулю. Тогда параметры разряда являются постоянными величинами, которые можно найти, решив систему трех обыкновенных уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} Q = S \cdot P + \sigma \cdot g \cdot A_t \cdot G \cdot P \cdot (1 - \theta_t) + \sigma \cdot g \cdot A_s \cdot G \cdot P \cdot (1 - \theta_s) \\ \frac{m \cdot \eta_o \cdot I}{e \cdot A_t \cdot [1 + \gamma_t - (\gamma_o - \gamma_t) \cdot \theta_t]} \cdot \theta_t = \sigma \cdot G \cdot P \cdot (1 - \theta_t) \\ \frac{m \cdot \eta_o \cdot I}{e \cdot A_s \cdot [1 + \gamma_t - (\gamma_o - \gamma_t) \cdot \theta_t]} \cdot \left[ m \cdot \eta_o \cdot \theta_t - \frac{\eta_t}{D} \cdot \theta_s + \frac{\eta_t - l \cdot \eta_o}{D} \cdot \theta_t \cdot \theta_s \right] = \\ = \sigma \cdot G \cdot P \cdot (1 - \theta_s). \end{array} \right. \quad (8.5)$$

Решив систему уравнений (8.5) при заданных потоке реактивного газа —  $Q$  и токе разряда —  $I$ , получим значения параметров установившегося процесса  $P$ ,  $\theta_t$ ,  $\theta_s$ . Далее можно вычислить остальные параметры процесса. Их можно представить следующими формулами.

Первые три формулы показывают величину плотности ионного тока —  $i$ , скорость распыления из мишени атомов металла —  $N$  и молекул его химического соединения —  $N_c$

$$i = \frac{I}{A_t \cdot [1 + \gamma_t - (\gamma_o - \gamma_t) \cdot \theta_t]}, \quad (8.6)$$

$$N = \frac{\eta_t \cdot i \cdot A_t}{e} \cdot (1 - \theta_t), \quad (8.7)$$

$$N_c = \frac{\eta_o \cdot i \cdot A_t}{e} \cdot \theta_t. \quad (8.8)$$

В следующем уравнении (8.9) подсчитывается количество атомов реактивного газа, поглощенных растущей пленкой  $\Delta N$  за одну секунду. Оно равно сумме скоростей сорбции атомов реактивного газа свободной от химического соединения частью поверхности пленки и атомов реактивного газа, поступивших с молекулами химического соединения, распыленных с поверхности мишени.

$$\Delta N = \sigma \cdot A_s \cdot G \cdot P \cdot (1 - \theta_f) + m \cdot N_c. \quad (8.9)$$

Состав пленки определим через величину  $k_f$ , равную отношению количества атомов металла в пленке к количеству атомов газа.

$$k_f = \frac{N + l \cdot N_c}{\Delta N}. \quad (8.10)$$

Например, для стехиометрического окисла кремния  $l = 1$ ,  $m = 2$  и  $k_f = 0,5$ . В то же время известен сверхстехиометрический окисел кремния, для которого  $k_f = D = 0,487$ . Для стехиометрического окисла алюминия  $l = 3$ ,  $m = 2$  и  $k_f = 0,66$ , а для сверхстехиометрического  $D = 0,55$ . Учитывая уравнения (8.6—8.8), получим

$$k_f = \frac{D}{\theta_f}. \quad (8.11)$$

Следующее уравнение (8.12) описывает скорость поглощения потока реактивного газа растущей пленкой —  $f$ , выраженную в  $\text{м}^3/\text{с}$

$$f = \frac{g \cdot \Delta N}{P}. \quad (8.12)$$

И, наконец, последнее выражение (8.13) позволяет вычислить скорость нанесения пленки —  $R$ , выраженную в м/с

$$R = \frac{M_m \cdot N}{N_a \cdot d_m \cdot A_s} + \frac{M_c \cdot N_c}{N_a \cdot d_c \cdot A_s} + \frac{\sigma \cdot G \cdot P \cdot (1 - \theta_f)}{m \cdot N_a} \cdot \left( \frac{M_c}{d_c} - l \cdot \frac{M_m}{d_m} \right), \quad (8.13)$$

где  $M_m$  и  $M_c$  — молекулярный вес соответственно металла и образующегося химического соединения, кг/моль,  $d_m$  и  $d_c$  — плотность соответственно металла и образующегося химического соединения, кг/м<sup>3</sup>.

В приведенных уравнениях присутствуют три группы величин:

- физические постоянные и параметры используемых веществ ( $N_a$ ,  $k$ ,  $\sigma$ ,  $m$ ,  $\gamma_t$  и  $\gamma_o$ ,  $\eta_t$  и  $\eta_s$ ,  $M_m$  и  $M_c$ ,  $d_m$  и  $d_c$ ,  $D$ ,  $l$  и  $m$ ). Они берутся из справочников;
- параметры используемого оборудования, такие как скорость откачки  $S$  и объем  $V$  вакуумной камеры, площади мишени  $A_t$  и подложки  $A_s$ , ток разряда  $I$  и поток реактивного газа в камеру  $Q$ . Они известны технологу;
- величины, характеризующие процесс. Это парциальное давление реактивного газа  $P$  и степени покрытия поверхностей мишени  $\theta_t$  и пленки  $\theta_s$ , которые определяются решением системы уравнений (8.5). А также другие величины, которые вычисляются по формулам (8.6—8.13): скорости распыления металла  $N$  и химического соединения  $N_c$ , скорость поглощения реактивного газа пленкой  $f$ , состав пленки  $k_f$  и скорость роста пленки  $R$ .

Получение зависимостей между этими величинами и есть основная задача модели установившегося реактивного процесса. Эта задача решается решением приведенной выше системы уравнений (8.5) и использованием формул (8.6—8.13). Ее удастся решить однозначно, причем получение однозначного решения указывает на полноту такой системы уравнений. Сделав какой-либо параметр независимым аргументом, меняющимся в заданном интересующем нас диапазоне, можно получить графики зависимостей любых интересующих нас параметров процесса друг от друга. Такие графики содержат полную информацию о возможных режимах данного реактивного процесса. Например, некоторые из них показаны на рис. 8.1 для процесса получения пленки окисла алюминия при меняющемся потоке кислорода. Неизменные условия процесса представлены в табл. 8.1. Полученные зависимости не содержат гистерезиса, поскольку скорость откачки камеры выбрана достаточно большой 1,0 м<sup>3</sup>/с. Из-за этого парциальное давление кислорода почти пропорционально его потоку. На графике

Таблица 8.1. Основные параметры для решения системы уравнений (8.5)

Параметр	Величина	Единица измерения	Параметр	Величина	Единица измерения
Коэффициент распыления алюминия — $\eta_i$	1,0	-	Площадь мишени — $A_i$	0,008	м <sup>2</sup>
Коэффициент распыления окисла алюминия — $\eta_o$	0,018	-	Площадь подложки — $A_s$	0,024	м <sup>2</sup>
Коэффициент вторичной эмиссии алюминия — $\gamma_i$	0,1	-	Скорость откачки — $S$	1,0 (для рис. 8.1) 0,1 (для рис. 8.2)	м <sup>3</sup> /с
Коэффициент вторичной эмиссии окисла алюминия — $\gamma_o$	0,7	-	Ток разряда — $I$	20	А
Предельный сверхстехиометрический состав — $D$	0,55	-	Коэффициент прилипания молекул кислорода к алюминию — $\sigma$	1,0	-

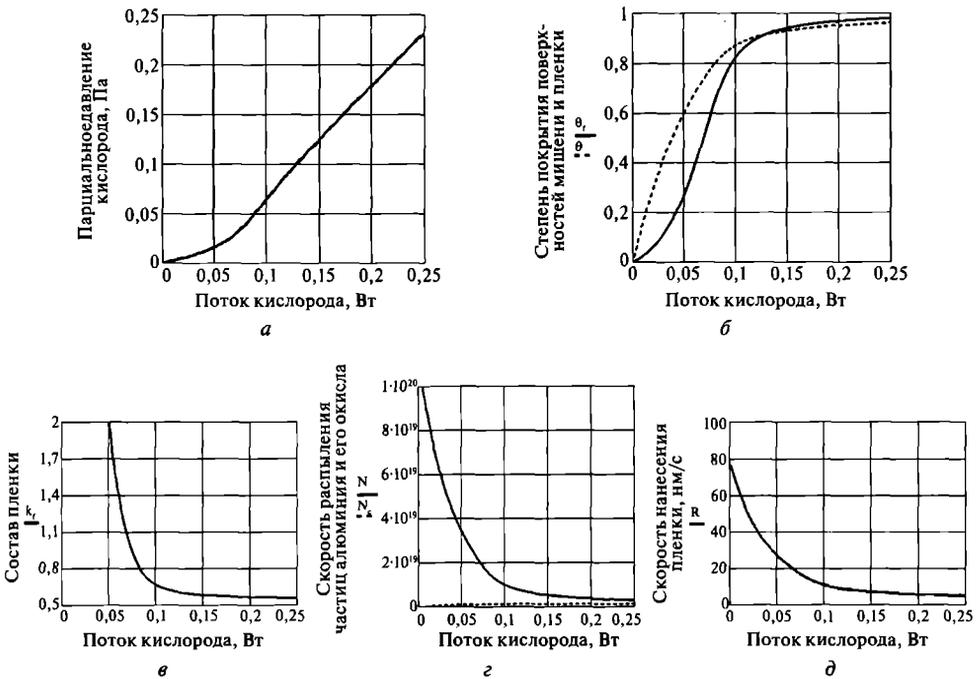


Рис. 8.1. Рассчитанные зависимости параметров процесса при скорости откачки 1,0 м<sup>3</sup>/с

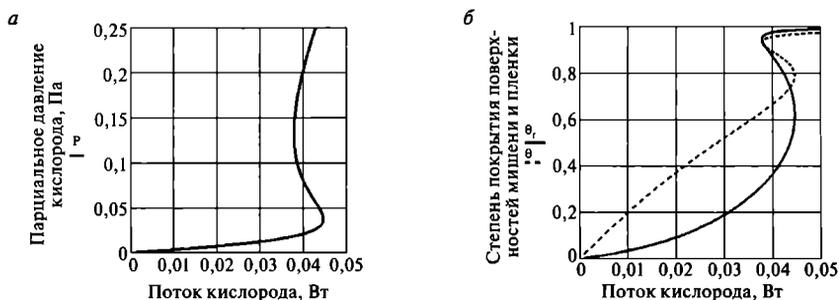


Рис. 8.2. Рассчитанные зависимости параметров процесса при скорости откачки  $0,1 \text{ м}^3/\text{с}$

8.1, *б* видно, что для получения стехиометрического окисла алюминия, у которого  $k_f = 0,667$ , необходим поток кислорода  $0,38 \text{ Вт}$ . График 8.1, *г* иллюстрирует изменения количества распыленных атомов алюминия и молекул его окисла. Большая разность между ними получена из-за большой разницы в их коэффициентах распыления.

Если скорость откачки уменьшить до  $0,1 \text{ м}^3/\text{с}$ , то представленная модель показывает, что характеристики разряда перестанут быть монотонными и однозначными при управлении процессом, изменением потока кислорода (рис. 8.2, *а* и *б*). При проведении реального процесса в таких условиях проявится гистерезис.

### 8.3. Представление вольт–амперных характеристик разряда

Реальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) нереактивного разряда неплохо аппроксимируются степенной функцией [4, 15–17]. Правильность такого представления подтверждается линейностью ВАХ, построенных в логарифмическом масштабе. Это было проверено на различных магнетронах и различных мишенях в нереактивном разряде и разряде с большим количеством реактивного газа.

В нашей расчетной модели мы использовали аппроксимацию ВАХ (8.14), предложенную в работе [15]. Ее удобство в том, что ее легче согласовать с экспериментально полученными ВАХ

$$I = B \cdot A_f \cdot \left( \frac{U}{U_1} \right)^b, \quad (8.14)$$

где  $I$  — ток разряда,  $A$ ,  $U$  — напряжение разряда,  $B$ ,  $U_1$  — константа для аппроксимации ВАХ,  $B$ ,  $b$  — показатель степени,  $B$  — коэффициент пропорциональности,  $A/\text{м}^2$ .

Показатель степени  $b$  зависит от давления рабочего газа и от эффективности магнитной ловушки магнетрона, удерживающей электроны у поверхности мишени [4, 15–17]. Чем больше давление рабочего газа и чем более эффективная ловушка, тем больше показатель степени.

При напуске реактивного газа в добавление к аргону в достаточно большом количестве для полного окисления мишени ВАХ разряда можно аппроксимировать аналогичной формулой

$$I = B \cdot A_r \cdot \left( \frac{U}{U_1} \right)^{b+c}, \quad (8.15)$$

где  $c$  — показатель степени, зависящий от коэффициента вторичной электронной эмиссии образующегося на поверхности мишени химического соединения.

Величины констант  $b$ ,  $c$ ,  $U_1$  и  $B$  определяются из результатов экспериментов, то есть из экспериментальных ВАХ, построенных в логарифмическом масштабе, где они выглядят прямыми. Показатели степени  $b$  и  $c$  определяются из наклона этих прямых. Коэффициент  $B$  определяется из положения ВАХ разряда в аргоне. Постоянная  $U_1$  определяется напряжением, при котором обе ВАХ пересекаются.

Показатель степени  $c$  положителен, если коэффициент вторичной электронной эмиссии получаемого соединения больше, чем у исходного металла, и отрицателен, когда коэффициент вторичной электронной эмиссии получаемого соединения меньше, чем у исходного металла. В первом случае разряд имеет характерную N-образную ВАХ, а во втором — S-образную. Знак показателя и форму ВАХ можно определить по табл. 4.3 (глава 4).

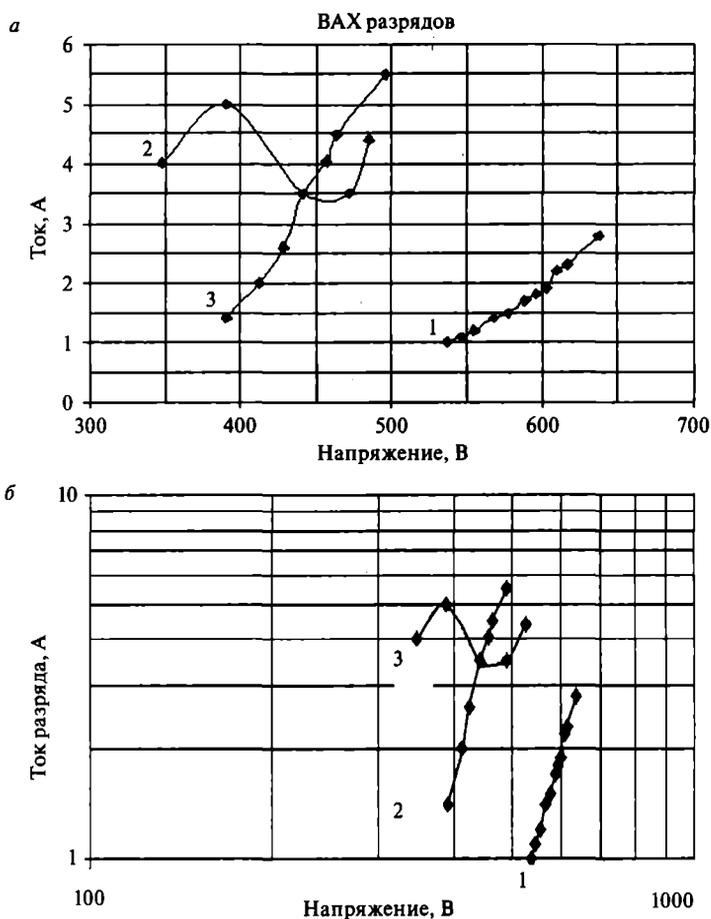
Выше было показано, что модель дает возможность вычислить степень покрытия поверхности мишени диэлектриком —  $\theta$ . Это в свою очередь дает возможность ввести аналитические зависимости ВАХ реактивного разряда [15]. Они имеют следующий вид:

$$I = B \cdot A_r \cdot \left( \frac{U}{U_1} \right)^{b+c-\theta}, \quad (8.16)$$

Эта аппроксимация (8.16) позволяет сопоставить ранее определенным току разряда и степени покрытия мишени слоем химического соединения соответствующее напряжение разряда. ВАХ реактивного разряда, вычисленная по формуле (8.16), в логарифмическом масштабе уже не представляется прямой линией, так как показатель функции уже непостоянный.

Таким образом, формула (8.14) описывает ВАХ разряда в аргоне, формула (8.15) — в смеси аргона с большим количеством реактивного газа, а формула (8.16) — в смеси газов: аргона и реактивного газа. Такая аппроксимация годится только для процессов, в которых имеет место монотонная зависимость импеданса разряда от степени покрытия поверхности мишени. Для других случаев сложных немонотонных зависимостей, описанных в главе 4, требуются другие аппроксимации. Эти или другие иногда используемые аппроксимации имеют слабое теоретическое обоснование. Их применимость проверяется сравнением с экспериментом.

В нашей работе [18, 19] были получены ВАХ разрядов с кремниевой мишенью в различных газовых средах (рис. 8.3). Первая ВАХ получена в среде аргона



**Рис. 8.3.** Расчетные вольт-амперные характеристики разрядов магнетрона с кремниевой мишенью: *а* — в линейном масштабе; *б* — в логарифмическом масштабе; 1 — в среде аргона, 2 — в смеси аргона и кислорода, 3 — в смеси аргона и азота

при его потоке в камеру 0,026 Вт. Она представляет собой типичную для неактивного разряда монотонную кривую.

Вторая ВАХ была получена, когда к аргону добавлен поток кислорода 0,032 Вт. Она имеет типичный для реактивных процессов N-образный вид (глава 4). Как известно, чтобы все режимы таких разрядов были устойчивы, необходимо применять источник питания магнетрона со стабилизированным напряжением. Это и было осуществлено во всех последующих экспериментах. И, наконец, третья ВАХ получена при том же потоке аргона и потоке азота 0,023 Вт. Вместо обычно получаемой N-образной характеристики мы видим монотонную, что говорит о том, что быстрота поглощения азота пленкой много меньше скорости поглощения кислорода и сравнима со скоростью откачки камеры.

На рис. 8.3 хорошо видно, что ВАХ реактивных разрядов с кремниевыми мишенями соответствуют напряжениям разряда существенно меньшим, чем ВАХ неактивного разряда. Рабочий диапазон напряжений при получении соединений должен быть 400—550 В. При любом реактивном газе, чем выше напряжение разряда, тем больше скорость нанесения, но больше концентрация атомов кремния в слоях. Чтобы быстрее найти оптимальный режим получения стехиометрического соединения, мы использовали описанную выше модель реактивного процесса. Это позволило нам сократить число дальнейших экспе-

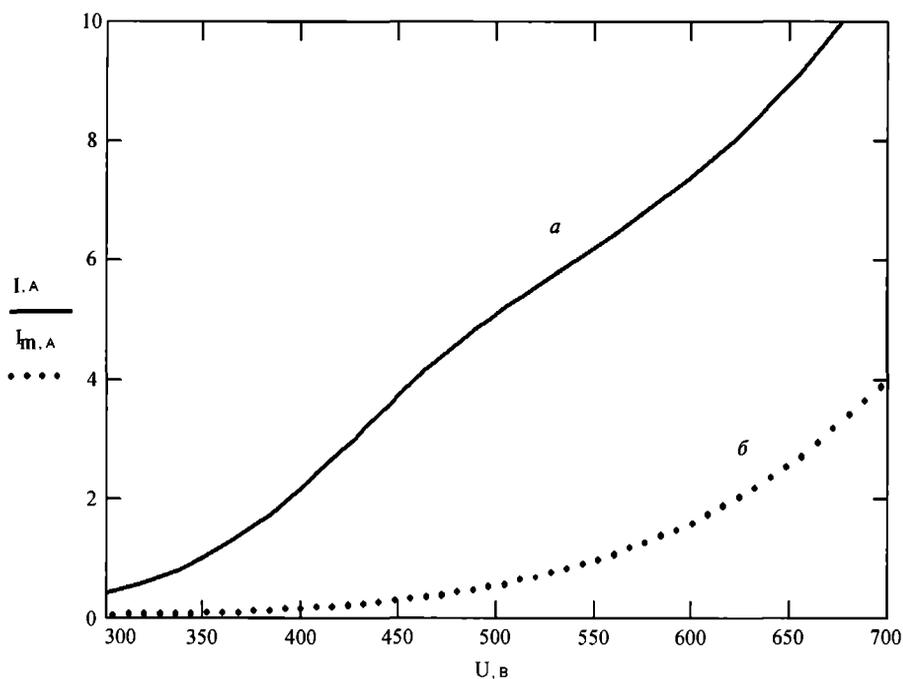


Рис. 8.4. Экспериментальные вольт-амперные характеристики магнетронного разряда: *а* — в смеси аргона и азота; *б* — в аргоне

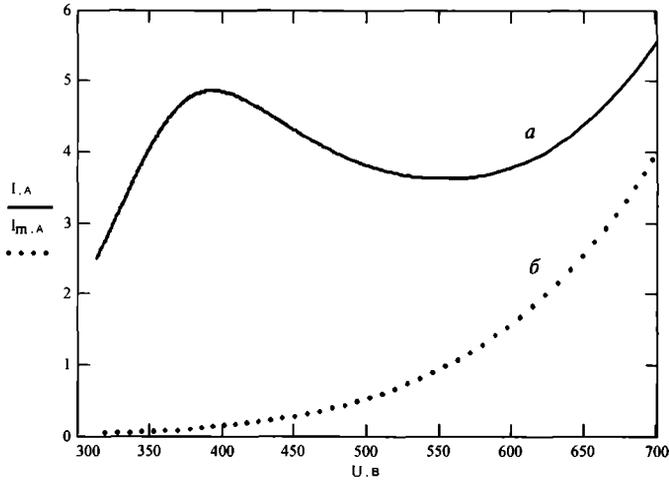


Рис. 8.5. Экспериментальные вольт-амперные характеристики магнетронного разряда: *a* — в смеси аргона и кислорода; *б* — в аргоне

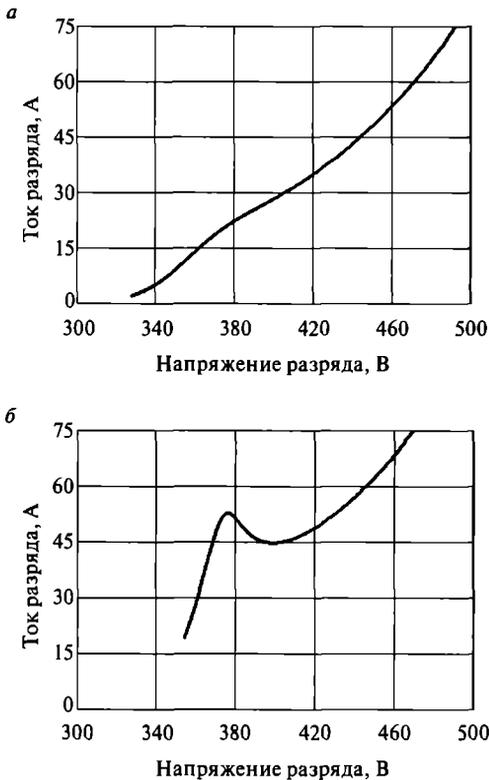


Рис. 8.6. ВАХ разряда с алюминиевой мишенью в среде аргона и кислорода при скорости откачки камеры: *a* —  $1,0 \text{ м}^3/\text{с}$  и *б* —  $0,1 \text{ м}^3/\text{с}$ . Исходные данные для расчета приведены в табл. 8.1

риментов по определению интересующих нас взаимозависимостей параметров процесса при фиксированном напряжении разряда.

Результаты расчета ВАХ приведены на рис. 8.4 и 8.5. Их достаточно хорошее совпадение с экспериментальными ВАХ (рис. 8.3) говорит о правильности используемой модели.

Используя предложенные представления ВАХ разряда, построим их для приведенных выше процессов. Например, для разряда с алюминиевой мишенью в среде аргона и кислорода. При этом коэффициенты в формуле (8.16) равны:  $U_1 = 1$  В,  $V = 11,1 \cdot 10^{-70}$  А/м<sup>2</sup>,  $\nu = 26,3$ ,  $c = 2,1$ . Эти коэффициенты не зависят от скорости откачки камеры, но форма ВАХ зависит очень существенно (рис. 8.6).

## 8.4. Моделирование процессов в разряде в течение периода импульса

Термин «импульсное магнетронное распыление» в настоящее время имеет несколько значений. Наиболее широко он применяется для обозначения распыления среднечастотными (20—100 кГц) импульсами, униполярными или биполярными (pulsed dc magnetron sputtering) (глава 2). При среднечастотном распылении используются импульсы низкой скважности: их длительность существенно превышает паузу между ними.

В последнее время этот термин стал обозначать и распыление импульсами низкой частоты, большой мощности и с малым коэффициентом нагрузки 0,01—0,1 (высокой скважностью от 10 до 100) (high power pulsed (impulse) magnetron sputtering (HIPIMS) или (HPPMS)). Уже существует достаточно много исследований по распылению импульсами большой мощности, их довольно полный обзор сделан в работе [20]. Более того, уже появились работы по реактивному распылению импульсами большой мощности [1, 5, 21]. В этом разделе рассмотрим некоторые процессы, происходящие в реактивном процессе, под действием импульсов большой мощности.

В отличие от непрерывного распыления на постоянном токе, импульсное реактивное распыление состоит из двух стадий. Первая стадия — распыление мишени под действием приложенной к ней мощности. Вторая — пауза в распылении, когда происходит только окисление осажденной пленки и поверхности мишени. Во время обеих этих стадий происходит поглощение реактивного газа (например, кислорода) растущей пленкой.

В отличие от распыления на постоянном токе, эти процессы не стационарные. Степени покрытия поверхностей мишени и пленки, давление реактивного газа и другие параметры процесса могут меняться со временем в течение каждой стадии. Поэтому для расчета их изменений воспользуемся исходной системой

дифференциальных уравнений (8.1, 8.3, 8.4), полученной исходя из модели реактивного магнетронного распыления (раздел 8.1). Для первой стадии процесса система уравнений примет вид

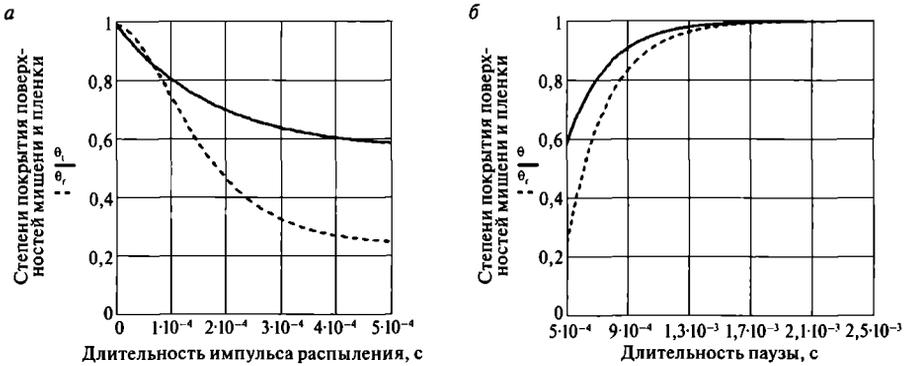
$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dP(t)}{dt} &= \frac{1}{V} \cdot \left\{ \begin{aligned} &Q - S \cdot P(t) - \\ &-\sigma \cdot g \cdot A_r \cdot G \cdot P(t) \cdot [1 - \theta_r(t)] - \\ &-\sigma \cdot g \cdot A_s \cdot G \cdot P(t) \cdot [1 - \theta_s(t)] \end{aligned} \right\} \\ \frac{d\theta_r(t)}{dt} &= \frac{1}{n_o} \cdot \left\{ \begin{aligned} &\sigma \cdot G \cdot P(t) \cdot [1 - \theta_r(t)] - \frac{m \cdot \eta_o \cdot I}{e \cdot A_r \cdot [1 + \gamma_r - (\gamma_o - \gamma_r) \cdot \theta_r(t)]} \cdot \theta_r(t) \end{aligned} \right\} \\ \frac{d\theta_s(t)}{dt} &= \frac{1}{n_o} \cdot \left\{ \begin{aligned} &\sigma \cdot G \cdot P(t) \cdot (1 - \theta_s(t)) - \frac{m \cdot \eta_o \cdot I}{e \cdot A_s \cdot [1 + \gamma_r - (\gamma_o - \gamma_r) \cdot \theta_r(t)]} \times \\ &\times \left[ m \cdot \eta_o \cdot \theta_r(t) - \frac{\eta_r}{D} \cdot \theta_s(t) + \frac{\eta_r - l \cdot \eta_o}{D} \cdot \theta_r(t) \cdot \theta_s(t) \right] \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right. \quad (8.17)$$

Для второй стадии процесса, когда ток разряда равен нулю, система уравнений (8.17) приобретает более простой вид

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dP(t)}{dt} &= \frac{1}{V} \cdot \left\{ \begin{aligned} &Q - S \cdot P(t) - \sigma \cdot g \cdot A_r \cdot G \cdot P(t) \cdot [1 - \theta_r(t)] - \\ &-\sigma \cdot g \cdot A_s \cdot G \cdot P(t) \cdot [1 - \theta_s(t)] \end{aligned} \right\} \\ \frac{d\theta_r(t)}{dt} &= \frac{1}{n_o} \cdot \left\{ \begin{aligned} &\sigma \cdot G \cdot P(t) \cdot [1 - \theta_r(t)] \end{aligned} \right\} \\ \frac{d\theta_s(t)}{dt} &= \frac{1}{n_o} \cdot \left\{ \begin{aligned} &\sigma \cdot G \cdot P(t) \cdot (1 - \theta_s(t)) \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right. \quad (8.18)$$

В установившемся процессе импульсного распыления начальными условиями для второй системы уравнений являются конечные значения величин предыдущей системы в момент времени  $\tau$ , где  $\tau$  — длительность токового импульса. Точно также начальными условиями для первой системы служат конечные значения переменных величин второй системы. Иными словами, так как стадии установившегося импульсного разряда следуют друг за другом, то эти системы уравнений, чередуясь, описывают ход повторяющегося периодического процесса.

Пример решения этих двух систем уравнений для условий разряда, указанных в табл. 8.1, только при амплитуде импульса тока 1000 А и его длительности 0,5 мс и периоде 2,5 мс, потоке кислорода 1 Вт и объеме камеры 0,1 м<sup>3</sup> приведен на графиках (рис. 8.7).



**Рис. 8.7.** Пример решения систем уравнений (8.17) и (8.18) для условий разряда, указанных в табл. 8.1, но при амплитуде импульса тока 1000 А и его длительности 0,5 мс и периоде 2,5 мс, потоке кислорода 1 Вт и объеме камеры 0,1 м<sup>3</sup>

Первый график описывает стадию распыления во время действия импульса. Как видим, степень покрытия поверхностей мишени и пленки снижаются. Это сопровождается увеличением скорости распыления атомов металла и уменьшения скорости распыления окисла с поверхности мишени, как это следует из формул

$$N(t) = \frac{\eta_m \cdot A_m}{e} \cdot i(t) \cdot [1 - \theta_m(t)], \quad (8.19)$$

$$N_c(t) = \frac{\eta_c \cdot A_m}{e} \cdot i(t) \cdot \theta_m(t). \quad (8.20)$$

Эти процессы показаны на рис. 8.8.

В следующем уравнении (8.21) подсчитывается скорость поглощения растущей пленкой атомов реактивного газа,  $\Delta N_I(t)$  во время действия импульса

$$\Delta N_I(t) = \sigma \cdot G \cdot A_s \cdot P_I(t) \cdot [1 - \theta_{fI}(t)] + \sigma \cdot G \cdot A_m \cdot P_I(t) \cdot [1 - \theta_{mI}(t)]. \quad (8.21)$$

Во время второй стадии степень покрытия поверхностей мишени и пленки увеличивается до первоначального значения (величины, которая была в начале действия импульса). Этот процесс идет за счет поглощения частиц реактивного газа, бомбардирующих поверхности мишени и пленки. Во время паузы скорость поглощения пленкой атомов реактивного газа  $\Delta N(t)$ , равна

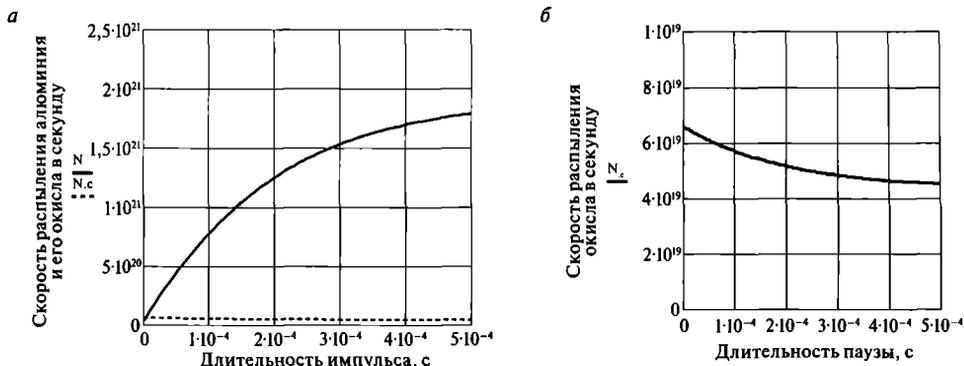


Рис. 8.8. Рассчитанные зависимости параметров процесса в условиях, указанных в подписи к рис. 8.7

$$\Delta N(t) = \sigma \cdot G \cdot A_s \cdot P(t) \cdot [1 - \theta_f(t)]. \quad (8.22)$$

Следующее выражение (8.23) определяет состав пленки через величину  $k_f$ , равную отношению количества атомов металла в пленке к количеству поглощенных атомов газа в течение всего периода. Поскольку скорости поступления в пленку атомов металла и газа зависят от времени, здесь берутся их интегралы за соответствующие отрезки времени

$$k_f = \frac{\int_0^{\tau} [N(t) + l \times N_c(t)] \cdot dt}{\int_0^{\tau} \Delta N_I(t) \cdot dt + \int_{\tau}^T \Delta N(t) \cdot dt}. \quad (8.23)$$

Следующее выражение позволяет вычислить скорость нанесения пленки —  $R$

$$R = \frac{M_m}{N_a \cdot d_m \cdot A_f} \cdot \int_0^{\tau} N(t) \cdot dt + \frac{M_c \cdot l}{N_a \cdot d_c \cdot A_f} \cdot \int_0^{\tau} N_c(t) \cdot dt + \frac{\sigma \cdot G}{m \cdot N_a} \cdot \left( \frac{M_c}{d_c} - l \cdot \frac{M_m}{d_m} \right) \cdot \left\{ \int_0^{\tau} P_I(t) \cdot [1 - \theta_{fI}(t)] \cdot dt + \int_{\tau}^T P(t) \cdot [1 - \theta_f(t)] \cdot dt \right\}. \quad (8.24)$$

Важным преимуществом импульсного распыления, является повышенная ионизация потока атомов, распыленных с мишени, благодаря которой улучшаются свойства получаемых покрытий [20]. Это справедливо для неактивных и реактивных процессов. Кроме того, при реактивном импульсном распылении можно было бы ожидать увеличения эффективности распыления за счет возможности в импульсе снизить степень покрытия мишени диэлектрическим слоем, как правило, имеющем более низкий коэффициент распыления, чем исходный металл. Это дало бы возможность достичь более высоких скоростей распыления, хотя при этом образуется нестехиометрическая пленка. Ее состав можно было бы довести до стехиометрического состава во время паузы за счет взаимодействия

материала пленки с частицами реактивного газа. Однако расчет скоростей нанесения стехиометрических соединений по вышеприведенной модели показал, что и в реактивном распылении скорость нанесения пропорциональна затраченной мощности и не превышает скоростей, полученных при той же мощности в тех же условиях, но с использованием СЧ ИП или ИП постоянного тока (глава 2).

Этот вывод подтвержден экспериментальными исследованиями. Действительно, скорости роста пленок при НРРМС не превышают скоростей, полученных в тех же условиях, но с использованием СЧ ИП. Даже, наоборот, при осаждении пленок Ag, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, они составляют только 25–35% от величин, полученных при тех же мощностях с использованием СЧ ИП [22]. Объясняется это возвратом ионизированных частиц распыленного вещества на мишень из-за притяжения их электрическим полем мишени. Причем чем больше мощность импульса, тем сильнее эффект снижения скорости [22].

Изменения величин параметров реактивного разряда, вычисленные по уравнениям (8.17 и 8.18), с достаточной для инженерных расчетов точностью можно аппроксимировать экспоненциальными функциями. Тогда кинетика протекающих процессов может быть описана с помощью величин постоянных времени этих процессов. Если дифференциальное уравнение первого порядка, решение которого представляет собой экспоненту, представлено в виде

$$\frac{dx(t)}{dt} = -a \cdot x(t) - b, \quad (8.25)$$

то постоянная времени равна  $\tau = a^{-1}$ .

Тогда величины постоянных времени нетрудно получить прямо из систем уравнений (8.17, 8.18). Так постоянные времени процессов окисления поверхностей мишени и пленки во время второй стадии процесса одинаковы, так как определяются только потоком частиц реактивного газа на эти поверхности. Они равны

$$\tau_o = \frac{n_o}{\sigma \cdot G \cdot P_I(0)}. \quad (8.26)$$

Эта величина определяет необходимую минимальную длительность паузы между импульсами, необходимую для того, чтобы поверхности успели окислиться.

Постоянная времени процесса очистки поверхности мишени равна

$$\tau_i = \frac{n_o}{\sigma \cdot G \cdot P_I(0) + \frac{m \cdot n_o}{e} \cdot i_i(0)}. \quad (8.27)$$

Из сравнения формул (8.26) и (8.27) видно, что постоянная времени процесса очистки поверхности мишени всегда меньше, чем постоянная времени процесса роста покрытия мишени, и тем меньше, чем больше плотность ионного тока на мишени. Величина этой постоянной времени равна десяткам или сотням микросекунд. Эта длительность примерно определяет необходимую минимальную величину длительности импульса. Таким образом, мишень очищается быстрее, чем она окисляется.

Постоянная времени процесса уменьшения степени покрытия поверхности пленки равна

$$\tau_f = \frac{n_o}{\sigma \cdot G \cdot P_I(0) + \frac{1}{e \cdot D} \cdot \frac{F_m}{F_f} \cdot i_f(0) \cdot [\eta_i - (\eta_i - l \cdot \eta_o) \cdot \theta_f(0)]}. \quad (8.28)$$

Эта величина (8.28) всегда меньше, чем постоянная времени процесса окисления поверхности пленки (8.26). То есть процесс уменьшения степени покрытия поверхности пленки идет быстрее, чем процесс ее окисления. Это означает, что длительность рабочих импульсов большой мощности может быть существенно короче паузы между ними, а их скважность достаточно высокой. Рекомендуемая скважность больше или примерно равна одному из отношений

$$n = \frac{\tau_o}{\tau_i} \quad n = \frac{\tau_o}{\tau_f}. \quad (8.29)$$

Постоянная времени процесса изменения давления реактивного газа равна

$$\tau_v = \frac{V}{S + \sigma \cdot g \cdot G \cdot F_m \cdot [1 - \theta_f(0)] + \sigma \cdot g \cdot G \cdot F_f \cdot [1 - \theta_{fI}(0)]}. \quad (8.30)$$

При скорости откачки камеры 0,1–1 м<sup>3</sup>/с и при объеме камеры 0,05–0,5 м<sup>3</sup> она примерно равна 0,1–5 с. Даже при токе импульса 30–3000 А, длительности импульса 1 мс и скважности 2–20 постоянные времени процесса изменения давления реактивного газа значительно больше длительности импульсов. Это означает, что давление реактивного газа практически постоянно и не меняется во время периода импульса.

В лабораторных установках величины  $V$ ,  $S_o$ ,  $F_i$  и  $F_f$  обычно сравнительно невелики. Те же величины в высокопроизводительных установках обычно на порядок выше. Чем больше рабочая камера установки, тем больше эти величины. Поэтому их соотношения в формуле (8.30) будут оставаться почти неизменным, и определенная выше постоянная времени для изменения давления будет лежать в указанном выше диапазоне.

Как видим, при распылении импульсами большой мощности постоянная времени изменения давления реактивного газа значительно превышает по величине период импульсов. Тем более она превышает период импульса при среднечастотном распылении. Из формулы (8.30) видно, что чем больше объем камеры, тем медленнее происходит относительное изменение давления. Физически это означает, что объем камеры демпфирует изменения давления газа, то есть служит резервуаром, содержащим достаточный запас газа. Иными словами достаточный объем камеры стабилизирует давление газа во время процесса. Поэтому во время действия импульса и паузы можно не учитывать изменения давления реактивного газа и считать парциальное давление реактивного газа в камере постоянным. При этом надо иметь в виду, что в процессе распыления это давление ниже давления при том же потоке газа, но при выключенном разряде.

Итак, развитие процессов в импульсном реактивном разряде во времени можно характеризовать соответствующими постоянными времени [23].

### 8.5. Моделирование процессов при среднечастотном импульсном распылении

Итак, при распылении импульсами большой мощности давление реактивного газа в камере практически не меняется за время действия импульса и равно  $P$ . Тем более это справедливо для среднечастотного импульсного распыления, при котором период и амплитуда токовых импульсов гораздо меньше. Из-за этого вместо решения двух систем из трех уравнений для описания процесса достаточно решение двух систем уравнений, состоящих только из двух уравнений с двумя неизвестными  $\theta_i$  и  $\theta_s$

$$\begin{cases} \frac{d\theta_i(t)}{dt} = \frac{1}{n_o} \cdot \left\{ \sigma \cdot G \cdot P \cdot [1 - \theta_i(t)] - \frac{m \cdot \eta_o \cdot I}{e \cdot A_i \cdot [1 + \gamma_i - (\gamma_o - \gamma_i) \cdot \theta_i(t)]} \cdot \theta_i(t) \right\} \\ \frac{d\theta_s(t)}{dt} = \frac{1}{n_o} \cdot \left\{ \sigma \cdot G \cdot P \cdot (1 - \theta_s(t)) - \frac{m \cdot \eta_o \cdot I}{e \cdot A_s \cdot [1 + \gamma_s - (\gamma_o - \gamma_s) \cdot \theta_s(t)]} \times \right. \\ \left. \times \left[ m \cdot \eta_o \cdot \theta_i(t) - \frac{\eta_r}{D} \cdot \theta_s(t) + \frac{\eta_r - I \cdot \eta_o}{D} \cdot \theta_i(t) \cdot \theta_s(t) \right] \right\} \end{cases}$$

и

$$\begin{cases} \frac{d\theta_i(t)}{dt} = \frac{1}{n_o} \cdot \{ \sigma \cdot G \cdot P \cdot [1 - \theta_i(t)] \} \\ \frac{d\theta_s(t)}{dt} = \frac{1}{n_o} \cdot \{ \sigma \cdot G \cdot P \cdot (1 - \theta_s(t)) \}. \end{cases} \tag{8.31}$$

Первые уравнения в этих двух системах уравнений не содержат второй неизвестной —  $\theta_s(t)$ , следовательно, скорости процессов на поверхности мишени во время импульса не зависят от скорости процессов на подложке. Это подтверждает выводы, сделанные в разделе 2.3. Решение первых уравнений зависит от парциального давления реактивного газа, установившегося в камере, и может быть найдено независимо от решения второго уравнения. Решение второго уравнения зависит как от давления в камере, так и от решения первого уравнения. Поэтому оно может быть решено с учетом полученного решения первого уравнения.

Однако задача расчета еще более упрощается, если учесть особенности осаждения распыленных частиц на подложке при среднечастотном распылении (раздел 2.3). Как известно [24], при среднечастотном импульсном распылении потоки распыленных отдельными импульсами атомов с мишени на подложке перекрываются, и нанесение идет так же как при распылении на постоянном токе. Поэтому для пленок можно применять формулы расчета для распыления на постоянном токе. В этом случае второе уравнение можно не решать, а задавать величину желательного состава пленки —  $k_f$  (стехиометрический или любой другой). Из величины заданного состава можно по формуле вычислить необходимую степень покрытия поверхности пленки

$$\theta_f(t) = \theta_f = \frac{D}{k_f}, \quad (8.32)$$

после чего находится требуемое давление реактивного газа, и решаются только первые уравнения систем уравнений (8.31). Решив эти уравнения, мы видим, что изменения степени покрытия поверхности мишени во время отдельного импульса практически не меняются, что совпадает с результатами работы [24]. Таким образом, расчет установившегося процесса СЧ импульсного распыления можно вести по формулам, полученным для распыления на постоянном токе, то есть решать систему уравнений (8.5). Решив систему уравнений (8.5) при заданных величинах напускаемого потока реактивного газа —  $Q$  и среднем токе разряда в импульсе —  $I$ , получим значения параметров  $P$ ,  $\theta_i$ ,  $\theta_s$ , из которых далее можно вычислить остальные параметры установившегося процесса (см. раздел 8.2).

## 8.6. Моделирование неустановившихся процессов реактивного распыления

До сих пор мы рассматривали установившиеся процессы с неизменными условиями. В предыдущем разделе было показано, что СЧ импульсное распыление

эквивалентно распылению на постоянном токе. Поэтому можно не рассматривать нюансы процесса во время действия отдельного импульса, а анализировать ход процесса в обобщенном виде как процесс распыления на постоянном токе.

В данном разделе рассмотрим протекание процессов при прерывании установившегося процесса из-за изменения каких-либо условий разряда, после которых наступает новый установившийся режим разряда. В случае каких-либо резких изменений условий разряда начинается переходный процесс к новому режиму. Сначала происходят быстрые изменения, характеризующиеся малыми постоянными времени. А общая длительность процесса релаксации будет определяться самым медленным процессом с наибольшей постоянной времени. Иными словами, сначала происходят значительные изменения степеней покрытия поверхностей мишени и пленки, а далее продолжается изменение давления реактивного газа в камере. В это время происходит корректировка величин степеней покрытия поверхностей мишени и пленки (подробнее см. раздел 8.6.1). Будут оценены скорость установления нового режима и время, необходимое для этого. То есть в данном разделе будет проанализирован переход от одного режима установившегося процесса к другому.

Неустановившийся процесс реактивного распыления требует решать одну из исходных систем уравнений (8.17 или 8.18). Их решение позволяет вычислить изменения величин параметров неустановившегося разряда со временем после изменения какого-либо условия процесса. Система уравнений (8.17) относится к процессам изменения режима при включенном разряде, а система уравнений (8.18) — к процессам при выключенном разряде. Начальными условиями для указанных уравнений являются заданные значения величин  $P$ ,  $\theta_t$ ,  $\theta_s$  в начальный момент времени. Как правило, эти величины относятся к установившемуся разряду, имевшему место до изменения условий процесса.

### 8.6.1. Ход процесса при включении разряда

При включенном разряде процесс описывается системой уравнений (8.17). На рис. 8.9 показаны решение уравнений (8.17) процесса распыления циркония в смеси аргона и кислорода при параметрах процесса, указанных в табл. 8.2. Начальные условия были заданы такие:  $P = Q/S = 2$  Па,  $\theta_t = 1$ ,  $\theta_s = 1$ . То есть поверхности мишени и пленки были полностью окислены, а давление кислорода определялось только откачкой насосом. В начальный момент времени был включен разряд при токе  $I$ .

Как видим (рис. 8.9), процесс перехода к установившимся значениям степени покрытия мишени и пленки, а также давления кислорода, происходят примерно за 14 секунд. При этом изменения степеней покрытия происходит в три этапа: сначала очень быстро, но незначительно, потом медленно и затем быстрее

Таблица 8.2. Основные параметры для решения системы уравнений (8.17)

Параметр	Величина	Единица измерения	Параметр	Величина	Единица измерения
Коэффициент распыления циркония — $\eta_i$	0,63	-	Площадь мишени — $A_i$	0,008	м <sup>2</sup>
Коэффициент распыления окисла циркония — $\eta_o$	0,05	-	Площадь подложки — $A_s$	0,024	м <sup>2</sup>
Коэффициент вторичной эмиссии циркония — $\gamma_i$	0,06	-	Скорость откачки — $S$	0,1	м <sup>3</sup> /с
Коэффициент вторичной эмиссии окисла циркония — $\gamma_o$	0,32	-	Ток разряда — $I$	80	А
Предельный сверхстехиометрический состав — $D$	0,43	-	Поток кислорода — $Q$	0,2	Вт
Коэффициент прилипания молекул кислорода к цирконию — $\sigma$	1,0	-	Объем камеры — $V$	0,5	м <sup>3</sup>

(с 10-й по 14-ю секунды). Ускорение связано с тем, что к этому времени произошло значительное падение давления кислорода.

Если скорость откачки увеличить до 1,0 м<sup>3</sup>/с, то процесс достижения равновесных значений резко ускорится (рис. 8.10) и сократится до 1 с. Изменения степеней покрытия происходит, как и раньше, но в два этапа: сначала быстро за 3 мс (рис. 8.10, а) и затем медленнее (рис. 8.10, б). Вторая стадия — это стадия коррекции степеней покрытия после снижения давления кислорода, менее значительного, чем в предыдущем случае (рис. 8.10, в). Так как снижение дав-

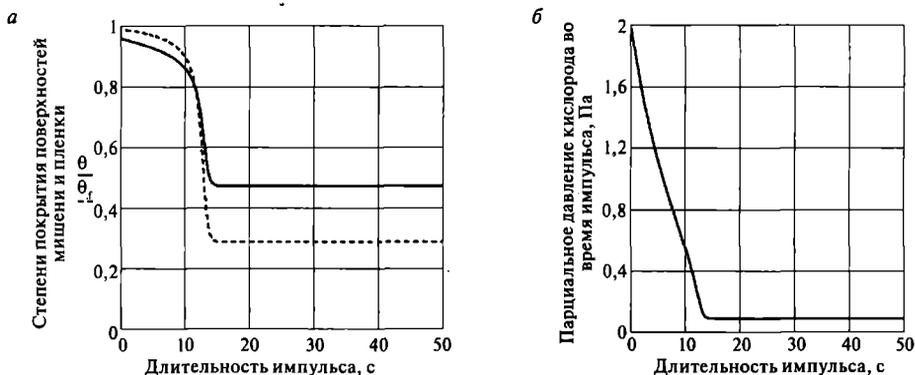
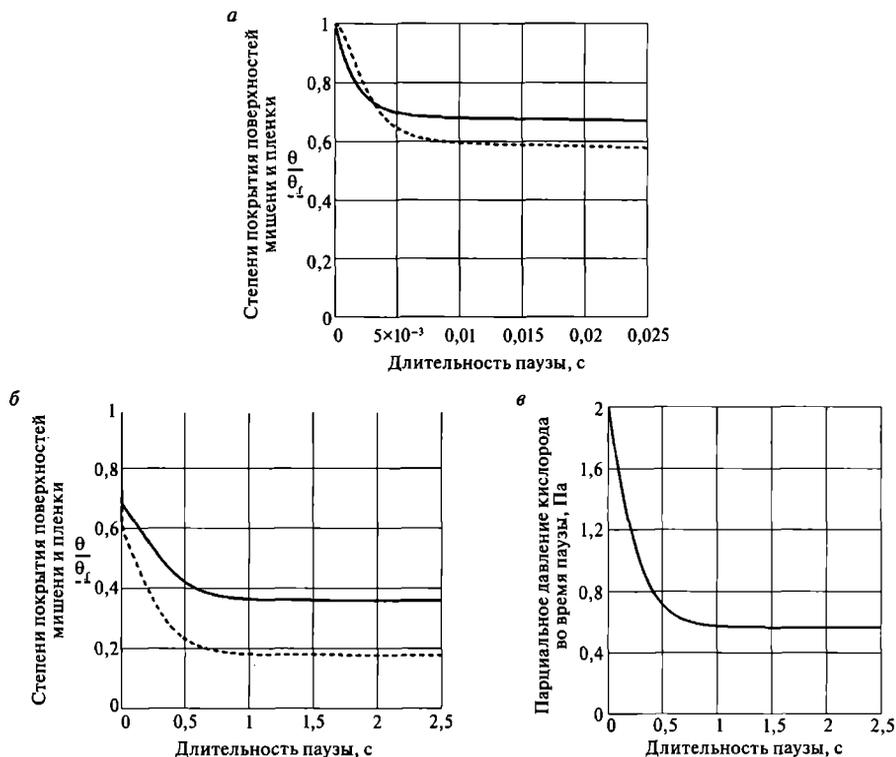


Рис. 8.9. Пример решения системы уравнений (8.17) для условий разряда, указанных в табл. 8.2



**Рис. 8.10.** Пример решения системы уравнений (8.17) для условий разряда, указанных в табл. 8.2, но при скорости откачки  $1 \text{ м}^3/\text{с}$

ления кислорода в данном случае сравнительно меньше, то и коррекция идет медленнее.

Из решения системы уравнений (8.17) можно получить все зависимости от времени для интересующих нас параметров процесса, связанных с процессами на мишени и подложке. Пример такого рассмотрения будет приведен в следующем разделе для процессов, имеющих место в паузе в работе ИП, обычно следующей после пробоя.

### 8.6.2. Ход процесса во время паузы в разряде

Существенным отличием реактивного разряда от неактивного разряда является его чувствительность к паузам в разряде [25, 26]. Действительно, временное прерывание неактивного разряда не вызывает изменения его режима после включения, в то время как прерывание реактивного разряда сопровождается ростом степеней покрытия слоем диэлектрика поверхностей мишени и пленки и ростом давления реактивного газа в камере.

Временное прерывание реактивного разряда происходит, в частности, после обнаружения источником питания пробоя, тогда ИП отключается от магнетрона.

Процесс распыления прекращается. Степени покрытия поверхностей мишени и пленки растут, стремясь к единице. Поэтому включение реактивного разряда после паузы может происходить в совсем другом режиме, чем до паузы, и возвращение параметров разряда к первоначальным величинам после включения ИП будут занимать значительное время [25], что может сопровождаться колебаниями автоматической системы стабилизации режима [26]. Это, во-первых, приводит к неконтролируемым изменениям свойств наносимой в это время пленки, и, во-вторых, может вывести процесс из заданной рабочей точки в режим полностью покрытой диэлектриком мишени. Представляет интерес оценить поведение реактивного разряда во время паузы в разряде, возникающей после пробоя. Так как во время паузы ИП не работает, то реакция на паузу должна быть одинаковой как в разряде на постоянном токе, так и в импульсном разряде.

Например, на рис. 8.11 показаны решения уравнений (8.18) во время паузы в процессе распылении циркония в смеси аргона и кислорода при параметрах, приведенных в табл. 8.2. Начальные условия были заданы такие:  $P = Q/S + f = 0,34$  Па,  $\theta_t = 0,833$ ,  $\theta_s = 0,86$ . Они соответствуют режиму получения стехиометрического окисла циркония в заданных условиях. Как видим (рис. 8.11), быстрые процессы выхода на установившиеся значения степеней покрытия заканчиваются за 0,005 с (рис. 8.11, а), а установление давления происходит гораздо медленнее, примерно за 25 секунд (рис. 8.11, б).

Если скорость откачки увеличить до  $1,0$  м<sup>3</sup>/с, то давление кислорода, при котором получается стехиометрический окисел, будет 0,135 Па. Эта величина и будет начальным условием для расчета этого процесса. В этой ситуации процесс достижения равновесного значения давления кислорода резко ускорится (рис. 8.12) и сократится до 2 с. При этом изменения степеней покрытия происходит примерно за то же время, что и при  $S = 0,1$  м<sup>3</sup>/с, даже несколько замедлится. Это происходит из-за того, что начальное давление кислорода в данном случае и его изменение существенно меньше.

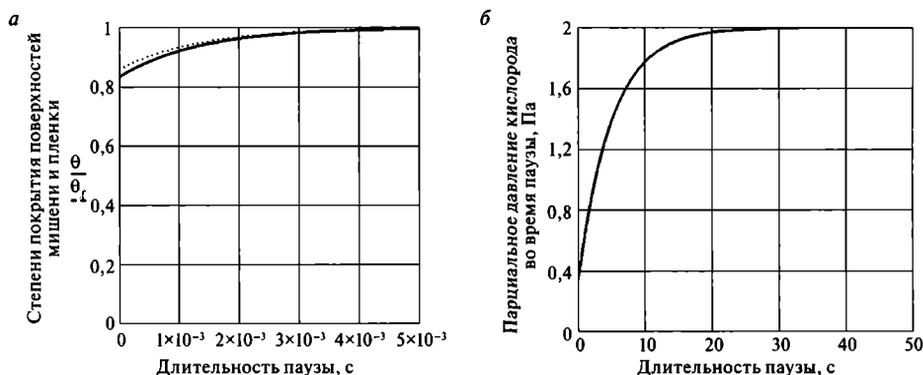


Рис. 8.11. Изменение параметров разряда во время паузы для условий разряда, указанных в табл. 8.2

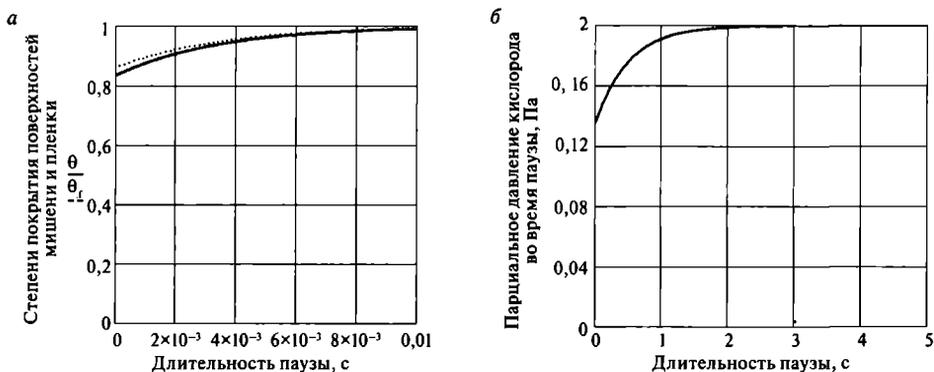


Рис. 8.12. Изменение параметров разряда во время паузы для условий разряда, указанных в табл. 8.2, но при скорости откачки  $1 \text{ м}^3/\text{с}$

Таким образом, при скорости откачки  $0,1 \text{ м}^3/\text{с}$  переход к установившемуся режиму длится 20—30 с. В промышленных установках скорости откачки достигают  $5 \text{ м}^3/\text{с}$ , поэтому в этих установках постоянные времени и время перехода к установившемуся режиму будут почти в 50 раз меньше (примерно 0,5 с). Тем не менее, это больше, чем постоянные времена изменений степеней покрытия. Действительно, из системы уравнений (8.18) мы уже получили, что постоянные времена процессов увеличения степеней покрытия поверхностей мишени и пленки можно определить по формуле (8.26). Учитывая вышеприведенные величины  $\sigma$ ,  $p_0$  и  $G$ , а также типичный диапазон рабочих давлений реактивного газа при получении стехиометрических соединений —  $0,05\text{—}0,5 \text{ Па}$ , получим, что такие постоянные времена составляют всего 1—10 мс.

Изменения параметров процесса во время паузы небольшой длительности будут определяться, как уже отмечалось, именно наиболее быстрыми процессами с наименьшими постоянными времени, то есть процессами роста степеней покрытия. Это означает, что устройства контроля процесса реактивного процесса в промышленных установках должны иметь соответствующее высокое быстродействие. Чтобы пауза в распылении не сказалось существенно на степени покрытия поверхностей мишени и пленки, необходимо делать паузу значительно меньше  $\tau_0$ , то есть существенно менее 1 мс. Такая пауза не скажется существенно на изменении степеней покрытия поверхностей мишени и пленки. И тем более давление реактивного газа не претерпит существенных изменений, так как для этого процесса постоянная времени значительно больше.

Таким образом, при длительности пауз не больше миллисекунды степень покрытия поверхности мишени практически не меняется. Чтобы она существенно увеличилась, нужна пауза в десятки миллисекунд. В этом случае последующее включение разряда происходит с мишенью, у которой степень покрытия веществом с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии существенно возросла. Из-за этого вначале возникает ток разряда, значительно

превышающий установившийся ток разряда, который может быть воспринят ИП как пробой. Это вызывает отключение ИП и ненужное продление паузы (наши эксперименты).

Наши оценки подтверждены экспериментально в работе [21]. Там исследовалось влияние длительности паузы. Экспериментально было показано, что для отсутствия изменений в свойствах наносимой пленки (состав и толщина) пауза не должна превышать 0,8 мс. В тех же условиях более длительное выключение 5 мс и, особенно 20 мс, сопровождалось уже заметным увеличением степеней покрытия окислом поверхностей мишени и пленки, увеличением парциального давления кислорода в камере и уменьшением скорости осаждения. Процесс восстановления этих параметров затем занимал несколько десятых долей секунды, то есть значительно больше времени, чем длительность паузы. Следует отметить, что пауза величиной примерно 0,8 мс вполне достаточна для того, чтобы дуговой разряд прекратился.

Практически такие же результаты моделирования были получены в работах [2, 4], где рассчитывали изменения со временем параметров процесса распыления алюминиевой мишени магнетрона в смеси аргона с кислородом во время неуправляемых переходов из одного состояния разряда в другое. Разряд поддерживался постоянным током заданной величины при регулируемом потоке кислорода в камеру. Как было показано ранее (глава 4), при таком способе управления процессом существует область неустойчивых режимов разряда, при которых мишень частично покрыта слоем химического соединения. Используя модель, авторы рассчитывали изменения скоростей очистки и окисления поверхности мишени, степени покрытия мишени, напряжения разряда и парциального давления кислорода в камере. Эти расчеты показали [4], что переход поверхности мишени из металлического состояния в полностью окисленное занимает примерно 1 с, а в обратную сторону — примерно 0,6 с.

Авторы [2] отмечают, что теоретически любой неустойчивый режим разряда из области гистерезиса может существовать, если все условия его существования строго зафиксированы. Но состояние это крайне неустойчивое, и стоит хотя бы одному из параметров отклониться от заданного значения на очень малую величину, как неустойчивый режим неудержимо дрейфует к одному из устойчивых. Направление дрейфа зависит от направления отклонения. Например [2], при строгом поддержании всех условий разряда увеличение величины степени покрытия мишени с 0,8 до 0,801 выводит разряд в состояние полностью покрытыми поверхностями мишени и пленки за 0,16 с. А давление кислорода вырастает за это время с 0,009 Па до 0,18 Па. И точно так же уменьшение величины степени покрытия мишени с 0,8 до 0,799 выводит разряд в состояние практически не окисленных поверхностей мишени и пленки примерно за 0,6 с. Давление кислорода уменьшается за это время с 0,009 Па до 0,001 Па.

Более того, положительная флуктуация величины потока реактивного газа в двенадцатом десятичном знаке выводит режим разряда в состояние с полностью окисленной мишенью. Такая же отрицательная флуктуация потока выводит режим разряда к состоянию с полностью очищенной мишенью. Изменения давления кислорода такие же, как и в предыдущем случае. Такие переходы происходят самопроизвольно и занимают, как правило, около секунды.

Напряжение разряда менялось между 255 и 450 В, отражая изменения состояния поверхности мишени. Было показано [4], что у данного разряда со стабилизированным напряжением разряда можно управлять степенью покрытия мишени, задавая величину этого напряжения.

### 8.6.3. О быстродействии устройств управления

Системы управления реактивным процессом распыления должны иметь быстродействие не меньшее, чем самые быстрые процессы в разряде. Например, даже при небольшом увеличении степени покрытия поверхности мишени снижается скорость распыления металла. Это приводит к уменьшению сигнала, например масс-спектрометрического, пропорционального потоку распыленных атомов. Чтобы его поддержать, система управления уменьшает поток реактивного газа в камеру, из-за чего мишень очищается от излишнего покрытия слоем химического соединения. Все эти процессы должны произойти за время, сопоставимое с постоянной времени изменения степени покрытия. Иначе система управления не успеет удержать процесс в рабочем режиме, и мишень может перейти в полностью окисленное состояние. Поскольку быстродействие системы управления зависит от быстродействия всех составляющих ее компонентов, то быстродействие каждого ее компонента должно быть еще большим.

Не стоит забывать, что быстродействующему датчику парциального давления должен соответствовать быстродействующий клапан, управляющий потоком реактивного газа в камеру. Устройство распределения газа в камере, тоже не должно существенно замедлять процесс смены величины потока реактивного газа [23, 27—29]. Иными словами, большое значение имеет быстродействие всего комплекса устройств управления потоком реактивного газа и его распределением в камере. В противном случае могут возникнуть колебания режима разряда между состояниями с высоким и низким давлением реактивного газа. Далее будет обсуждено быстродействие газораспределительных устройств.

В работе [23] оценивалось быстродействие одного из устройств равномерно распределения газа для протяженных магнетронов — трубки с мелкими отверстиями. Устройство в работе [23] представляло собой прямоугольное кольцо из стальной трубки длиной 1,3 м с внутренним диаметром 8 мм. К одному из концов трубки подключили регулируемый подвод реактивного газа. Это кольцо

охватывало зону распыления магнетрона. Реактивный газ выходил в камеру из этой трубки через равномерно расположенные отверстия диаметром 1 мм, просверленные на стороне трубки, обращенной к магнетрону. Внутренний диаметр трубки должен быть как можно больше, а диаметр отверстий должен быть как можно меньше, чтобы не было заметной разности давления газа на ее концах и между соседними отверстиями.

Динамику процесса подачи газа в таком устройстве можно оценить по изменению потока выходящего газа  $Q_{\text{вых}}$  после закрытия клапана. Его величина описывается формулой [23]

$$Q_{\text{вых}} = Q_0 \cdot e^{-\frac{U_1}{V_1} t}, \quad (8.33)$$

где  $Q_0$  — поток до закрытия клапана, Вт,  $V_1$  — объем трубки, в данном случае  $7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ ,  $U_1$  — пропускная способность отверстий трубки,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

Величина пропускной способности отверстий трубки не может быть подсчитана точно, так как она значительно зависит от величины потока газа из-за того, что при этом меняются режимы течения газа. Чтобы обойти эту трудность и оценить пропускную способность отверстий, авторы [23] построили специальное устройство для его измерения при реальных величинах потока реактивного газа. Результаты приведены на рис. 8.13.

До диаметра отверстий 1,5–2,0 мм пропускная способность практически линейно зависит от диаметра. При большем, чем 3 мм диаметре отверстия, его удельная пропускная способность уже не растет. Объясняется это тем, что даже при таком сравнительно небольшом потоке газа 1,6 мВт, приходящемся на одно отверстие, длина свободного пробега молекул газа составляет несколько миллиметров. При такой длине свободного пробега стенки отверстия уже не затрудняют проход через него молекул газа. Поэтому, если длина свободного пробега не превышает диаметр отверстия, удельная пропускная способность отверстия уже не зависит от его диаметра. После этого авторы смогли подсчитать постоянное времени анализируемого устройства напуска



Рис. 8.13. Измеренная величина удельной пропускной способности отверстия в трубке [23]

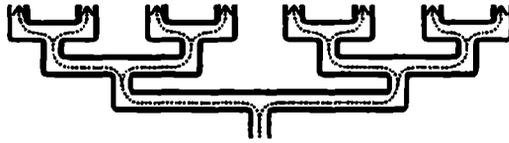


Рис. 8.14. Бинарная распределительная система [28]

$$\tau_{устр} = \frac{V_1}{U_1} = \frac{7 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-3}} = 0,07 \text{ с}, \tag{8.34}$$

здесь  $U_1$  — пропускная способность всех 26 отверстий, равная произведению их количества на пропускную способность одного отверстия диаметром 1 мм.

Полученная величина постоянной времени относится к сравнительно небольшому потоку газа, проходящему через все 26 отверстий трубки:  $1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 26 = 42 \text{ мВт}$ . Для высокопроизводительных установок характерен поток 1 Вт, то есть в 25 раз выше. При таком потоке пропускная способность отверстий уменьшится и постоянная времени возрастет до 1 с. Еще более она возрастет, если учесть объем трубопровода, включенного между газораспределительной трубкой и регулятором потока [23]. Время реакции всей системы газонапуска не должно превышать 250 мс [23]. Поэтому для достижения повышенного быстродействия необходимо регулятор потока располагать как можно ближе к газораспределительной трубке.

Полученная величина постоянной времени могла быть, казалось бы, уменьшена увеличением диаметра отверстий в трубке. Однако это привело бы к резкому нарушению равномерности распределения потоков газа через отверстия вдоль трубки, так как здесь уже существенно бы влияла пропускная способ-

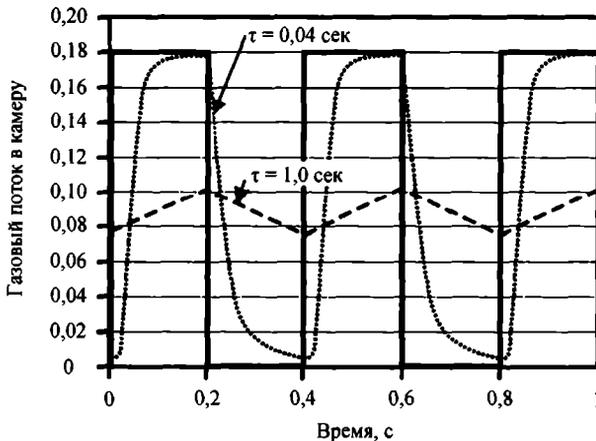


Рис. 8.15. Реакция газового потока через трубу с отверстиями (пунктирная линия) и бинарную систему (точечная линия) на импульсную подачу газа (сплошная линия) [28]

ность самой трубки. Поэтому, если требуется более быстродействующее устройство, то применяют более совершенные конструкции.

В работе [28] сравнивали устройства равномерного распределения газа для протяженных магнетронов. Рассматривались два типа устройств: трубка с равномерно распределенными вдоль нее мелкими отверстиями и так называемая бинарная распределительная система, в которой газ распределяется по последовательно раздваивающимся симметричным каналам (рис. 8.14).

Оба правильно сконструированные устройства обеспечивают равномерную подачу реактивного газа вдоль протяженного магнетрона. Однако труба с мелкими отверстиями имеет низкое быстродействие, ее постоянная времени в данной работе достигала 0,8—1,5 с. Нужное для реактивного процесса быстродействие обеспечивает только бинарная система, ее постоянная времени не превышает 40 мс (рис. 8.15). Преимущества бинарной системы состоит в том, что ее объем без ухудшения равномерности распределения газа может быть значительно меньше, чем у трубки, и поэтому ее постоянная времени тоже значительно меньше. В то же время постоянная времени рейки примерно пропорциональна квадрату длины каналов. Чем они короче, тем больше быстродействие рейки.

## 8.7. Экспериментальные исследования процессов релаксации в реактивном разряде после каких-либо резких изменений условий разряда

### 8.7.1. Самопроизвольные переходы реактивного разряда из одного состояния в другое

Самопроизвольные переходы реактивного разряда из одного предельного состояния в другое, происходящих в определенных условиях, описаны в главе 4. Но там не была рассмотрена скорость этих переходов. Сам по себе это очень важный параметр, так как он определяет требования к быстродействию устройств контроля и стабилизации реактивного разряда: характеризующие их постоянные времени должны быть меньше постоянных времени контролируемых процессов в разряде. В предыдущих разделах мы оценили величины постоянных времени процессов в разряде. В этом разделе мы попробуем сопоставить полученные результаты с экспериментальными оценками этих величин в других работах.

В работе [30] экспериментально исследовали изменения со временем параметров процесса распыления титановой мишени магнетрона в смеси аргона с кислородом во время неуправляемого перехода поверхности мишени из металлического состояния в полностью окисленное. В ней поверхность титановой

мишени сначала очищалась распылением в аргоне, после чего разряд выключался. Затем включали напуск в камеру кислорода, поток которого (13 мВт) был ранее определен как достаточный для перехода в разряде поверхности мишени из металлического состояния в полностью окисленное. Без разряда давление кислорода в камере устанавливалось 0,68 Па, что соответствовало скорости откачки камеры по кислороду 0,198 м<sup>3</sup>/с. Затем включали разряд и отслеживали каждые 2 с величины следующих параметров: массовой скорости осаждения пленки на подложке, интенсивности оптической эмиссии атомов титана и парциального давления кислорода в камере.

Было отмечено, что после включения разряда в течение первых двух секунд происходили резкие изменения параметров разряда. Парциальное давление кислорода падало до 0,21 Па, а в дальнейшем оно медленно (примерно 100 с) росло до первоначальной величины. Через 2 с интенсивность оптической эмиссии атомов титана оказывалась в пять раз меньше, чем при распылении в одном аргоне и далее продолжала снижаться. Скорость осаждения пленки через 2 с составляла 60% скорости осаждения в аргоне. Затем она росла и достигала максимума через 8 с, после чего монотонно снижалась.

Авторы [30] объясняют полученные ими результаты тем, что вначале скорости распыления мишени и осаждения пленки велики, так как степень покрытия мишени окислом еще мала. В это время растущая пленка эффективно поглощает кислород. Из-за этого парциальное давление кислорода резко падает до минимальной величины. Затем, по мере окисления поверхности мишени, падает скорость ее распыления, что отражается в снижении интенсивности оптической эмиссии титана, увеличении парциального давления кислорода и росте напряжения разряда. Наиболее существенные изменения состояния поверхности мишени, по мнению авторов, происходят между 10 и 50 с. Окончательно все заметные изменения параметров разряда прекращались через 600 с после включения разряда, когда толщина слоя окисла на мишени достигала равновесной величины примерно 100 нм.

Мы можем заключить по результатам авторов [30], что падение давления кислорода происходит менее чем за 2 с. Этого можно было ожидать, так как наиболее медленный процесс изменения давления характеризуется постоянной времени используемой камеры с объемом  $V = 0,15 \text{ м}^3$  равной

$$\tau_v = \frac{V}{S} = \frac{0,15}{0,198} = 0,76 \text{ с.} \quad (8.35)$$

Гораздо быстрее происходили процессы покрытия мишени монослоем окисла. Постоянная времени этого процесса по нашему расчету примерно равна 2,2 мс. Поэтому, как мы думаем, все процессы по образованию одного слоя

окисла на мишени прошли в самом начале первого двухсекундного интервала. Далее при включенном разряде уже покрытая одним слоем окисла мишень продолжала покрываться окислом, но уже значительно медленнее (на один-два порядка), что существенно затягивало установление равновесного состояния. Как мы считаем, это было связано с образованием толстого (намного более одного атомного слоя) окисла на поверхности мишени, по данным авторов [30] — 100 нм. Его образование происходит за счет возврата малой доли атомов титана из-за их столкновений с атомами аргона на поверхность мишени и окисления их там (см. главу 1). Естественно, что вероятность попадания атомов кислорода к этим атомам титана мала по величине, тогда по формуле (8.34) постоянная времени очень велика. Поэтому поглощение кислорода незначительно, и его давление в камере медленно нарастает.

Скорости и длительность процессов окисления и очистки поверхности мишени зависят от равновесной толщины окисла на этой поверхности. Формулы (8.26—8.28) описывают постоянные времена этих процессов в предположении, что окисел представляет собой монослой. Если число слоев молекул больше единицы, то эти постоянные времена будут во много раз больше. То есть можно сказать, что процесс реактивного распыления демонстрирует эффект памяти [3]. Например, окисел, состоящий из 10 слоев молекул, достигает равновесного состояния не за миллисекунды, а за 5—10 с, а окисел, состоящий из 25 слоев молекул, достигает равновесного состояния за 40—50 с [3].

Аналогичные, но более простые зависимости наблюдали в работе [31], где титановую мишень, которую предварительно распыляли в смеси аргона и кислорода, очищали затем от образовавшегося на ней слоя окисла распылением в среде одного аргона при стабилизированном токе разряда. Диаметр мишени 50 мм, ток 0,4 А, при потоке аргона 80 мВт давление в камере было 2 Па, то есть скорость откачки 0,04 м<sup>3</sup>/с. Во время очистки, которая занимала около двух минут, напряжение разряда снижалось, а скорость распыления увеличивалась до величин, которые имели место до напуска кислорода, то есть соответствовали скоростям распыления чистой поверхности мишени. По-видимому, столь длительная очистка потребовалась для удаления окисла, состоящего из многих монослоев, как это было измерено в работе [30].

Динамика процесса распыления алюминиевой мишени в смеси аргона и кислорода исследовалась в работе [3, 32]. В работе [32] экспериментально были получены длительности переходов поверхности мишени из металлического в окисленное состояние и обратные переходы. Первый переход занимал более 400 с, а обратный — примерно 120 с. А в работе [3] соответственно 40 с и 18 с. Такую большую длительность переходов авторы [3, 32] объясняют так же, как и в работе [30] многослойностью окисла на поверхности мишени. Его толщина была около 6 нм. Авторы [3] учли этот фактор в своей модели реактивного рас-

пыления, и результаты расчета по ней оказались близки к наблюдаемым экспериментально. Дополнительным фактором, удлиняющим переход, является неравномерность распределения окисла на поверхности мишени. Его толщина значительно выше на периферии зоны эрозии, так как там скорость его удаления минимальна. Поэтому окончательная очистка мишени занимает больше времени, чем рассчитано по модели.

Количество монослоев, поглощенных поверхностью мишени при реактивном магнетронном распылении, исследовали в недавней работе [33]. Там была предложена модель реактивного магнетронного распыления, включающая кроме рассмотрения газового баланса еще и образование двух областей поглощения реактивного газа: хемосорбция на поверхности и объем под поверхностью мишени. В работах [33, 34] было определено, что около десяти монослоев реактивного газа входят под поверхность мишени при реактивном магнетронном распылении. Глубина проникновения атомов азота в мишень титана составляла 2,7 нм [34]. При этом действуют следующие механизмы: прямая имплантация ионов реактивного газа и ударная имплантация адсорбированных атомов реактивного газа бомбардирующими ионами инертного газа.

Действие этих механизмов рассмотрено в работе [34]. Результирующая концентрация реактивного газа, поглощенного мишенью, есть результат баланса поглощения газа и его распыления. Ударная имплантация и распыление главным образом связаны с действием ионов инертного газа, так как добавка азота относительно невелика, и сечение ионизации аргона больше, чем азота. Плотность тока всех ионов и соответственно скорость распыления пропорциональны радиальному распределению плотности тока по мишени, в то время как поток молекул азота равномерно распределен по поверхности мишени. Тогда, если адсорбция и ударная имплантация играют значительную роль, то баланс процессов поглощение-распыление сдвигается к распылению в середине зоны эрозии по сравнению с ее периферией, что приводит к уменьшению поглощения азота, что подтверждается экспериментально [34].

Авторы [34] сделали вывод, что при небольших парциальных давлениях азота (менее 0,07 Па) комбинация хемосорбции и ударной имплантации доминирует над ионной имплантацией. Это согласуется с тем, что поток молекул азота выше потока ионов азота и количества атомов азота, перешедших из хемосорбированного состояния на поверхности в объем мишени благодаря ударной имплантации. При увеличении парциального давления азота относительная доля ионной имплантации увеличивается. Это связано с тем, что поверхность становится покрытой слоем соединения, что, в свою очередь, ограничивает хемосорбцию азота поверхностью и соответственно ограничивает поток атомов азота внутрь мишени, вызванный ударной имплантацией. Интенсивная ионная бомбардировка в зоне эрозии не только увеличивает относительную долю

в ионной имплантации ионов реактивного газа, но также усиливает эффективный переход хемосорбированного азота в объем с помощью ударной имплантации, так что высокая скорость хемосорбции сохраняется.

### 8.7.2. Переходы реактивного разряда из одного состояния в другое под действием систем управления

Моделирование процесса реактивного распыления, управляемого по парциальному давлению кислорода, было проведено группой авторов работе [5]. В отличие от работы [30] авторов интересовал процесс управляемого перехода из состояния полностью окисленных мишеней титана или ниобия в заданное состояние частично покрытой мишени, то есть состояние, соответствующее области неустойчивых состояний (режимов) разряда. Стабилизация этого режима осуществлялась контролем парциального давления кислорода в разряде. Самопроизвольным такой переход быть не может, поэтому этот переход осуществляли под управлением систем измерения и стабилизации. Управляющие системы сначала снижали поток кислорода, чтобы началось удаление излишнего окисла с поверхности мишени, а затем регулировали поток так, чтобы парциальное давление кислорода установилось на заданном уровне. Переход мог происходить плавно или с несколькими колебаниями вокруг заданного режима и занимал примерно 30 секунд. Авторы установили, что для надежного контроля процесса реактивного распыления ниобия достаточна система пропорционально-интегрального (ПИ) контроля, а для распыления титана — система пропорционально-интегрально-дифференциального (ПИД) контроля. В обоих случаях постоянная времени системы контроля должна быть менее 600 мс.

## 8.8. Особенности моделирования процесса реактивного нанесения нитридов кремния и алюминия

Выше была описана модель реактивного магнетронного нанесения, основанная на модели Берга и др. [6—9]. По нашему мнению, ей присущ существенный недостаток: она охватывает не все реактивные процессы, а только такие, в которых реактивный газ взаимодействует с металлом без какой-либо дополнительной активации, например, ионизацией.

Характер взаимодействия различных металлов и газов хорошо изучен, в частности, разработчиками геттерных насосов. В работе [35] приведена табл. 8.3, классифицирующая пары металл—газ по интенсивности их взаимодействия. Из таблицы видно, что с кислородом все металлы интенсивно взаимодействуют

Таблица 8.3. Классификация различных пар металл — газ по интенсивности их взаимодействия [35]

Металлы	Газы	
	кислород	азот
Ti, Zr, V, Nb, Ta, W, Mo	3	3
Cr, Fe, Co	3	2
Al, Si, Cu, Pt, Zn, In, Ge, Sn	3	0

без дополнительной ионизации, а с азотом — только часть металлов. Остальные металлы (третья строка табл. 1) взаимодействуют только с активированным (ионизированным) азотом. Среди них алюминий и кремний, используемые в таких важных для практики случаях, как получение пленок их нитридов. Этот вывод о необходимости ионизации азота был подтвержден в работах [36—39], где нитриды алюминия или кремния получали реакцией растущей пленки металла с падающим на нее пучком частиц азота, и в работах [40, 41], где пленки нитридов получали реактивным ионным распылением. Во всех случаях нитрид получался только тогда, когда азот был ионизирован. Когда же это был поток нейтральных молекул азота, нитрид не образовывался. Это значит, что при построении модели должно учитываться действие ионов реактивного газа, а не его молекул.

Однако, как мы уже говорили, в известной модели в основе расчета лежит учет удельного потока атомов реактивного газа в виде нейтральных молекул к мишени и подложке. Он пропорционален парциальному давлению реактивного газа в камере  $P$  и определяется выражением  $n_g = G \cdot P$ , где  $G$  — коэффициент пропорциональности (8.2). Это неверно в случае синтеза нитридов кремния или алюминия, при котором взаимодействие осуществляется только с ионизированными частицами азота. Именно для этого случая нами разработана новая модель, пригодная для таких пар металл-газ, в которых для реакции между ними необходима ионизация молекул газа. Главное отличие новой модели в том, что при образовании химического соединения учитывается поток только ионизированных частиц реактивного газа к мишени и подложке. Плотность такого потока

$$n_g = \frac{2 \cdot i}{e} \cdot \frac{P}{P + P_{Ar}} \text{ [м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}\text{]}, \quad (8.36)$$

здесь  $i$  — плотность ионного тока,  $A/m^2$ ,  $e$  — заряд электрона, Кул,  $P_{Ar}$  — парциальное давление аргона, Па.

Здесь принято, что доля плотности потока ионов азота в полном ионном потоке пропорциональна доли его частиц в плазме. Поэтому последний множитель — это доля ионов реактивного газа в совокупном ионном токе. Двойка в формуле (8.36) учитывает двухатомность молекулы азота.

Учет плотности потока ионизированных частиц реактивного газа — это новый элемент предлагаемой модели. Разработанная нами новая модель, так же, как и известная, представляет собой совокупность тех же уравнений, описывающих отдельные реакции и явления, имеющие место в реактивном процессе. Решение новой совокупности уравнений, так же, как и старой, дает любые интересующие нас зависимости параметров процесса друг от друга. Отличие заключается в замене  $G \cdot P$  на  $\frac{2 \cdot i}{e} \cdot \frac{P}{P + P_{Ar}}$ . Тогда система уравнений, аналогичная системе (8.5), будет иметь вид

$$\left\{ \begin{aligned} Q &= S \cdot P + \sigma \cdot g \cdot A_t \cdot \frac{2 \cdot i}{e} \cdot \frac{P}{P + P_{Ar}} \cdot (1 - \theta_t) + \sigma \cdot g \cdot A_s \cdot \frac{2 \cdot i}{e} \cdot \frac{P}{P + P_{Ar}} \cdot (1 - \theta_s) \\ \frac{m \cdot \eta_o \cdot I}{e \cdot A_t \cdot [1 + \gamma_t - (\gamma_o - \gamma_t) \cdot \theta_t]} \cdot \theta_t &= \sigma \cdot \frac{2 \cdot i}{e} \cdot \frac{P}{P + P_{Ar}} \cdot (1 - \theta_t) \\ \frac{m \cdot \eta_o \cdot I}{e \cdot A_s \cdot [1 + \gamma_t - (\gamma_o - \gamma_t) \cdot \theta_t]} \cdot \left[ m \cdot \eta_o \cdot \theta_t - \frac{\eta_t}{D} \cdot \theta_s + \frac{\eta_t - I \cdot \eta_o}{D} \cdot \theta_t \cdot \theta_s \right] &= \\ &= \sigma \cdot \frac{2 \cdot i}{e} \cdot \frac{P}{P + P_{Ar}} \cdot (1 - \theta_s). \end{aligned} \right. \quad (8.37)$$

## 8.9. Примеры применения моделей реактивного распыления

### 8.9.1. Пример применения уточненной расчетной модели для процесса реактивного распыления алюминия в смеси аргона и азота

Рассмотрим пример применения уточненной расчетной модели для процесса реактивного распыления алюминия в сравнении с расчетом, выполненным по известной модели. Параметры процесса, принятые в расчете, показаны в табл. 8.4.

Для стехиометрического нитрида алюминия  $l = 1$ ,  $m = 1$  и  $k_t = 1$ , а для сверхстехиометрического нитрида алюминия известно минимальное значение  $k_p$ , равное  $D = 0,85$ .

На рис. 8.16 проиллюстрированы некоторые основные зависимости, полученные при различных способах проведения процесса получения пленки нитрида алюминия:

- при постоянном потоке реактивного газа в камеру,
- при постоянном напряжении разряда,

- в) при постоянном токе разряда,  
 г) при условии получения стехиометрического состава пленки.

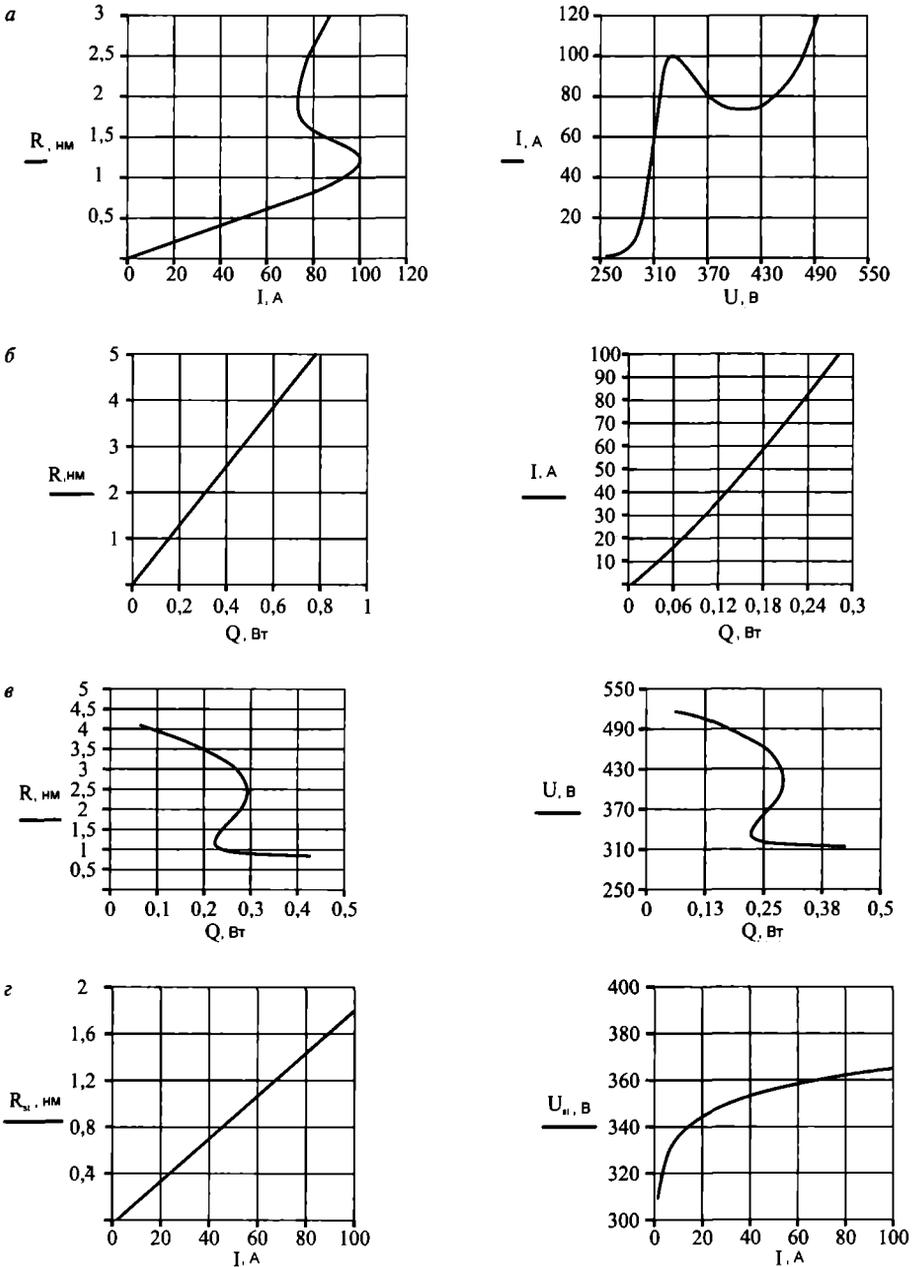
На первом графике 8.16, *а* показана зависимость скорости роста пленки от тока разряда. Эта зависимость неоднозначная. Она показывает, что возможны гистерезисные переходы при токах 72 и 100 А. Такая зависимость без гистерезиса может быть получена только при использовании одного из известных способов контроля парциального давления, например, по напряжению разряда. Действительно на втором графике 8.16, *а* мы видим известную N-образную вольт-амперную характеристику (ВАХ) такого разряда [42]. Как известно, для такого разряда необходимо использовать источники питания со стабилизированным напряжением [42]. Это проиллюстрировано на второй паре графиков 8.16, *б*. Здесь основные параметры процесса монотонно зависят друг от друга, и никаких гистерезисных петель не возникает, то есть процесс устойчив и легко управляем.

Третья пара графиков 8.16, *в* иллюстрирует противоположную ситуацию, когда выбран неподходящий для данного процесса источник питания, а именно, источник стабилизированного тока. Хорошо видно, что зависимости неоднозначные, и процесс неустойчив.

И, наконец, четвертая пара графиков 8.16, *г* представляет совокупность режимов, обеспечивающих осаждение стехиометрических пленок нитрида алюминия. При соблюдении этого условия скорость нанесения пленки прямо пропорциональна току разряда, и напряжение разряда плавно растет с ростом тока.

Таблица 8.4. Основные параметры для решения системы уравнений (8.37)

Параметр	Величина	Единица измерения	Параметр	Величина	Единица измерения
Коэффициент распыления алюминия — $\eta_t$	1,0	-	Площадь мишени — $A_t$	0,008 0,2	м <sup>2</sup>
Коэффициент распыления нитрида алюминия — $\eta_o$	0,065	-	Площадь подложки — $A_s$	0,024 0,9	м <sup>2</sup>
Коэффициент вторичной эмиссии алюминия — $\gamma_t$	0,06	-	Скорость откачки — $S$	1,0 5,0	м <sup>3</sup> /с
Коэффициент вторичной эмиссии нитрида алюминия — $\gamma_o$	0,4	-	Ток разряда — $I$	90	А
Предельный сверхстехиометрический состав — $D$	0,85	-	Поток кислорода — $Q$	0,236	Вт
Коэффициент прилипания ионов азота к алюминию — $\sigma$	1,0	-	Давление аргона в камере — $P_{Ar}$	0,02	Па



**Рис. 8.16.** Рассчитанные зависимости параметров разряда при различных условиях проведения процесса: *a* — при постоянном потоке реактивного газа (0,236 Вт) в камеру; *б* — при постоянном напряжении разряда 340 В; *в* — при постоянном токе разряда 90 А; *г* — при условии получения стехиометрического состава пленки  $k_f = 1$

Таблица 8.5. Сравнение результатов эксперимента с результатами расчетов по двум моделям

	Ток разряда, А	Давление в разряде, мм рт. ст.	Скорость поглощения азота, м <sup>3</sup> /с
Новая модель	2·45	0,4	78
Известная модель	2·40	0,94	28
Эксперимент	2·45	0,35	82,4

Таким образом, приведенные графики описывают различные способы проведения реактивного процесса, подтверждение которым мы наблюдали в своих экспериментах. Причем особенно часто проверялись зависимости, получаемые при стабилизированном напряжении разряда. В этом же режиме мы провели сравнение экспериментальных данных с расчетными данными, полученными при использовании двух моделей: известной и уточненной. Результаты сравнения двух моделей с экспериментом приведены в табл. 8.5. В расчетах и в эксперименте нами использовался следующий режим: сдвоенные магнетроны с алюминиевыми мишенями с общей площадью зоны эрозии 0,2 м<sup>2</sup>, напряжение разряда 365 В, поток азота в камеру 0,236 Вт, скорость откачки камеры 5 м<sup>3</sup>/с.

Сравнение параметров разряда по табл. 8.5 позволяет сделать выбор более правильной модели. Это, естественно, оказалась предлагаемая уточненная модель. Она ближе к эксперименту по величине парциального давления азота в разряде и скорости поглощения азота растущей пленкой. Это говорит о том, что в основу уточненной модели положен механизм, более близкий к реальности. Аналогичные сравнения были проведены по работам других авторов [12, 43], посвященным получению нитрида алюминия реактивным магнетронным распылением на постоянном токе. И здесь предлагаемая модель дает результаты значительно лучше совпадающие с экспериментом.

### 8.9.2. Пример применения уточненной расчетной модели для процесса реактивного распыления кремния. Сравнение двух процессов реактивного распыления кремния в смеси аргона и одного из реактивных газов: кислорода или азота

Примеры применения уточненной расчетной модели для процесса реактивного распыления кремния в смеси аргона и азота приведены в сравнении с процессом получения пленок окисла кремния. Сравнение двух процессов реактивного распыления кремния будет проведено как по расчетным методикам по описанным выше моделям, так и по полученным экспериментальным результатам. Для расчета характеристик процесса получения пленок окисла кремния была использована известная модель реактивного распыления, описанная в разделе 8.2, а для расчета процесса получения пленок нитрида — предложенная нами уточненная модель.

Для экспериментального сравнения указанных процессов была использована описанная в главе 9 универсальная установка «Каролина Д-10». Мишень протяженного магнетрона из шести пластин монокристаллического кремния марки КЭФ 0,1 была прижата к водоохлаждаемому основанию из нержавеющей стали. Подложки из кремния устанавливались на кассетах, объединенных в барабан диаметром 500 мм и высотой 450 мм. Общая загрузка составляла 36 подложек. Нанесение велось на внутреннюю поверхность барабана, вращающегося со скоростью 20 оборотов в минуту. Перед нанесением слоев подложки нагревались до температуры 250 °С. Подача газов (аргон, азот и кислород) в камеру осуществлялась регуляторами расхода газов с помощью блока управления подачей газов типа РРГ-9-2,5.

Расчет по модели и эксперименты вели при стабилизированных напряжениях разряда, так как оба эти разряда имеют N-образные ВАХ. Принятые исходные данные для расчетов приведены в табл. 8.6. Параметры оборудования соответствуют параметрам установки «Каролина Д-10», на которой проводили

Таблица 8.6. Основные параметры для решения систем уравнений (8.5) и (8.37)

Параметр	Величина	Единица измерения	Параметр	Величина	Единица измерения
Коэффициент распыления кремния — $\eta_i$	0,5	-	Напряжение разряда при получении пленок нитрида кремния	510	В
Коэффициент распыления нитрида кремния — $\eta_{oN}$	0,08	-	Напряжение разряда при получении пленок окисла кремния	500	В
Коэффициент распыления окисла кремния — $\eta_{oO}$	0,15	-	Коэффициент прилипания молекул кислорода и ионов азота к кремнию — $\sigma$	1,0	-
Коэффициент вторичной эмиссии кремния — $\gamma_i$	0,07	-	Площадь мишени — $A_i$	0,02	м <sup>2</sup>
Коэффициент вторичной эмиссии нитрида кремния — $\gamma_{oN}$	0,7	-	Площадь подложки — $A_s$	0,8	м <sup>2</sup>
Коэффициент вторичной эмиссии окисла кремния — $\gamma_{oO}$	0,7	-	Скорость откачки — $S$	0,9	м <sup>3</sup> /с
Предельный сверхстехиометрический состав нитрида — $D_N$	0,65	-	Давление аргона в камере — $P_{Ar}$	0,09	Па
Предельный сверхстехиометрический состав окисла — $D_O$	0,49	-			

эксперименты. Для стехиометрического нитрида кремния  $l = 3$ ,  $m = 4$  и  $k_{\text{гн}} = 0,75$ . В то же время известен сверхстехиометрический нитрид кремния, для которого минимальное значение  $k_{\text{гн}}$  равно  $D_{\text{N}} = 0,65$  [44].

Рассчитанные изменения скорости поглощения реактивного газа растущей пленкой при стабилизированном напряжении разряда —  $f_{\text{U}}$  показаны на рис. 8.17 и 8.18. Зависимости сильно отличаются друг от друга. Во время получения нитрида при росте тока  $f_{\text{U}}$  сначала растет, проходит через максимум и снижается. Но даже в максимуме не превышает  $0,8 \text{ м}^3/\text{с}$ . В тех же условиях во время получения оксида  $f_{\text{U}}$  меняется от  $5 \text{ м}^3/\text{с}$  при получении стехиометрического соединения до более чем  $50 \text{ м}^3/\text{с}$  при малых потоках кислорода. Это подтверждает данное выше объяснение различия в форме ВАХ обоих разрядов (раздел 8.3).

Остальные свойства разряда в обоих реактивных газах похожи друг на друга. На рис. 8.19 и 8.20 изображены зависимости тока разряда от потока реактивного газа в вакуумную камеру. Зависимости для обоих газов практически линейные, то есть ток разряда сам по себе может служить мерой потока реактивного газа.

Скорости роста пленок нитрида и оксида приведены соответственно на рис. 8.21 и 8.22. Зависимости скоростей роста от тока разряда монотонные, почти линейные. Никаких спонтанных переходов между различными состояниями разряда не наблюдается, все режимы стабильны, что подтверждает правильность выбора ИП.

Состав пленок, выраженный как отношение числа атомов кремния в пленке к числу атомов газа в ней, зависит от тока разряда (рис. 8.23 и 8.24). Зависимости, как и в предыдущих случаях, монотонные. Чем больше поток реактивного газа,

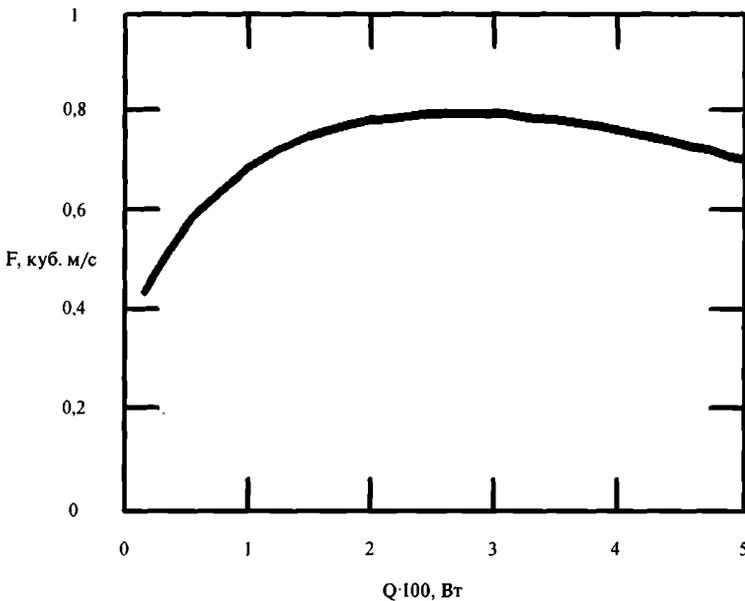


Рис. 8.17. Скорость поглощения азота растущей пленкой

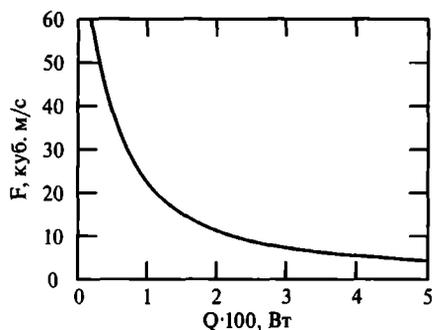


Рис. 8.18. Скорость поглощения кислорода растущей пленкой

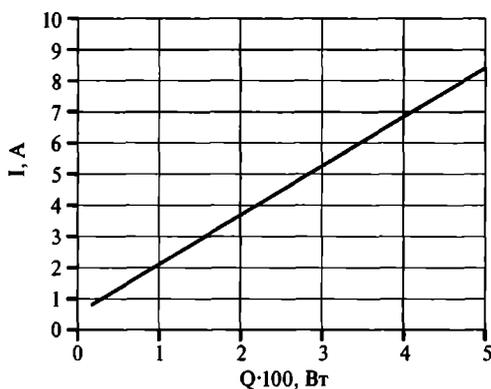


Рис. 8.19. Зависимость тока разряда от потока азота в камеру при постоянном напряжении разряда 500 В

тем больше ток разряда и ближе состав пленки к стехиометрическому. Из этих графиков можем определить режимы, необходимые для получения стехиометрических пленок нитрида кремния и его оксида. Итоги подведены в табл. 8.7, где приведены расчетные режимы получения стехиометрических пленок нитрида и оксида кремния.

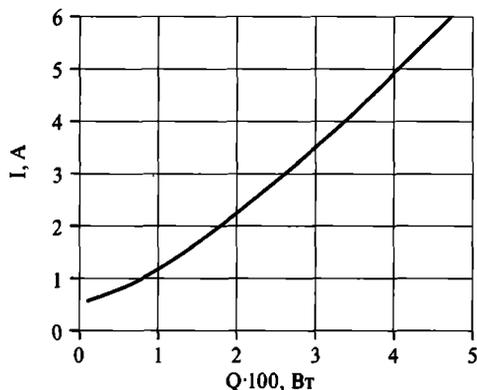


Рис. 8.20. Зависимость тока разряда от потока кислорода в камеру при постоянном напряжении разряда

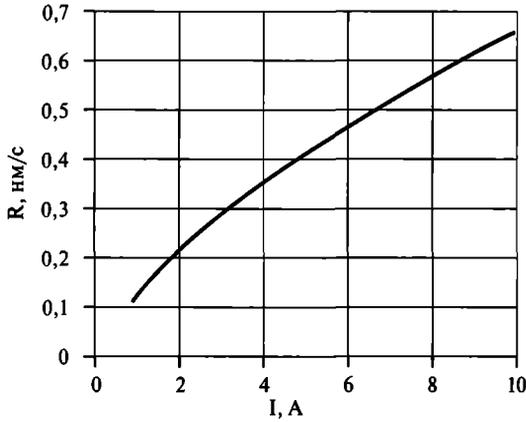


Рис. 8.21. Зависимость скорости роста пленки нитрида от тока разряда

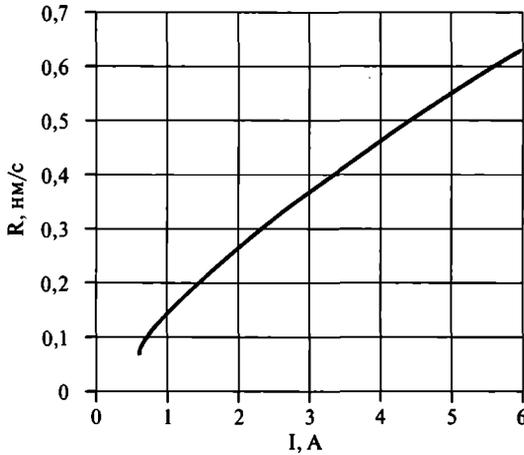


Рис. 8.22. Зависимость скорости роста пленки оксида кремния от тока разряда

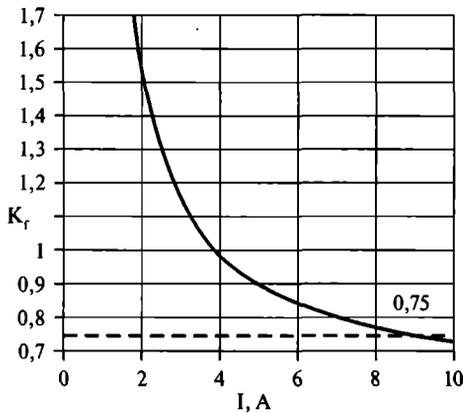


Рис. 8.23. Зависимость состава пленки нитрида кремния от тока разряда. Пунктиром отмечен стехиометрический состав

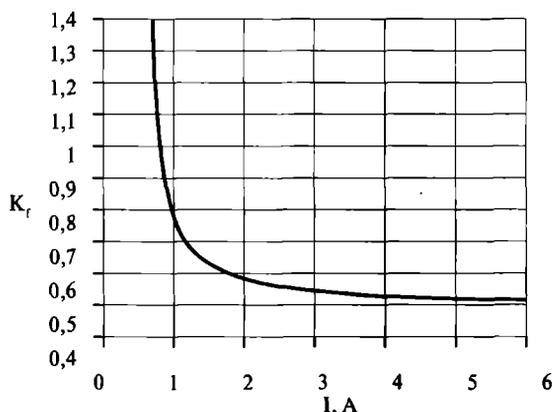


Рис. 8.24. Зависимость состава пленки оксида кремния от тока разряда

Для проверки рабочих режимов табл. 8.7 были проведены процессы нанесения слоев нитрида и оксида кремния при различных режимах, близких к расчетным. Из них были выбраны оптимальные режимы, при которых полученные слои были прозрачны и бесцветны. Состав таких пленок близок к стехиометрическому. Эти режимы приведены в табл. 8.8.

Близость полученных экспериментальных данных (табл.8.8) к расчетным (табл. 8.7) подтверждает правильность используемых моделей и представлений, использованных при их разработке, а также полезность моделей для предсказаний режимов нанесения пленок заданного состава и оптимизации режимов с учетом имеющегося оборудования.

Таким образом, предложенная уточненная модель имеет другую область применения, не охватываемую известной существующей моделью, в частности,

Таблица 8.7. Результаты расчетов оптимальных режимов по модели реактивного распыления

Соединение	Напряжение разряда, В	Ток разряда в смеси газов, А	Поток реактивного газа, Вт	Скорость нанесения, мкм/ч
Нитрид	510	6	0,03	1,2
Оксид	500	5,5	0,04	1,44

Таблица 8.8. Экспериментальные режимы нанесения пленок стехиометрического состава

Соединение	Напряжение разряда, В	Ток разряда в смеси газов, А	Поток реактивного газа, Вт	Скорость нанесения, мкм/ч
Нитрид кремния	500	6	0,025	1,26
Оксид кремния	520	5	0,037	1,35

она работает при моделировании таких важных для практики процессов, как получение пленок нитридов кремния или алюминия. Она позволяет для этих процессов гораздо лучше рассчитывать характеристики процесса и проводить его оптимизацию, не прибегая к многочисленным экспериментам.

## Литература

- [1]. Bartzsch H. and Frach P. Modeling the stability of reactive sputtering processes. — *Surface and Coatings Technology*, 142—144 (2001), 192—200.
- [2]. Zhu S., Wang F. and Wu W. Abnormal steady states in reactive sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1999, v. 17, №1, p. 70—76.
- [3]. Jonsson L. B., Nyberg T. and Berg S. Dynamic simulations of pulsed reactive sputtering processes. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18 (2) 2000, p. 503—506.
- [4]. Zhu S., Wang F. and Wu W. Simulations of reactive sputtering with constant voltage power supply. — *J. Appl. Phys.*, 84 (1998), 6399—6408.
- [5]. Malkomes N. and Vergohl M. Dynamic simulation of process control of the reactive sputter process and experimental results. — *J. Appl. Phys.*, 89 (1) (2001), 732—739.
- [6]. Berg S. and all. Computer modeling as a tool to predict deposition rate and film composition in reactive sputtering process.— *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16 (1998), 1277—1285.
- [7]. Berg S. and Nyberg T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. — *Thin Solid Films*, 2005, v. 476, p. 215—230.
- [8]. Berg S. and all., Modeling of reactive sputtering of compound materials. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1987, v. 5, №2, p. 202—207.
- [9]. Berg S. and all., Process modeling of reactive sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1989, v. 7, №3, p. 1225—1229.
- [10]. Carlsson P. and all., Reactive sputtering using two reactive gases, experiments and computer modeling. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1993, v. 11, №4, p. 1534—1539.
- [11]. Koss V. A., Ioffe I. V. and Belkind A. Computational model of reactive sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1993, v. 11, №3, p. 701—703.
- [12]. Ofner H. and all. A reactive sputtering model applied to AlN. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1991, v. 9, №5, p. 2795—2796.
- [13]. Hofmann S. Target and substrate surface reaction kinetics in magnetron sputtering of nitride coatings. — *Thin Solid Films*, 191 (1990), 335—348.
- [14]. Jain P. and all. Effects of substrate temperature on properties of pulsed dc reactively sputtered tantalum oxide films. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 23 (3) 2005, p. 512—519.
- [15]. Steenbeck K., Steinbeiß E. and Ufert K. — D. The problem of reactive sputtering and cosputtering of elemental targets. — *Thin Solid Films*, 1982, v. 92, p. 371—380.

- [16]. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. М., «Радио и связь», 1982. 73 с.
- [17]. Ekpe S. D. and Dew S. K. Theoretical and experimental determination of the energy flux during magnetron sputter deposition onto an unbiased substrate. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21 (2) 2003, 476—483.
- [18]. Берлин Е. В., Двинин С. А., Сейдман Л. А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. — М.: Техносфера, 2007. 176 с.
- [19]. Берлин Е. В., Воробьев А., Сейдман Л. А. Получение чередующихся слоев диэлектриков на основе кремния. — *ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес*. 2002. Вып. 5. С. 50—52.
- [20]. Helmersson U. and all. Review Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. — *Thin Solid Films* 513 (2006) 1—24.
- [21]. Christie D. J. and Seymour E. A. Power system requirements for enhanced mid — frequency process stability. — 46th Annual Techn. Conf. Proc., (2003), Soc. of Vac. Coaters, p. 257—262.
- [22]. Christie D. J. and all. Model prediction and empirical confirmation of rate scaling with peak power for high power pulse magnetron sputtering (HPPMS) deposition of thin Ag films. — *SVC*, 2005, p. 501—503.
- [23]. Spencer A. G. and Howson R. P. System design for high rate deposition of indium oxide solar coatings. — *SPIE*, 1016 (1988), 191—198.
- [24]. Jonsson L. B., Nyberg T., Katardjiev I., Berg S. Frequency response in pulsed DC reactive sputtering processes. — *Thin Solid Films*, 365 (2000), 43—48.
- [25]. Scholl R. A. Advance in arc handling in reactive and other difficult processes. — 37th Annual Techn. Conf. Proc., (1994), Soc. Of Vac. Coaters, p. 312—316.
- [26]. Schiller S., Goedicke K., Kirchoff V. Potentials of the pulse magnetron sputter technology. — Proceedings of seventh international conference on vacuum web coatings, Miami, Florida, November 10—12, 1993. Ed. R. Bakish.
- [27]. Sproul W. D., Christie D. J. and Carter D. C. Control of reactive sputtering processes. — *Thin Solid Films*, 491 (2005), 1 — 17.
- [28]. Milde F., Teschner G. and May C. Gas Inlet Systems for Large Area Linear Magnetron Sputtering Sources. — 44th Annual Techn. Conf. Proc., (2001), Soc. Of Vac. Coaters, p. 204—209.
- [29]. Bellido-González V. and all. Reactive gas control of non-stable plasma conditions. — *Thin Solid Films*, 2006, v. 502, p. 34—39.
- [30]. Kusano E. and Kinbara A. Time-dependent O<sub>2</sub> mass balance change and target surface oxidation during transition in Ti-O<sub>2</sub> reactive sputtering. — *Vacuum*, 87 (4) (2000), 2015—2019.

- [31]. Yoshimura K., Miki T. and Tanemura S.  $\text{TiO}_2$  electrochromic thin films reactive direct current magnetron sputtering. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 (5) 1997, p. 2673—2676.
- [32]. Kubart T., Kappertz O., Nyberg T. and Berg S. Dynamic behaviour of the reactive sputtering process. — *Thin Solid Films*, 2006, v. 515, p. 421—424.
- [33]. Möller W. and Güttler D. Modeling of plasma-target interaction during reactive magnetron sputtering of TiN. — *J. Appl. Phys.*, 102 (2007), 094501-1-094501-11.
- [34]. Güttler D., Grötzschel R. and Möller W. Lateral variation of target poisoning during reactive magnetron sputtering. — *Appl. Phys. Lett.*, 90, 2007, 263502-1-263502-3.
- [35]. Саблев Л. П., Шулаев В. М., Андреев А. А. Сорбционные высоковакуумные электродуговые насосы большой производительности для технологического оборудования. — В сб. трудов научно-практического симпозиума «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении». — Харьков, 2000. С. 17—21.
- [36]. Erler H. G., Reiese G., Weissmantel C. Nitride film deposition by reactive ion beam sputtering. — *Thin Solid Films*, 1980, v. 65, №2, p. 233—245.
- [37]. Weissmantel C. Ion beam utilization for etching and film deposition. — *Le vide, les couches minces*, 1976, №183, p. 107—116.
- [38]. Harper J. M. E., Cuomo J. J., Hentzell H. T. G. Synthesis of compound thin film by dual ion beam deposition. 1. Experimental approach. — *J. Appl. Phys.*, 1985, v. 58, №1, p. 550—555.
- [39]. Hentzell H. T. G., Harper J. M. E., Cuomo J. J. Structure of Al-N films deposited by a quantitative dual ion beam process. — *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1984, v. 27, p. 519—524.
- [40]. Affinito J., Parsons R. R., Mechanisms of voltage controlled, reactive, planar magnetron sputtering of Al in Ar/ $\text{N}_2$  and Ar/ $\text{O}_2$  atmospheres. — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1984, v. 2, №3, p. 1275—1284.
- [41]. Mogab C. J., Lugujo E., Backscattering analysis of the composition of silicon-nitride films deposited by rf reactive sputtering. — *J. Appl. Phys.*, 1976, v. 47, №4, p. 1302—1309.
- [42]. Сейдман Л. А. Способы управления процессом реактивного магнетронного распыления с помощью вольт-амперных характеристик разряда. — В кн. «Труды постоянно действующего научно-технического семинара «Электровacuумная техника и технология». Москва, 1999. 168 с.
- [43]. Schulte J., Sobe G. Magnetron sputtering of aluminium using oxygen or nitrogen as reactive gas. — *Thin Solid Films*, 1998, №324, p. 19—24.
- [44]. Paule E., Elizalde E., Martiner-Duart J. M. and Albella J. M. Optical properties of reactively sputtered silicon nitride films. — *Vacuum*, 37 (1987) 395—397.

## ГЛАВА 9

# ВАКУУМНЫЕ НАПЫЛИТЕЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ ФИРМЫ ООО «ЭСТО–ВАКУУМ»

### 9.1. Напылительные установки фирмы ООО «ЭСТО–Вакуум», выпускавшиеся до 2004 года

Научно-производственное предприятие ООО «ЭСТО-Вакуум» с 1994 года занимается разработкой, изготовлением и наладкой различного вакуумного технологического оборудования. Эта деятельность началась с модернизации вакуумных установок типа УВН-71ПЗ, «Оратория-9», УВН-73, УВН-71 и многих других аналогичных установок под магнетронное нанесение. Все они имели вакуумную систему на основе диффузионного насоса Н-2Т с азотной ловушкой [1]. После проведенной модернизации такие установки стали называться «Каролина Д-10».

Модификацией установки «Каролина Д-10» стала установка «Каролина Д-10К». Ее основное отличие от исходного варианта — использование в качестве высоковакуумного насоса криогенного насоса типа «Криоторр-8» фирмы СТИ. Применение этого средства откачки существенно снизило эксплуатационные расходы и позволило достичь безмасляного вакуума. Упомянутые установки в настоящее время не выпускаются, но широко распространены и эксплуатируются на различных предприятиях.

Внешний вид установки после модернизации показан на рис. 9.1 на цветной вклейке. Установка состоит из вакуумного поста и стойки управления. Вакуумный пост содержит описанную выше систему откачки и рабочую камеру.

Рабочая камера установки содержит набор устройств, необходимых для решения большинства технологических задач. В зависимости от выбранной комплектации камера содержит от одного до трех протяженных магнетронных источников, барабан с держателями подложек, нагреватель подложек и ионный источник для очистки их поверхности. Протяженные магнетроны с мишенью длиной 440 мм были установлены вертикально внутри барабана. Это позволяло

наносить за один цикл слои нескольких различных материалов, что часто требуется в микроэлектронике.

Кроме магнетронов внутри барабана был установлен протяженный ионный источник типа «Радикал». С его помощью могла проводиться предварительная очистка поверхности подложек пучком ионов кислорода при токе до 1 А.

Полупроводниковые подложки диаметром 100 мм или диэлектрические размером  $48 \times 60$  мм<sup>2</sup> устанавливались на съемных кассетах, объединенных в вертикальный барабан диаметром 480 мм и высотой 450 мм. Нанесение пленок велось на внутреннюю поверхность барабана.

Перед нанесением пленок подложки нагревались излучением двух нагревателей до температуры от 20 до 300 °С. Каждый нагреватель состоял из отражателя с установленным на нем протяженным ТЭНом мощностью 2,5 кВт. Температура контролировалась с помощью платинового резистивного датчика, установленного на барабане установки.

Газы (аргон, азот и кислород) подавались в камеру через газораспределительную систему ионного источника. Все газовые магистрали установки были выполнены из нержавеющей стали. Поток газов контролировался независимо по трем каналам регуляторами расхода газов на базе РРГ-9 с электромагнитными запорными клапанами с точностью  $\pm 1\%$  в диапазоне от 0 до 0,1 Вт.

Стойка питания и управления установки располагалась вплотную к вакуумному посту справа (рис. 9.1 на цветной вклейке). Она содержала все блоки управления установкой. Для питания магнетронов использовали блок питания типа ИВЕ-145 фирмы «Плазматех», который содержал бестрансформаторный преобразователь тока промышленной частоты в униполярные импульсы с частотой до 30 кГц. Его максимальная мощность была 6 кВт при токе до 12 А. Блок питания магнетрона имел схему стабилизации одного из параметров разряда (тока, мощности или напряжения), встроенные устройства дугогашения и защиты от короткого замыкания, а также защиту от перекоса фаз.

Блок питания и управления трехканальной прецизионной системой газонапуска типа РРГ-9-2,5 имел цифровую индикацию заданных и фактических расходов газов. Блок регулятора нагрева подложек обеспечивал поддержание заданной температуры подложки в диапазоне 50—300 °С с точностью  $\pm 5$  °С. Блок питания привода барабана позволял плавно регулировать скорость вращения барабана подложек в диапазоне 5—20 об/мин.

## 9.2. Современные напылительные установки серии Caroline D12

В 2004 году началась разработка и изготовление серийных унифицированных установок под маркой Caroline D12 (буквенный индекс D означает deposition —



назначение установки). Обозначения установок отличаются буквой и цифрой в конце названия и обозначают модификацию установки. Различные модификации напылительных установок разрабатывались для решения различных технологических задач и обработки различных изделий.

В новых установках были учтены опыт создания, модернизации и эксплуатации такого оборудования, результаты анализа конструкций и технологических возможностей установок зарубежных фирм и, главное, потребности российской промышленности [2, 3]. Разрабатывая новые установки, авторы постарались решить максимально возможный круг технологических задач с помощью ограниченного количества предельно унифицированных установок с целью сделать их доступными по цене для потребителя.

Унифицированные установки, в отличие от ранее выпускаемых фирмой ООО «ЭСТО-Вакуум» установок, содержат вновь разработанную оригинальную общую базу и компьютерное управление. Все установки серии *Caroline D12* имеют высокую степень унификации основных систем и устройств. Базовая плита, вакуумная система и системы управления практически одинаковы для всех установок этой серии. Меняются вакуумные камеры (при сохранении их внутреннего диаметра 644 мм во всех модификациях), наборы технологических устройств, внутрикамерная арматура, гидроподъемники и т. д., а базовый модуль откачки остается почти неизменным. Именно такой подход в проектировании установок позволил в кратчайшие сроки подготовить серийный выпуск обширного семейства вакуумных напылительных и не только напылительных (см. главы 10—13) установок для самых разнообразных применений.

Еще одной важной особенностью этих установок является их полная автоматизация, не включающая в себя только загрузку и выгрузку подложек. Автоматизация осуществляется за счет управления всеми действиями установки встроенным компьютером. Компьютерное управление всеми системами установки позволяет проводить процессы нанесения пленок в разных режимах:

- стабилизации давления или потока напускаемых газов,
- стабилизации тока ионного источника расходом рабочего газа,
- стабилизации тока магнетрона расходом реактивного газа при заданном напряжении,
- стабилизации напряжении разряда расходом реактивного газа при заданном его токе (см. главу 4) и т. п.

Полная автоматизация технологических процессов позволяет избавиться от невоспроизводимости результатов, связанной с «человеческим фактором» в управлении технологическим процессом, и сосредоточить внимание технологов на действительных проблемах технологии напыления слоев. Если такая установка применяется в исследовательской лаборатории, то она

снижает элемент «рутины» в проведении экспериментов. А в промышленных установках обеспечивает высокую воспроизводимость результатов, проводя серии повторяющихся процессов в запрограммированном режиме. Немаловажным фактором в современных условиях является и снижение требований к квалификации оператора вакуумной установки, сокращается время на его подготовку.

В установках 12-й серии потребитель получает возможности проведения техпроцесса в автоматическом режиме, запоминания параметров техпроцесса с привязкой к текущему времени, создания библиотеки технологических программ и т.д. Такая комплексная автоматизация является главным отличием этих установок от других типов универсальных установок, предлагаемых зарубежными фирмами.

### 9.2.1. Вакуумная система установок серии Caroline D12

Внешний вид базового модуля можно видеть на рис. 9.1 на цветной вклейке. Для предварительной откачки камеры применен безмасляный спиральный форвакуумный насос со скоростью откачки от 4 до 16 л в секунду или двухступенчатый агрегат типа АВР-50 с механической ловушкой на «входе» типа Varian RT-0150-NW40, на 99% снижающей поток паров масла в форвакуумный трубопровод. Для высоковакуумной откачки применен криогенный насос типа «Криоторр-8» с Ду-200, имеющий скорость откачки 1500 л/с по азоту и 4000 л/с по парам воды. Предельный вакуум на описываемых установках (с обезгаженной камерой) не хуже  $5 \cdot 10^{-4}$  Па.

Конечно, можно применять диффузионные и турбомолекулярные насосы. Но опыт показал, что для напылительных установок периодического действия наиболее удобными, надежными и дешевыми в эксплуатации оказались криогенные насосы. Они обеспечивают нужную степень вакуума, неприхотливы и не боятся неожиданных прорывов воды или воздуха в камеру. Кроме того, они дешевле почти в 2 раза своих турбомолекулярных аналогов при одинаковой скорости откачки. Надо также помнить о том, что по парам воды криогенные насосы имеют почти в три раза более высокую производительность, чем по воздуху, а в установках периодического действия время откачки в большой степени определяется именно наличием паров воды.

В стандартной комплектации установки применена трехканальная система газонапуска, которая вместе с импульсными среднечастотными блоками питания магнетронов позволяет проводить под управлением встроенного компьютера процессы реактивного магнетронного нанесения пленок химических соединений.

В установках предусмотрена подача смещения на барабан с подложками. Используется постоянное или импульсное отрицательное смещение от отдель-



ного блока, параметры которого зависят от требований технологии процесса нанесения.

В стойке питания и управления установкой установлен блок обратного водоснабжения. В его задачи входит:

- обеспечить охлаждение всех элементов установки чистым теплоносителем (дистиллированная вода, спирто-водная смесь и т. п.) путем создания постоянного потока теплоносителя в системе охлаждения установки с помощью собственного насоса;
- обеспечить теплообмен теплоносителя установки с охлаждающей водой предприятия через теплообменник, не смешивая эти среды;
- обеспечить регулируемую температуру теплоносителя и отсутствие конденсата в рабочей камере установки при любых условиях эксплуатации.

Количество таких блоков (от 1 до 3) в установке определяется максимальной мощностью используемых внутри камеры устройств. Применение этих блоков облегчило эксплуатацию этих установок. Исчезли проблемы засорения технологических устройств ржавчиной из систем обратного водоснабжения предприятия. Блок обратного водоснабжения значительно снижает потребление водопроводной воды предприятия, так как автоматика устанавливает ее поток, минимально необходимый для отвода тепла. Также исчезла проблема образования конденсата на стенках открытой вакуумной камеры установки, к которой не подключены линии горячего водоснабжения. Эти линии на некоторых предприятиях демонтированы или вообще отсутствуют.

Для каждой установки этой серии предусмотрены модификации для встраивания их в «чистую комнату». Для этого конструкция установки дополняется съемной панелью и сдвижной перегородкой, которая отделяет «чистую комнату» от «серой зоны», когда корпус камеры с помощью гидродъемника перемещается для обслуживания в заднее положение.

### **9.2.2. Унифицированные импульсные ИП, используемые в установках серии Caroline D12**

*Краткое описание унифицированных импульсных ИП фирмы «ЭСТО-ЭЛ»*

В универсальных напылительных установках для проведения реактивных процессов, как было показано в главе 2, необходимо применять импульсные СЧ ИП. Поэтому для серии унифицированных установок Caroline D12 были разработаны унифицированные импульсные СЧ ИП для магнетронов и ионных источников, а также для подачи смещения на подложки. Унифицированные импульсные СЧ ИП для установок серии 12 разработаны и изготавливаются фирмой «ЭСТО-ЭЛ» [4]. Они состоят из одного или двух инверторов и ключа-генератора паузы для магнетронов. Инверторы превращают напряжение промышленной частоты (50 Гц) в регулируемое (ШИМ-управление) знакоперемен-

ное напряжение частотой в диапазоне 35—50 кГц, которое затем повышается, выпрямляется и сглаживается. Инверторы могут работать в автономном режиме и в режиме управления от встроенного в установку компьютера. Они обеспечивают регулирование с высокой точностью ( $\pm 1\%$ ) любого (по выбору) выходного параметра — тока, напряжения или мощности.

Блоки расположены в стойке управления установкой. Далее напряжение по кабелю поступает на ключи-генераторы, которые располагаются непосредственно около электрических вводов в вакуумную камеру соответствующих потребителей.

Инверторы — унифицированные устройства, с однотипными для всех инверторов панелями автономного управления и интерфейсами, средствами самодиагностики и формирования сигналов тревожной сигнализации. Благодаря высокой частоте (35—50 кГц) инвертирования достигаются низкие значения запасенной энергии и пульсаций выходного напряжения. Инверторы имеют полную гальваническую развязку силовой части и «+» и «-» выходов от корпуса и входного питания. Они имеют высокий КПД, превышающий 85%.

Инверторы ИП для магнетронных источников, кроме того, имеют встроенные устройства поджига разряда, подающие на магнетронные источники одновременно с импульсами постоянное напряжение — 1250 В.

Инверторы для питания магнетронов и подачи электрического смещения на подложки применяются как отдельно, так и, что рекомендуется, в комплекте с ключами-генераторами. Основной технологический эффект использования ключей заключается в устранении условий для возникновения пробоев. Это осуществляется путем формирования кратковременных прерываний (пауз) с частотой 20—100 кГц в подаче напряжения от инвертора в магнетрон, что исключает вследствие разной подвижности носителей в плазме разрядов накопление электростатических зарядов на диэлектрических слоях, образующихся на поверхности мишени при реактивных процессах нанесения (см. главу 1). Для оптимальной настройки работы ключей в конкретном реактивном процессе предусмотрена регулировка длительности и частоты следования пауз. Ключи-генераторы паузы при работе в комплекте с инверторами обеспечивают опции задания и индцирования на цифровом индикаторе: частоты коммутации, длительности паузы работы ключа, текущего значения частоты возникновения дуговых пробоев.

Ключи-генераторы паузы обеспечивают неоспоримые преимущества при проведении сложных техпроцессов (см. разделы СЧ) за счет быстрой реакции — 2 мкс на возникновение случайных дуговых пробоев и их ликвидации (рис. 9.3 на цветной вклейке). Ключи выполняют функции дугогашения путем отключения передачи питающего напряжения на магнетрон с регулируемой длительностью отключенного состояния (паузы). Время отключения питающего напряжения

составляет при скорости нарастания тока нагрузки более 1 А/мкс — 50 мкс, а при превышении током нагрузки установленной величины тока защиты — 300 мкс. Это обеспечивает стабильность и процессов нанесения диэлектрических пленок химических соединений (оксидов, нитридов, оксинитридов и т. п.). Энергия, передаваемая в нагрузку и выделяемая локально в пятне пробоя за время отключения ключа, не превышает 50—174 мДж в зависимости от применяемого ключа и его начальных установок уровней срабатывания (до 4-х) защит.

Как видно на рис. 9.3, б на цветной вклейке, скорость нарастания тока при пробое имеет определенную постоянную величину, определяемую индуктивностью выходных цепей ИП. Благодаря этому, задавая различные значения предельного тока, можно менять момент срабатывания схемы защиты. Таким способом можно регулировать величину задержки срабатывания схемы защиты, устанавливая ее оптимальную величину. Это повышает эффективность очистки поверхности мишени и снижает частоту пробоев во время реактивного распыления (глава 2).

Ключи-генераторы применяются двух типов: униполярные и дуальные, обеспечивающие знакопеременное выходное напряжение электропитания дуальных магнетронных систем. Ключи выпускаются 3-х типоразмеров — малой мощности (до 9 кВт), средней (12—24 кВт) и высокой (36—48 кВт) с водяным охлаждением. Ключи герметичны, предназначены для установки вблизи технологических устройств, допускают сверхжесткие условия эксплуатации (высокие температуры, влажность, пролив воды на корпус устройства).

Итак, подключенные к инверторам ключи-генераторы обеспечивают формирование кратковременных прерываний (пауз величиной 2—10 мкс) в подаче напряжения от инвертора в магнетрон. Таким образом, ключи-генераторы способны формировать:

- униполярные, близкие по форме к прямоугольным, импульсы напряжения длительностью 20 мкс и частотой 40/100 кГц;
- импульсы напряжения для питания дуальных магнетронов, которые представляют собой симметричные, близкие к прямоугольным импульсы длительностью 20 мкс, разделенные паузами 5 мкс. Таким образом, их период и частота составляют соответственно 50 мкс и 20 кГц;
- пакеты униполярных импульсов напряжения, состоящие из 5—200 импульсов. Полярность таких пакетов чередуется. Между пакетами пауза 5 мкс. Это позволяет осуществлять на установках так называемое пакетное распыление (глава 2).

*Краткое описание унифицированной системы питания «ИВЭ-157-ДС» фирмы ЗАО «Плазматех»*

В серии унифицированных установок Caroline 12 были использованы также разработанные и изготавливаемые фирмой ЗАО «Плазматех» импульсные системы

питания «ИВЭ-157-ДС», предназначенные для питания магнетронов и для подачи смещения на подложки [5]. Основная область применения системы питания «ИВЭ-157-ДС» в составе вакуумно-технологического оборудования — обеспечение стабильных и управляемых процессов нанесения функциональных покрытий, в особенности диэлектрических и нанокompозитных.

Система питания «ИВЭ-157-ДС» двухканальная, имеющая гальванически изолированные от корпуса выходы с отрицательной полярностью выходных напряжений. Система предназначена для питания дуальных магнетронов при синхронной встречно-параллельной работе входящих в нее каналов, а также для создания потенциалов «смещения подложки». Имеется возможность синхронной параллельной работы каналов системы для одного магнетрона. Предусмотрена стабилизация одного из выходных параметров ИП: мощности в диапазоне от 0,6 до 12 кВт, напряжения в диапазоне от  $-65$  до  $-650$  В или тока в диапазоне от 0,8 до 30 А.

Система «ИВЭ-157-ДС» представляет собой источник вторичного электропитания с бестрансформаторным сетевым входом, работающим на частоте преобразования 45—55 кГц. Система основана на сборках транзисторных конверторных ячеек, питаемых сетью от общего трехфазного помехоподавляющего сетевого ВЧ фильтра. Это сделано для уменьшения электромагнитных помех, передаваемых в питающую сеть. Конверторные ячейки управляются посредством двух модулей управления. Основным отличием данной системы от вышеописанных ИП является то, что преобразование напряжения осуществляется с помощью 24 одинаковых модулей конверторов мощностью каждый по 1 кВт, включающих в себя корректор коэффициента мощности. Выходное напряжение конверторов  $-650$  В, и они соединены в блоке параллельно. Модули конвертеров расположены в четырех силовых крейтах (модулях).

Преобразование постоянного напряжения  $-650$  В в пульсирующее униполярное или биполярное напряжение с одновременной быстродействующей защитой, разрывающей цепь питания нагрузки от модулей конвертеров, выполняют четыре модуля ключа-коммутатора, расположенные в крейтах управления системой. Длительность рабочих импульсов в дуальном режиме составляет 7—40 мкс.

Используемый метод непрерывного ПИД-регулирования выходных параметров позволяет получать высокую длительную стабильность (0,1—2,5%), малый уровень пульсации (0,2—3%) и широкий диапазон регулирования выходных параметров (от 5% до 100%). Это позволяет обеспечить высокую воспроизводимость технологических процессов за счет жесткой стабилизации режимов.

Напряжение поджига от  $-1220$  до  $-1270$  В, необходимое для надежного возникновения магнетронного разряда, формируют модули вольтдобавки, расположенные в крейтах управления. В дуальном режиме работы системы они

отключаются, а их функцию выполняет внешний блок вольтдобавки (рис. 9.4 на цветной вклейке).

Система имеет два модуля индикации с 3,5-разрядной цифровой индикацией выходных и задаваемых опорных параметров: тока, напряжения, мощности и их регулирование с пульта дистанционного управления на ИК-лучах («ПДУ»), а также светодиодную индикацию всех режимов работы и, соответственно, их выбор с «ПДУ». При переходе блока в режим стабилизации одного из параметров «U», «J» или «P» загорается соответствующий светодиод на модуле индикации. Модули индикации расположены на лицевых панелях.

Как показано в главе 2, пробои при работе магнетрона вызывают, в первую очередь, провал напряжения разряда, а лишь потом увеличение тока, в силу чего предусмотрено, что система дугозащиты срабатывает по факту падения напряжения. Полное время срабатывания дугозащиты не более 2 мкс с последующей паузой в 50 мкс, что приводит к полному подавлению микродуг. Паразитная энергия дугогашения не превышает 14 мДж. Предусмотрена дополнительная защита по максимуму тока разряда 116 А.

Используя такой же модуль защиты для подачи потенциала смещения на катод с изделиями, можно избежать появления микродуг на изделиях (рис. 9.4 на цветной вклейке).

#### *Пример использования унифицированного ИП в установке Caroline D12 B2*

В описанной ниже установке Caroline D12 B2 была использована компоновка дуальных магнетронов, в которой они расположены напротив друг друга (оппозитно) и подключены к одному СЧ ИП типа ELB-48/1000. Выходное напряжение ИП представляло собой в первоначальных экспериментах симметричные биполярные прямоугольные импульсы. Это дало возможность осуществлять реактивное распыление практически без пробоев и избежать проблемы «исчезающего анода».

Распыляли циркониевые охлаждаемые и неохлаждаемые мишени в смеси аргона и кислорода. При средних токах разряда менее 20 А форма импульсов тока (рис. 9.5 и 9.6, а на цветной вклейке) была похожа на треугольную с выпуклой кривой нарастания тока. Это означало, что ток разряда приближался к результирующему (установившемуся) току разряда, то есть тому току, который был бы в разряде при значительно более длительном импульсе. При росте среднего тока разряда более 20 А и использовании неохлаждаемых мишеней эта выпуклая кривая становилась вогнутой (рис. 9.6, б на цветной вклейке).

То, что при токах разряда более 20 А ток в импульсе нарастал по вогнутой кривой, то есть процесс ионизации как будто самоускорялся, проявлялось и усиливалось с прогревом неохлаждаемых мишеней, когда мишени уже светились оранжевым цветом. Это происходило как на аргоне, так и на смеси газов.

Возможной причиной этого можно считать то, что прогрев мишени увеличивал коэффициент вторичной электронной эмиссии. Из-за этого плотность плазмы повышалась, и результирующий (установившийся) ток разряда увеличивался. Одновременно увеличивалось и скорость достижения этого установившегося значения. Этим объясняется более резкое нарастание тока в конце импульса при использовании горячих мишеней.

При использовании охлаждаемых мишеней установившийся ток разряда значительно меньше, чем при неохлаждаемых мишенях, из-за существенно меньшей вторичной электронной эмиссии. Поэтому ток в импульсе нарастал по выпуклой кривой (рис. 9.6, *a* на цветной вклейке).

Это явление также, в какой-то мере, связано с особенностями работы дуальных магнетронов. Плазма в каждую половину периода находилась около мишени одного из магнетронов. При переключении полярности напряжения у второго магнетрона начинались ионизация и возникновение плазмы. Ток должен был нарастать по выпуклой кривой, затем переходящей в насыщение [6], однако здесь накладывается нарастание тока разряда за счет диффузии частиц плазмы от первого магнетрона ко второму, из-за этого ток нарастает гораздо круче, но с запаздыванием. Эксперимент показал, что самоускорение ионизации во время действия импульса тем больше, чем меньше давление аргона.

Затем применили пакетное распыление (раздел 2.5.2). Преимуществом метода пакетного распыления по сравнению с биполярным является то, что форма импульсов тока, кроме нескольких первых, становится из треугольной трапецеидальной (рис. 9.7 на цветной вклейке). Объясняется это тем, что при следовании униполярных импульсов с небольшой паузой между ними плазма не успевает рассеяться, тогда следующий импульс начинается при наличии носителей заряда и не нуждается в поджиге. Поэтому последующие импульсы тока начинаются с уже существенного значения тока: начальный ток импульсов был равен примерно половине конечного. То, что форма импульса тока становится более близкой к прямоугольной, позволяет эффективнее использовать ИП.

Нарастание ионизации в объеме между магнетронами и тока разряда во время пакетных импульсов, как мы видим на рис. 9.5 на цветной вклейке, происходит в течение всей длительности импульса (20 мкс) и прерывается только окончанием импульса. Это говорит о том, что установившийся ток разряда значительно превышал величину тока в конце импульса.

Характерно, что импульсы тока в начале пакета имели более высокие амплитуды, чем последующие (рис. 9.7 на цветной вклейке), возможно из-за того, что во время предыдущего пакета мишень была анодом и поэтому излишне покрыта диэлектриком, нанесенным из другого магнетрона. После удаления этого излишнего диэлектрика первыми импульсами пакета амплитуда импульсов



тока снижалась и далее не менялась. Это подтверждается и тем, что скорость нарастания тока в первых импульсах до возможной установившейся величины происходит с большей скоростью, чем в последующих импульсах. В результате в начале пакета импульсов первые 2—6 импульса тока имеют треугольную форму с резким нарастанием тока в импульсе (рис. 9.7 на цветной вклейке), как это было при биполярных импульсах. Это говорит о том, что действуют те же причины, что и при биполярном распылении. То есть установившийся ток разряда значительно превышает ток, достигаемый за время импульса.

Кроме того, эксперимент показал, что превышение амплитуды первых импульсов по сравнению с амплитудой последующих во время действия пакетов импульсов тем меньше, чем больше давление аргона (рис. 9.7 на цветной вклейке), что объясняется более быстрой в этом случае очисткой поверхности мишени.

Когда магниты в магнетронах усилили, поменяв их на магниты из сплава самарий — кобальт, окончания импульсов тока стали острее, и нарастание тока во время одиночного импульса стало еще круче. В этом случае плазма сильнее прижата к мишени, поэтому время диффузии ионов к другой мишени больше, соответственно больше запаздывание и затем больше крутизна нарастания тока. Равновесное значение тока стало значительно больше. Средний ток разряда при напряжении 455 В при новых магнитах резко вырос с 4 А до 24 А. Сохранилась сильная зависимость величины тока разряда и формы токовых импульсов от давления аргона.

Средний ток разряда при пакетном (15 шт.) импульсном распылении резко вырос по сравнению с одиночными импульсами: с 10 А до 18 А при напряжении 400 В. Более длинный пакет (45 шт., его длительность 1,2 мс с паузой между пакетами 5 мкс) еще увеличил средний ток до 30 А при том же напряжении.

При работе оппозитных магнетронов ввод кассеты с подложками в промежуток между ними снижал средний ток разряда или даже гасил его. Чем меньше поток аргона, тем сильнее влияние кассеты. Чем плотнее кассета, тем больше ее влияние. Поскольку кассета влияет на режим разряда, то выход на режим должен осуществляться в условиях рабочего процесса, то есть при уже введенной кассете, возможно, с макетом подложки.

### 9.2.3. Установка вакуумного напыления Caroline D12 A

Ниже приведен обзор напылительных установок серии Caroline D12. Начнем обзор с самой универсальной по своим возможностям установки в серии Caroline D12 A.

Область применения установки Caroline D12 A — лабораторные исследования и мелкосерийное производство. Ее внешний вид приведен на рис. 9.8 на цветной вклейке. При проектировании этой установки основной задачей было

обеспечить максимальную свободу для технолога в выборе технологических способов и устройств для напыления, а также их совмещения в одной установке (например, термического испарения и магнетронного распыления). Решение этой задачи и определило геометрию и расположение подложкодержателя и технологических устройств.

Подложкодержатель в виде плоской карусели или одиночного манипулятора имеет вертикальную ось вращения. Подложки расположены «лицом» вниз. Все технологические устройства расположены под подложкодержателем и приспособлены для нанесения пленки снизу вверх. Один из возможных вариантов комбинации технологических устройств и расположения подложкодержателя показан на рис. 9.9 на цветной вклейке.

В установках Caroline D12 A могут быть одновременно установлены пять технологических устройств: термические испарители, магнетроны, ионные источники для травления подложек, ионные источники для напыления, очистки поверхности подложки или ионного ассистирования. Комбинации установленных технологических устройств могут быть различными, определяемыми выбором заказчика, при этом компьютерная программа автоматического управления адаптируется под выбранную в конкретной установке комбинацию технологических устройств.

Все технологические устройства имеют унифицированные фланцы для монтажа в базовой плите. Все шесть секторов камеры, где расположены технологические устройства, разделены легкоъемными перегородками, исключающими возможность попадания наносимых материалов из одного сектора в другой. Каждый сектор снабжен заслонкой с индивидуальным пневматическим приводом. Шестой сектор, расположенный над отверстием для откачки камеры, всегда занят нагревателем в виде ТЭНа с охлаждаемым отражателем.

Ионный источник для предварительной очистки подложек и ионного ассистирования — высокоэффективное устройство с высокой плотностью ионного тока на поверхности подложки (рис. 9.10 на цветной вклейке). Источник ионов линейный, длина рабочей зоны около 150 мм. Источник расположен вдоль радиуса карусели подложек. Его рабочий ток — до 300 мА, а рабочее напряжение на аноде источника от 1 до 3 кВ. Средняя энергия ионов соответствует примерно 2/3 напряжения разряда. Рабочий газ, выбранный технологом, подается в вакуумную камеру через ионный источник.

Магнетроны применены планарные с круглыми мишенями диаметром 100 мм (см. рис. 9.11 на цветной вклейке). В зависимости от материала мишени магнетроны могут быть с прямым и с косвенным охлаждением мишени. Толщина мишеней при косвенном охлаждении до 6 мм, а с прямым типом охлаждения — до 12 мм. Максимальная мощность импульсных блоков питания маг-

нетронов была 3 кВт. Напряжение разряда в магнетронном источнике до 600 В. При необходимости напряжение может варьироваться в зависимости от технологии, например, 500 В или 800 В. Но при этом максимальный ток будет уже не 5 А, а 6 или 3,5 А. Напряжение «дежурного поджига» применено примерно 1200 В.

Используемые в установке термические испарители показаны на рис. 9.12 на цветной вклейке. Они имеют охлаждаемые электроды-держатели прямо-накальных испарителей-«лодочек», аналогичных испарителям, применяемым в распространенных ранее серийных установках УВН-71. Но, в отличие от старых установок, каждый термический испаритель питается от отдельного трансформатора с управлением по первичной цепи программно управляемым стабилизатором мощности. Применение стабилизатора мощности, управляемого компьютером, позволяет проводить процесс термического испарения в автоматическом режиме. При этом срок службы накаливаемых лодочек значительно увеличивается, поскольку автоматика, поддерживая заданную мощность, реагирует намного быстрее оператора.

Опыт эксплуатации установок показал, что скорость испарения материала тоже становится воспроизводимой, поскольку управляющая программа выполняет все процедуры (откачку, нагрев, очистку, выход на режим, скорость вращения карусели и т. д.) с высокой степенью воспроизводимости.

Для отработки режимов испарения заданного материала в автоматическом режиме в управляющем компьютере предусмотрена специальная методическая программа, которая значительно облегчает работу технолога.

В установке можно устанавливать кварцевые устройства измерения толщины напыляемых слоев, для чего в крышке вакуумной камеры предусмотрены фланцы, оси которых совпадают с осями технологических устройств. Наносимый материал может попадать на датчик кварцевых весов только через специальные отверстия в карусели при ее вращении. При работе же в «пошаговом» режиме обрабатываемая подложка будет перекрывать ось технологического устройства, поэтому для того, чтобы измерения с помощью кварцевого устройства были возможны, потребовалось изменение геометрии подложкодержателя. В центре манипулятора сделали отверстие, соосное с кварцевым измерителем толщины.

Применение кварцевого измерителя толщины оправдано только для позиций термического испарения. В процессах магнетронного напыления компьютерная программа управления позволяет с достаточно высокой точностью получать заданную толщину пленок.

Особенностью описываемых установок является управляемый привод вращения, на котором закреплена карусель-подложкодержатель. Привод снабжен энкодером (измеритель угла поворота) и позволяет с высокой точ-

ностью (доли миллиметра отклонения от оси технологического устройства) перемещать подложки из одной технологической позиции в другую в «пошаговом» режиме.

Установки Caroline D12 A имеют две основные модификации — A и A1. Их камеры отличаются высотой и способом загрузки. Камера установки A имеет высоту по образующей 280 мм. Крышка камеры поднимается и поворачивается к оператору, и карусель-подложкодержатель снимается целиком.

Камера установки Caroline D12 A1 имеет высоту по образующей 480 мм. В этом случае перегрузка подложек производится через фронтальную загрузочную дверь. Гидроподъемник перемещает крышку камеры или крышку вместе с камерой вертикально вверх, и их можно поворачивать вокруг оси подъемника, как в старых напылительных установках УВН-71 (рис. 9.13 на цветной вклейке). Такой способ загрузки позволяет использовать эти установки в «чистых комнатах», производя все обслуживание вакуумных камер и внутрикамерных устройств из «серой зоны».

#### 9.2.4. Установка вакуумного напыления Caroline D12 B

Установка Caroline D12 B предназначена для серийного производства изделий электронной техники. Эта установка является магнетронной напылительной установкой с вертикальным расположением магнетронов и подложек. Вертикальное расположение подложек снижает привнесенную дефектность пленок от осыпающихся с арматуры частичек нанесенного материала, а протяженные магнетроны позволяют получать высокую равномерность по всей высоте барабана и обеспечивают высокую производительность установки. Ее внешний вид приведен на рис. 9.14 на цветной вклейке. Схема расположения внутрикамерного устройства приводится на рис. 9.15 на цветной вклейке.

Сравнительно большая рабочая камера с загрузочной дверью (внутренний диаметр камеры 644 мм и высота 720 мм) вмещает в себя барабан, на котором установлены 14 легкоъемных носителей. На каждом носителе может размещаться по 8 подложек стандартного размера  $60 \times 48$  мм<sup>2</sup> и толщиной от 0,5 до 2 мм (всего 111 подложек, так как одна позиция используется для держателя свидетеля). Возможно применение барабана для кремниевых подложек диаметром 100 мм (всего 42 подложки или при другом диаметре барабана 48). Возможны и другие варианты носителей для подложек других размеров. На барабане установлены также датчик температуры и держатель контрольного образца (свидетеля). Привод вращения барабана расположен под базовой плитой.

Внутри барабана расположены 4 магнетрона с размерами мишени  $440 \times 100$  мм<sup>2</sup> (см. рис. 9.16 на цветной вклейке). У каждой пары магнетронов имеется заслонка, работающая от пневмопривода, управляемого компьютером.



Для ионной очистки подложек и ионного ассистирования в установке применяется протяженный ионный источник, который обеспечивает очистку или обработку поверхности подложек ионами выбранного технологического газа (см. рис. 9.17 на цветной вклейке). Источник аналогичен тому, который применяется в установке *Caroline D12 A*, только соответственно длиннее (400 мм), и его рабочий ток больше (примерно 500—600 мА). Удельная плотность ионного тока на единицу длины у ионных источников этого типа одинакова. Зона обработки пластин 350 мм, что перекрывает зону равномерности магнетрона и высоту устанавливаемой на барабан «загрузки».

Внутри барабана установлены два протяженных нагревателя в виде ТЭНов из нержавеющей стали с отражателями (см. рис. 9.18 на цветной вклейке) максимальной мощностью по 2,5 кВт каждый. Мощности нагревателей регулируются для поддержания заданной температуры подложек встроенным компьютером с помощью обратной связи от датчика температуры (платиновый термометр сопротивления). Это обеспечило довольно высокую точность поддержания температуры: 2—3 °С на уровне 300 °С. Максимальная температура подложки составляет 300 °С. Как правило, этого достаточно для большинства технологических процессов.

Блок питания магнетрона, как и у предыдущей установки, импульсный среднечастотный, мощностью от 3 до 18 кВт в зависимости от задачи напыления. Обычно эти установки используются либо для напыления резистивных слоев с контролем сопротивления слоев в процессе напыления, либо для напыления металлов. В первом случае не стоит использовать особо мощные блоки питания, так как обычно мощность магнетрона при напылении резисторов не превышает 1 кВт. Это связано, прежде всего, с тем, что полное количество оборотов барабана для достижения заданной точности сопротивления свидетеля обязано быть достаточно большим. В то же время частоту вращения барабана довольно большого диаметра с легкоъемными носителями не надо делать более 20 об/мин, чтобы избежать нежелательных вибраций. При напылении резистивных слоев с удельным сопротивлением 500 Ом/□ из сплава РС-3710 разброс их удельного сопротивления по партии составляет ±3%. Компьютер останавливает напыление по сопротивлению свидетеля с точностью не хуже чем ±1%.

Для напыления металлов используются более мощные блоки питания, но следует помнить, что их мощность ограничена возможным перегревом подложек во время процесса. Перегрев подложек может привести к росту крупных кристаллитов и образованию шероховатой поверхности пленок, особенно при нанесении пленок легкоплавких металлов, например, алюминия. Если это ограничение отсутствует, то при мощности разряда 6 кВт на одном магнетроне

скорость нанесения пленки меди составляла 7 мкм/час на подложке, установленной на вращающемся барабане.

### 9.2.5. Установка вакуумного напыления Caroline D12 B2

Установка Caroline D12 B2 разрабатывалась для решения задачи одновременного двухстороннего напыления металлов на плоские подложки. Такое напыление необходимо, в частности, для нанесения пленки достаточной толщины внутрь отверстий малого диаметра в керамических платах.

Одновременное нанесение покрытия с двух сторон подложки возможно при применении механизмов непрерывного поворота подложек, однако это было признано нецелесообразным ввиду плохого покрытия внутренних стенок отверстий при непрерывном вращении подложек. Дискретный же поворот подложек характеризуется большими ударными нагрузками на механизм поворота и низкой надежностью этого механизма при длительной эксплуатации. Поэтому использовали одновременное нанесение покрытий на обе стороны плоской подложки, для чего расположили магнетроны внутри и вне барабана подложек. Дополнительное преимущество такой компоновки — возможность нанесения покрытий разной толщины на разные стороны изделия в одном вакуумном цикле.

Установка типа B2 проектировалась на основе установки типа В. Она значительно сложнее и дороже по сравнению с вариантом В из-за усложнения конструкции рабочей камеры, наличия дополнительных технологических устройств и блоков питания. В рабочей камере помимо фланца с загрузочной дверью имеются еще и фланцы с дверями для обслуживания магнетронов и ионных источников (см. рис. 9.19, цветная вклейка). Разработаны два варианта комплектации установки B2: первый — три пары магнетронов и два ионных источника (рис. 9.20, цветная вклейка) и второй — четыре пары магнетронов и два ионных источника.

Пары магнетронов в установках B2 расположены по схеме «fays to fays», причем магнитные системы магнетронов могут иметь либо «замкнутую», либо «зеркальную» конфигурацию (глава 2) в зависимости от технологической задачи. В установке предусмотрены такие же нагреватели и ионный источник, как и в установке типа В, только при комплектации установки восемью магнетронами нагреватели переносятся на загрузочную дверь вместе с внешним ионным источником.

Особенностью системы газонапуска в установках B2, в отличие от установок В, является дополнительный регулятор расхода газа, установленный на фланце рядом с внешним ионным источником. Остальные регуляторы расхода газа подключены к внутреннему ионному источнику. Это сделано потому, что ионные источники применяемого типа (ускоритель с анодным слоем) управляются расходом газа через него при фиксированном напряжении разряда, а не давлением в камере.



Удобным обстоятельством является возможность одновременной работы ионных источников с магнетронами. Там, где это необходимо по технологии, с помощью магнетрона можно наносить, а ионным источником одновременно подтравливать напыляемый слой. Как вариант ионный источник может работать на реактивном газе, а магнетрон — на аргоне. Это один из вариантов напыления с ионным ассистированием [7].

Все блоки питания магнетронов импульсные среднечастотные, диапазон мощностей у них такой же, как у установки типа В. Установка комплектуется как минимум двумя блоками для обеспечения одновременной работы пары магнетронов.

Для удобства обслуживания внутрикамерного устройства в установке имеется гидropодъемник, который позволяет быстро полностью открыть камеру установки. С учетом плотности компоновки внутрикамерного устройства это немаловажная опция, существенно облегчающая обслуживание и ремонт внутрикамерных устройств.

### 9.2.6. Установка вакуумного напыления Caroline D12 C

Установка Caroline D12 C потребовалась для осуществления процессов напыления до 4-х различных материалов в одном вакуумном цикле в любой последовательности на большое количество кремниевых пластин. Поэтому по конструкции установка аналогична варианту В, но имеет более высокую камеру (высота 960 мм) и более длинные магнетроны с мишенями длиной 750 мм. Внешний вид и разрез установки показаны на рис. 9.21 на цветной вклейке. Хорошая равномерность толщины напыляемых слоев, характерная для этой установки, связана с относительно большой длиной магнетронов (глава 7). Соответственно увеличены длины ионного источника до 696 мм и нагревателей в виде ТЭНов до 800 мм. ТЭНы с отражателями из нержавеющей стали имеют электрическую мощность по 3,5 кВт каждый.

Кремниевые подложки диаметром 100 мм устанавливаются на носители вне установки, желательно в чистых боксах, затем они помещаются в камеру установки. Носитель — это снимаемый с барабана элемент загрузки, на котором находятся два подложкодержателя по 6 подложек в вертикальном ряду. В установку помещаются 8 носителей по 12 подложек на каждом, всего 96 пластин.

Установка, так же как и установка В, снабжена гидropодъемником для удобства обслуживания внутрикамерных устройств.

### 9.2.7. Установка вакуумного напыления Caroline D12 B1

Основное назначение установки Caroline D12 B1 — нанесение различных покрытий (декоративных, сверхтвердых, износостойких, коррозионностойких и т. п.) на металлические изделия (металлорежущий инструмент, термостойкие

детали, элементы запорной арматуры и многое, многое другое). Это назначение обусловило конструктивные особенности данной установки.

Эта установка самая сложная и энергонасыщенная из установок 12-й серии. Установка В1 оснащена восемью магнетронными источниками напыления. Размеры металлических мишеней магнетронов  $440 \times 100 \times (6-15)$  мм<sup>2</sup>. В варианте установки с одновременно работающими 4-мя парами магнетронов в объеме между каждой парой магнетронов через специальный газораспределитель может подаваться реактивный газ. Подачу газов в рабочую камеру к четырем парам магнетронов и к ионному источнику обеспечивает еще одна дополнительная система газонапуска, состоящая из пяти отдельных регуляторов расхода газа, каждый из которых подключен к своему газораспределителю или ионному источнику.

Ионный источник и нагреватели расположены на загрузочной двери (рис. 9.22 на цветной вклейке). Верхний водоохлаждаемый диск барабана имеет 20 позиций для тел вращения диаметром до 80 мм и высотой рабочей зоны до 350 мм. Предусмотрена заслонка, позволяющая перекрыть любую пару магнетронов при необходимости очистить поверхность мишеней ионным распылением или установить нужный режим процесса реактивного напыления.

Электрическое смещение подложек в данной установке используется обязательно для достижения высоких величин адгезии и плотности покрытий (глава 3). Оно осуществляется отрицательными импульсами частотой 100 кГц от ИП мощностью 1 кВт.

Крышка камеры такая же, как в установке Caroline D12 A, что позволило разместить двухприводный механизм планетарного вращения на верхней крышке камеры. Применена система привода типа «сцепленные шестерни», основой которой является большая шестерня, по которой обкатываются малые шестерни вертикальных позиций. Независимая двухприводная система вращения позволила не только одновременно вращать диск с изделиями и изделия вокруг своей оси, но и осуществлять «пошаговое» напыление, оставив один привод так, что изделие оказывается между двух оппозитных магнетронов, вращаясь вокруг собственной оси. Таким способом можно наносить покрытие даже на единственное изделие. Это очень актуально при обработке технологии напыления на дорогостоящие изделия сложных геометрических форм.

Естественно, можно осуществлять и «пошаговую» очистку изделий. Это сильно повышает эффективность очистки, так как изделие непрерывно находится в зоне действия ионного луча, а одновременная подача смещения вытягивает ионы из вторичной плазмы ионного луча источника и не оставляет необработанных «теневых зон» даже при обработке изделий сложной формы.

Установка снабжается СЧ импульсными блоками питания магнетронов мощностью только 18 кВт для достижения максимальной производительности установки (скорости нанесения пленок окислов на вращающийся барабан в зависимости от распыляемых металлов от 10 до 30 мкм/час).

Гидроподъемник на этой установке применен более сложный и универсальный. Поскольку крышка с механизмами приводов тяжелее аналогичной на Caroline D12 B2, гидроподъемник также усилен. Он может поднимать как отдельно крышку камеры с закрепленными на ней механизмами и (при необходимости) изделиями, так и крышку вместе с камерой в случае, если их с помощью струбцин «сцепить» между собой. Упрочнен и шлейфодержатель, так как по нему подается питание и охлаждение на верхнюю крышку камеры.

## 9.3. Технологические особенности применения магнетронных установок серии Caroline D12

### 9.3.1. Нанесение резистивного слоя на магнетронной установке

#### *Подготовка новой мишени из силицидного сплава к работе*

Мишени из силицидного сплава для протяженного магнетрона собираются из отдельных прямоугольных фрагментов, изготовленных методом порошковой металлургии. Для получения равномерной по поверхностному сопротивлению пленки необходимо иметь однородную мишень, поэтому после вскрытия упаковки с фрагментами новой мишени из резистивного сплава необходимо по сертификатам убедиться, что все фрагменты принадлежат одной партии.

Фрагменты мишени устанавливаются на ее держатель в магнетроне так, чтобы они составляли единую мишень без щелей и ступенек. Далее проводится подготовка поверхности мишени. Дело в том, что поверхность мишени после ее изготовления содержит довольно много загрязнений и толстый, рыхлый слой окисла. Для их удаления применяется предварительное распыление мишени при токе разряда в 2—3 раза выше рабочего в течение не менее 20 мин (во избежание растрескивания мишени ток надо вводить плавно в течение 80—100 с).

После окончания подготовки поверхности мишени проводится контрольный процесс в рабочем режиме, в котором на 1—2 подложки наносится резистивный слой с заданным сопротивлением. Если время нанесения слоя с заданным сопротивлением отличается от времени нанесения при старой мишени более чем на 10%, надо повторить подготовку поверхности новой мишени и контрольный процесс. Если результаты контрольного процесса по качеству

резистивного слоя удовлетворительны, то можно приступить к проведению рабочих процессов.

#### *Особенности проведения процесса нанесения резистивного слоя*

В установках периодического действия мишень подвергается действию атмосферы, в результате чего ее поверхность покрывается тонким слоем окисла. Для получения воспроизводимых результатов его необходимо удалять непосредственно перед нанесением пленки на подложку в каждом рабочем процессе. Для этого мишень предварительно распыляют на закрытую заслонку. Ток очистки выбирается равным рабочему току распыления или берется несколько большим. Длительность очистки выбирается экспериментально по зависимости поверхностного сопротивления пленок, нанесенных в одном и том же режиме, от времени предварительного распыления мишени на заслонку. Время предварительного распыления, после увеличения которого поверхностное сопротивление полученных пленок перестает изменяться, принимают в дальнейшем за длительность очистки.

#### *Получение заданной величины поверхностного сопротивления пленки*

Поверхностное сопротивление наносимой пленки измеряют с помощью контрольного образца, который представляет собой небольшую прямоугольную диэлектрическую подложку с двумя заранее сформированными металлическими контактами на противоположных концах. Обычно контрольный образец, или «свидетель» имеет отношение ширины к длине 1:4. Тогда, например, если необходимо получить поверхностное сопротивление  $R_s = 1 \text{ кОм}/\square$ , то напыление ведут до достижения сопротивления свидетеля  $R$  по измерительному прибору 4 кОм. Используемый измерительный прибор должен иметь несколько диапазонов измерения. В начале нанесения пленки сопротивление свидетеля будет изменяться быстро, затем медленнее. Учитывая, что при последующей стабилизации  $R$  будет уменьшаться, напыление заканчивают несколько ранее заданной величины.

Величина поверхностного сопротивления резистивной пленки определяется толщиной пленки, ее микроструктурой и микрорельефом поверхности подложки. Так как толщина пленки невелика (50—80 нм), то ее поверхностное сопротивление в значительной степени зависит от микронеровностей поверхности подложки (для ситалла СТ-50 отдельные пики достигают высоты  $\approx 30$  нм). Если посмотреть на ситалловую подложку СТ-50 на просвет, то можно обнаружить цветные разводы (фиолетовые, бежевые, и т. п.), то есть плотность материала подложки неодинакова, и поэтому микрорельеф даже на одной подложке при полировке получится различный. Кроме того, для отмывки подложек обычно применяется стандартный перекисно-аммиачный раствор, обладающий высокой химической активностью. Из-за этого у отмытой подложки может быть более развит рельеф поверхности, чем у неотмытой. Поэтому контроль

ный образец желателно изготавливать из партии тех же подложек, на которые наносится резистивный слой.

#### *Стабилизация поверхностного сопротивления резистивного слоя*

При производстве некоторых ГИС с повышенными требованиями к стабильности проводят операцию стабилизации свойств резистивного слоя. Для этого после осаждения нагревают подложки до  $T = 240\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживают в течение  $\approx 10$  мин. Процесс стабилизации заканчивается, если прекращается изменение сопротивления контрольного образца. Когда температура подложки упадет до  $200\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в камеру напускают атмосферный воздух и выдерживают подложки до достижения температуры выгрузки.

При стабилизации идет укрупнение кристаллов, и, следовательно, уменьшается сопротивление пленки. Если полученное сопротивление занижено по сравнению с заданным сопротивлением пленки, то его можно повысить, применив ионное травление резистивной пленки.

Описанные установки магнетронного напыления использовались в производстве гибридных ИС для нанесения в одном вакуумном процессе резистивных материалов типа РС-5406 или РС-3710 [8] и защитного слоя титана. Нанесение слоя с поверхностным сопротивлением  $20\text{--}1000\text{ Ом}/\square$  занимало  $2\text{--}25$  мин при токе разряда  $0,8\text{--}2\text{ А}$ . Разброс значений поверхностного сопротивления пленок в одной партии обычно не превышал  $\pm 3\%$ .

### **9.3.2. Нанесение металлизации на магнетронной установке**

На установках серии Caroline D12 получали системы металлизации ГИС, для чего наносили чередующиеся слои различных металлов, например, трехслойной системы металлизации: слои ванадия, меди и хрома [9]. Кроме того, на этих установках были реализованы следующие технологические процессы: напыление многослойной системы Ti-Ni-Ag на обратную сторону кремниевых структур и напыление толстого (до  $20\text{ мкм}$ ) слоя Al для металлизации силовых кремниевых приборов,

Решающим фактором является отсутствие большого перерыва между нанесением всех слоев, особенно адгезионного подслоя и слоя проводящего металла. Дело в том, что в случае изготовления многослойной металлизации при сравнительно длительном перерыве между осаждением пленок в вакууме материал верхней пленки конденсируется не на чистую поверхность нижней пленки, а на поверхность, покрытую слоем окисла, причем толщина окисла пропорциональна длительности паузы между нанесением слоев. Поэтому эта пауза должна быть как можно короче и не превышать  $10\text{--}20\text{ с}$ . В противном случае, тонкий слой адгезионного металла может успеть окислиться, что резко ухудшит адгезию к нему проводящего металла. Нанесение слоев за один цикл позволило

значительно улучшить межслойную адгезию и исключить расслоение структуры при дальнейших операциях.

### 9.3.3. Получение чередующихся слоев различных диэлектриков на основе кремния в одном процессе на магнетронной установке

В производстве современных полупроводниковых приборов используются чередующиеся слои различных диэлектриков для проведения тонкой фотолитографии или получения сложных пространственных структур. Особенно часто применяются чередующиеся слои на основе соединений кремния: его нитрида и оксида. Получать такие слои желательно в одном вакуумном цикле, так как это не только увеличивает производительность, но и снижает количество дефектов в слоях [10].

При нанесении покрытий на полупроводниковые структуры, в частности, из арсенида галлия, существенно ограничена возможная температура нанесения. Она должна быть не выше 300 °С. При такой температуре достаточно высокую адгезию и скорость нанесения обеспечивает метод реактивного магнетронного распыления, в котором кремниевая мишень распыляется в смеси аргона и реактивного газа, азота или кислорода [10, 11].

Установки серии Caroline D12 хорошо показали себя в таких сложных процессах, как реактивное нанесение пленок окислов и нитридов [12, 13]. Описание реактивного процесса получения пленок оксида и нитрида кремния на установке «Каролина Д-10» и его результаты приведены в главе 8 и в работе [11]. В режимах, указанных в табл. 8.8, проводили нанесение пленок на полупроводниковые пластины, содержащие структуры приборов.

Например, одной из важнейших технологических задач, которые необходимо было решить при создании высокочастотного полевого транзистора, было формирование субмикронного электрода затвора, расположенного точно в середине канавки шириной 1,5–2 мкм. Размер затвора и точность его совмещения с канавкой существенно влияли на коэффициент усиления транзистора по мощности и пробивное напряжение затвора. Наилучшие результаты были получены при использовании технологии самосовмещения электрода затвора с канавкой. Самосовмещение осуществлялось путем нанесения двухслойных диэлектрических покрытий  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Далее использовали селективность травления каждого материала. На верхнем слое нитрида кремния методом электронной литографии формировали резистивную маску с размерами окна, соответствующими размерам субмикронного электрода затвора, после чего методом ионного травления такие окна формировали в слое нитрида. Далее химическим травлением в слое оксида формировали окна размером 1,5–2 мкм. Окна вследствие изотропности химического травления оказывались точно совмещенными



с окнами в слое нитрида. Через полученную таким образом структуру сначала травили канавку в полупроводниковой подложке, а затем напылением формировали электрод затвора.

В описанной технологии самосовмещения к используемым диэлектрическим слоям предъявляли следующие основные требования: хорошая адгезия к подложке и между слоями, низкая плотность объемного заряда, низкий уровень механических напряжений и отсутствие посторонних примесей. Этим требованиям хорошо отвечают слои нитрида и оксида кремния, полученные реактивным распылением в установках серии Caroline D12.

Таким образом, разработана технология нанесения пленок кремния, его оксида и нитрида в любой комбинации. Скорость нанесения диэлектриков была не менее 1,5 мкм/час на движущуюся подложку и 15 мкм/час на неподвижную. Температура подложек во время нанесения пленок не превышала 300 °С. Кроме того, на описываемых установках были реализованы следующие технологические процессы: напыление прозрачных проводящих пленок ИТО на заготовки солнечных элементов и напыление диоксида титана на эти же изделия.

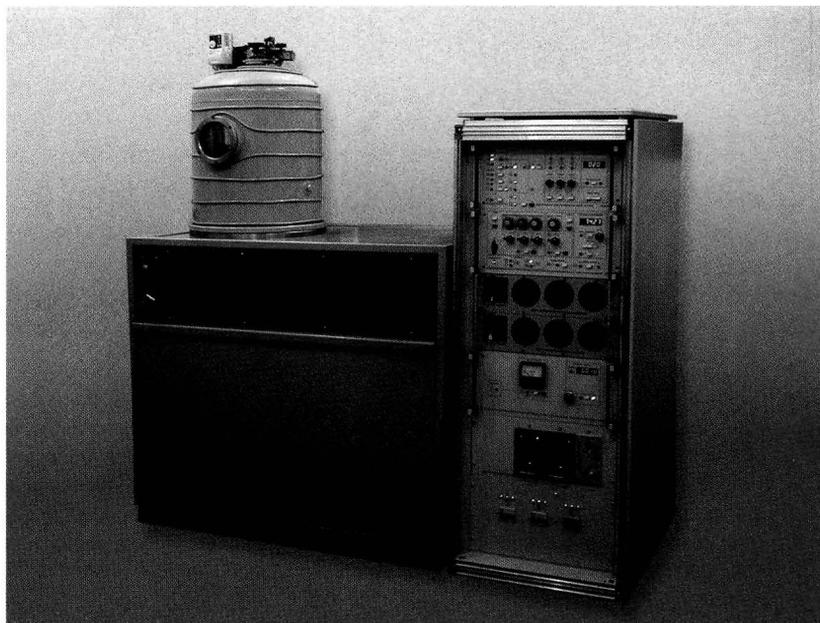
## 9.4. Резюме по напылительным установкам серии Caroline D12

1. Разработаны и выпускаются серийно вакуумные напылительные установки для нанесения слоев металлов, резистивных сплавов и диэлектриков и их многослойных комбинаций в едином вакуумном цикле.
2. В зависимости от требований заказчика установки оснащаются необходимым числом магнетронных источников, ионным источником для очистки поверхности подложек и нагревателем подложек.
3. Допустима работа источника ионов совместно с магнетроном на смеси газов. Предусмотрен вариант напыления с подачей напряжения смещения (постоянного или импульсного) на держатель подложек.
4. Предельное давление в рабочей камере не хуже  $5 \cdot 10^{-4}$  Па. Количество подаваемых (неагрессивных) газов до 3 шт. Расход подаваемых в камеру рабочих газов по одному каналу от 0 до 0,1 Вт. Суммарное давление в камере при работе магнетронов от 0,07 до 0,3 Па.
5. Температура нагрева подложек 50—300 °С. Точность поддержания температуры подложек не хуже 2—3 °С на уровне 300 °С.
6. При нанесении резистивных слоев диапазон измерения сопротивления «свидетеля» 0,02—20,0 кОм. Погрешность измерения сопротивления не хуже 1—3%.

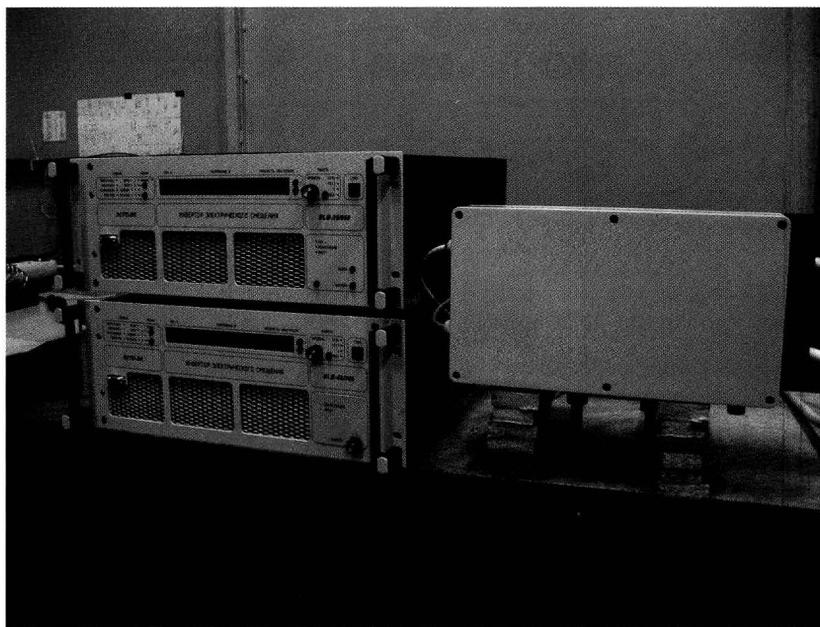
7. Установки полностью автоматизированы. Весь процесс идет под управлением встроенного компьютера с записью всех параметров процесса для последующего анализа.
8. Установки снабжены автономной замкнутой системой оборотного водоснабжения для охлаждения и нагрева технологических устройств и стенок камеры. Время подготовки установки к работе с учетом времени подготовки высоковакуумного насоса не более 100 мин.
9. Изготовленные к настоящему времени установки успешно эксплуатируются на многих предприятиях электронной промышленности.

## Литература

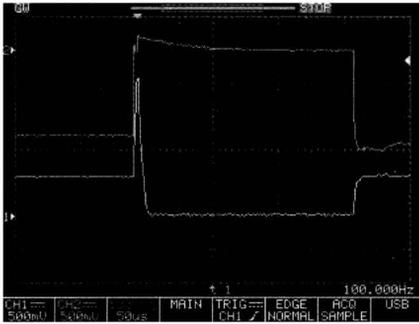
- [1]. Берлин Е. В., Сейдман Л. А. Универсальная установка для магнетронного нанесения декоративных и специальных покрытий. В книге «Труды постоянно действующего научно-технического семинара «Электроракуумная техника и технология». Т. 2 / Под ред. А. В. Горина. — М., 2003. 20—23 с.
- [2]. Берлин Е. В., Двинин С. А., Сейдман Л. А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. — М.: Техносфера. 2007. 176 с.
- [3]. Берлин Е. В., Сейдман Л. А. Напылительные установки для многослойных покрытий. — ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2006. Вып. 2. С. 88—91.
- [4]. Материалы фирмы ООО «ЭСТО-Вакуум»: <http://www.esto-vacuum.ru/invertors.htm>.
- [5]. Материалы фирмы ЗАО «Плазматех»: <http://www.plazmateh.ru>.
- [6]. Bradley J.W. and Backer H. Evidence for a propagating density structure in a pulsed DC magnetron discharge. — Surface & Coatings Technology, 200 (2005), 616—619.
- [7]. Yau B-S. and all. Tungsten doped chromium nitride coatings. — Thin Solid Films, 516 (2008), 1877—1882.
- [8]. Кондратов Н. М. Резистивные материалы: Обзоры по электронной технике. Сер. «Материалы». М., 1979. Вып. 4. 36 с.
- [9]. Берлин Е. В., Сейдман Л. А. Установка для магнетронного нанесения многослойных покрытий. — ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2003. Вып. 7. С. 58—60.
- [10]. Сейдман Л. А., Фомичев В. Н. Новое применение установки «Оратория-5»: нанесение диэлектриков на крупноформатные подложки. — Электронная промышленность. 1990. Вып. 3. С. 60—61.



**Рис. 9.1.** Внешний вид установки «Каролина Д-10»



**Рис. 9.2.** Внешний вид комплекта мощного импульсного ИП ELB-48/1000. Слева показаны два инвертора, справа — ключ-генератор паузы

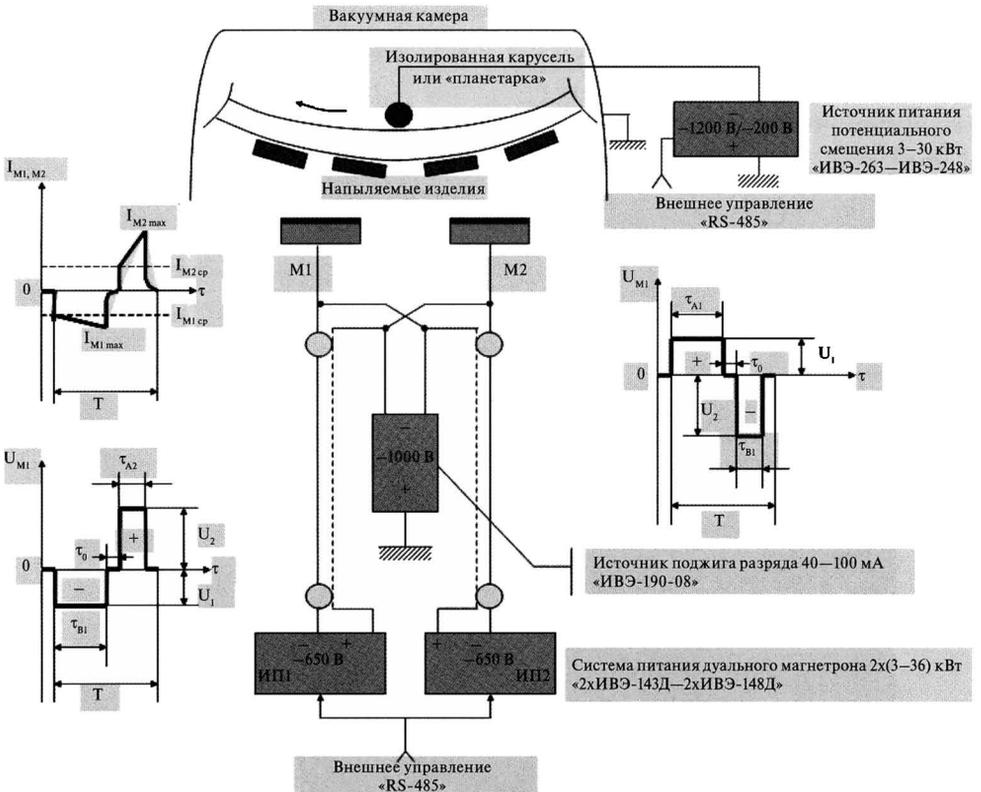


а



б

**Рис. 9.3.** Эпюры напряжения и тока импульсного разряда при срабатывании защиты от тока: *а* — при резком нарастании тока (срабатывание защиты, отключение напряжения и тока на время 300 мкс); *б* — левая часть — снижение напряжения и тока в паузе (5 мкс); правая часть — при развитии дуги — резкое снижение напряжения при плавном нарастании тока до уровня срабатывания защиты и далее — полное отключение напряжения при плавном снижении тока до нуля



**Рис. 9.4.** Электрическая схема питания дуальной распылительной системы [5]. Показаны также эпюры напряжений и токов каждого магнетрона

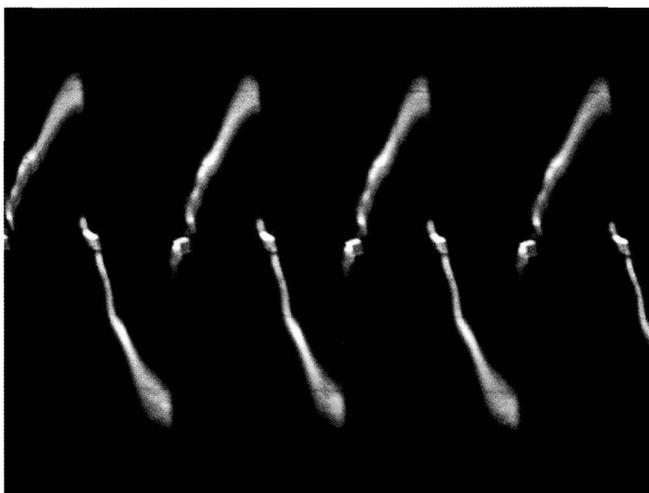


Рис. 9.5. Эпюры токовых биполярных импульсов

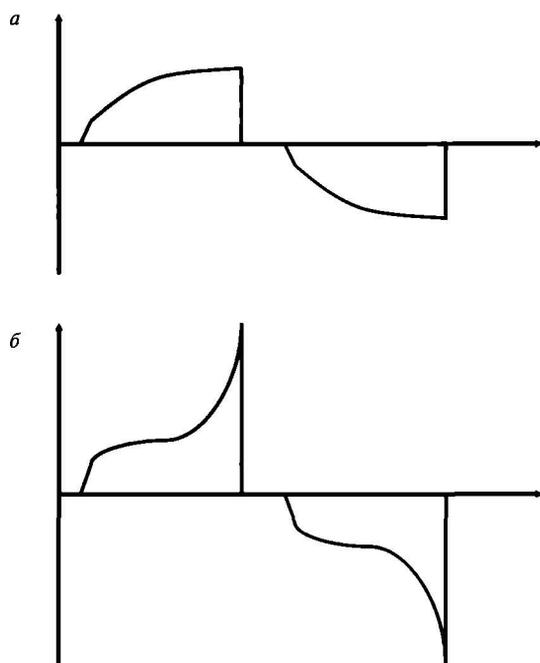
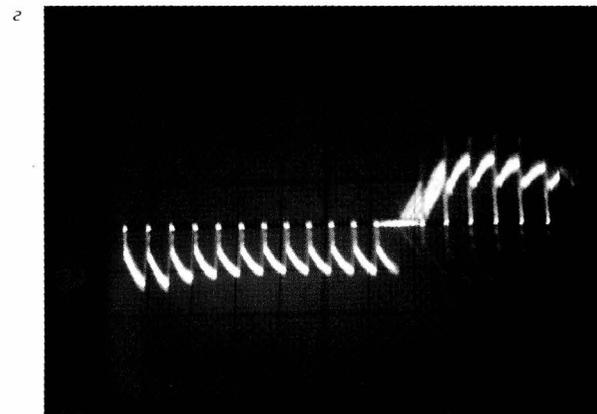
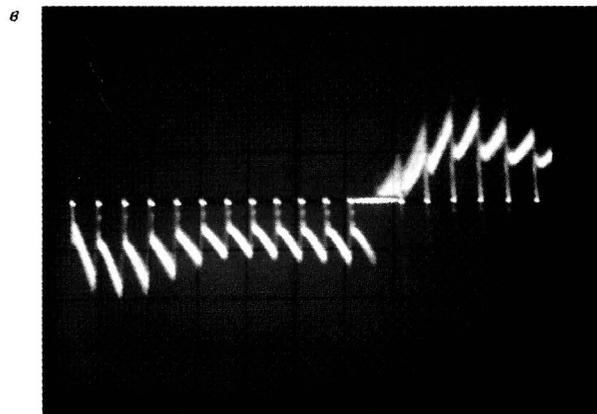
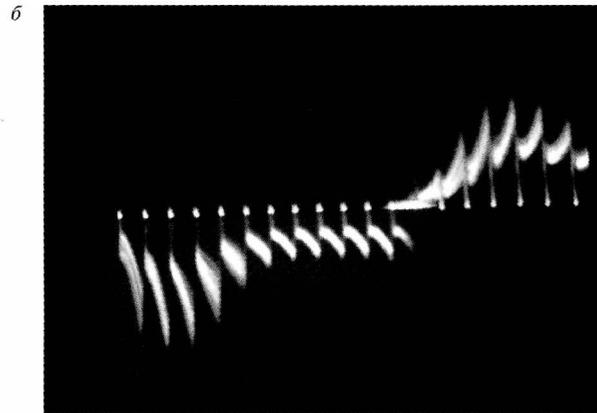
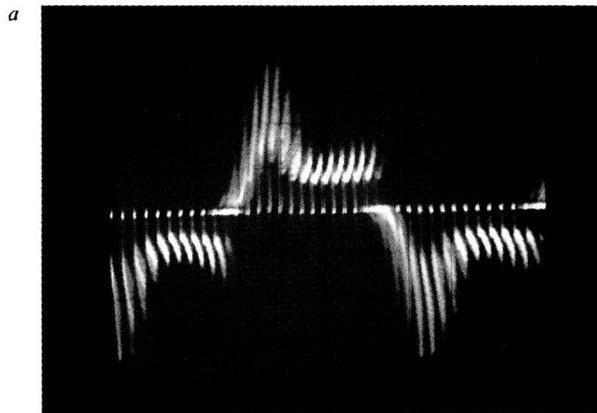


Рис. 9.6. Эпюры биполярных токовых импульсов при неохлаждаемых мишенях при среднем токе разряда: *a* — менее 20 А; *b* — более 20 А



**Рис. 9.7.** Эпюра токовых импульсов при пакетном распылении. Поток аргона в камеру последовательно увеличивался от *a* до *в* при неохлаждаемых мишенях, *г* — при охлаждаемых мишенях

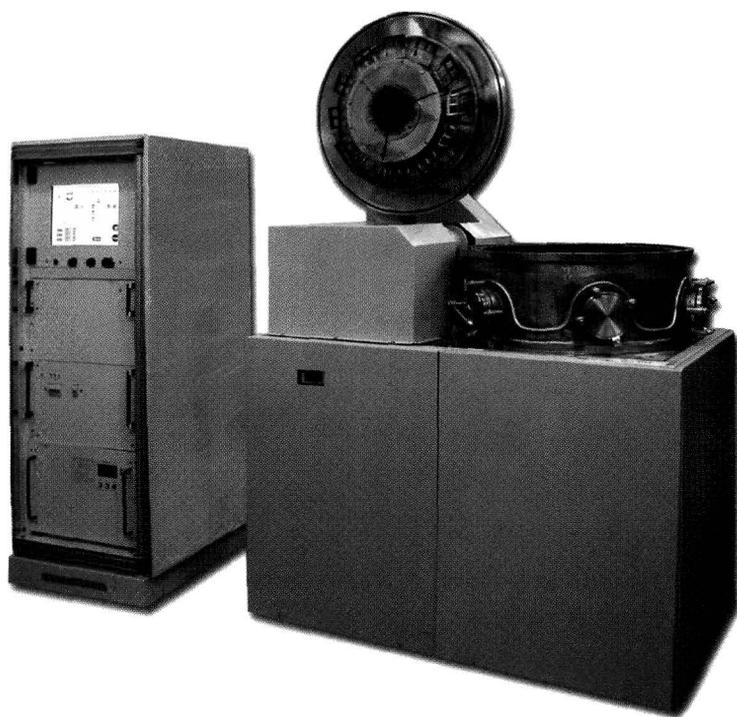


Рис. 9.8. Внешний вид установки Caroline D12 A

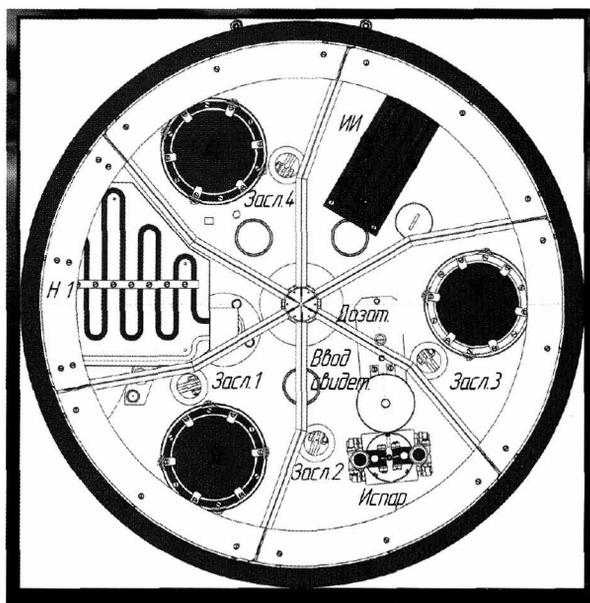
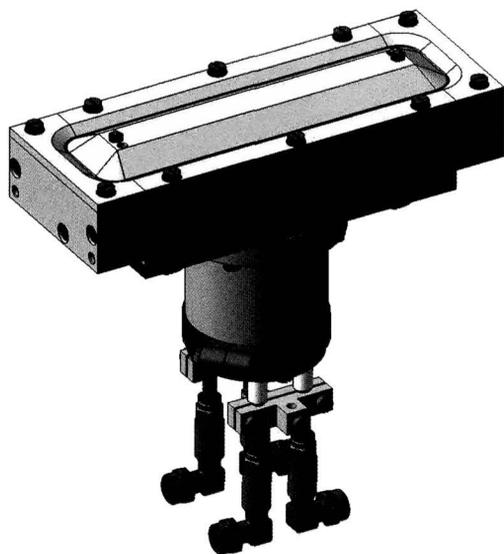
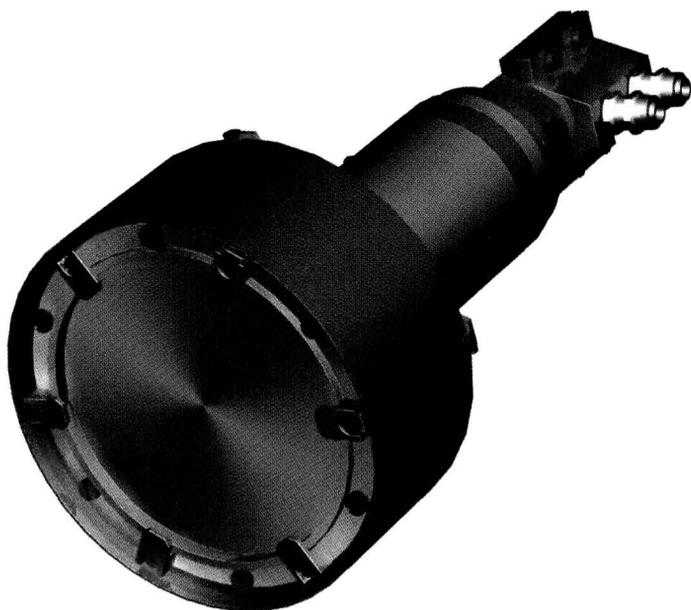


Рис. 9.9. Схема расположения технологических устройств установки Caroline D12 A



**Рис. 9.10.** Ионный источник для обработки подложек для установки Caroline D12 A



**Рис. 9.11.** Планарные магнетроны с круглыми мишенями для установки Caroline D12 A

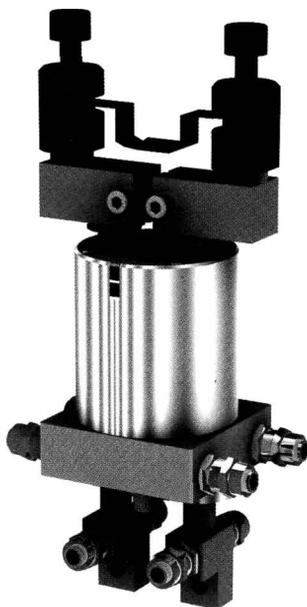


Рис. 9.12. Термический испаритель

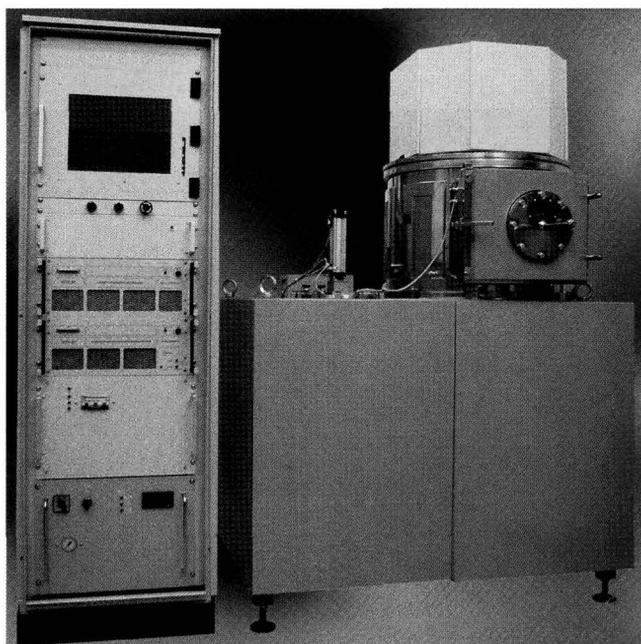
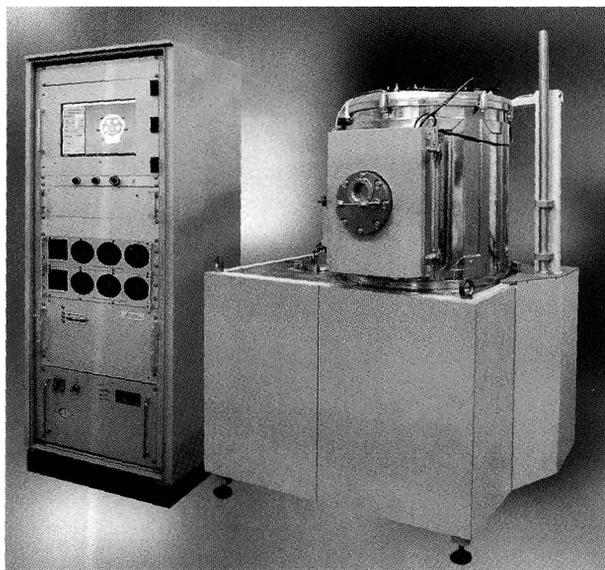
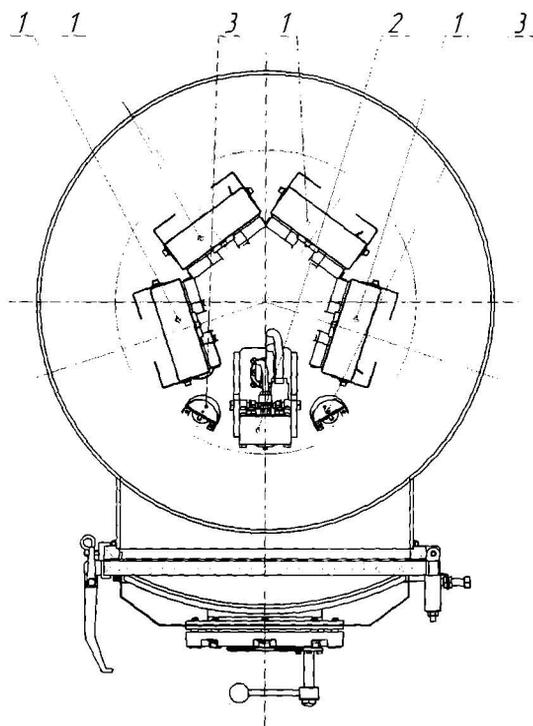


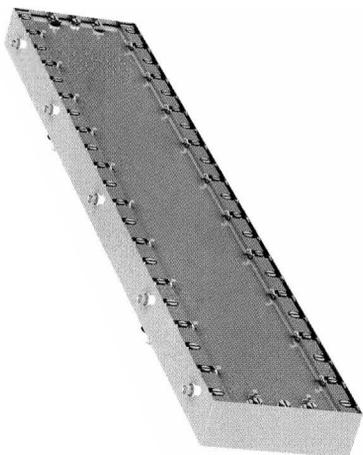
Рис. 9.13. Рабочая камера установки Caroline D12 A1



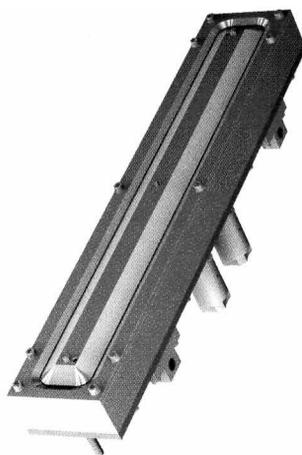
**Рис. 9.14.** Внешний вид установки Caroline D12 В



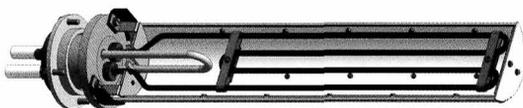
**Рис. 9.15.** Схема расположения технологических устройств установки Caroline D12 В: 1 — магнетроны, 2 — ионный источник, 3 — нагреватели подложек. Барабан подложек и заслонки не показаны



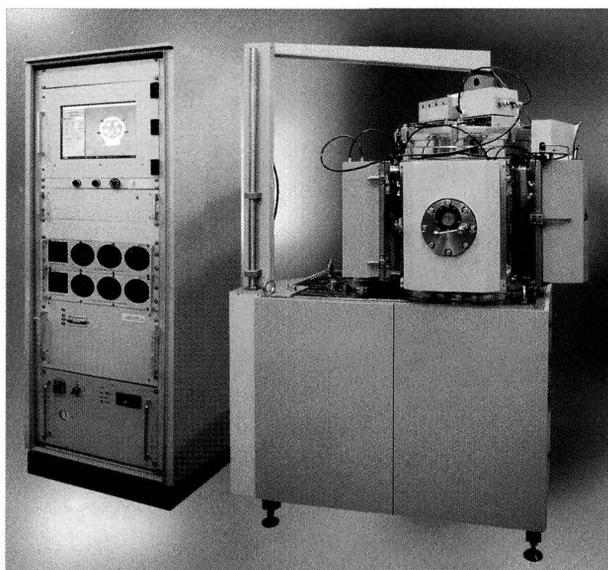
**Рис. 9.16.** Магнетрон с размерами мишени  $440 \times 100 \text{ мм}^2$



**Рис. 9.17.** Ионный источник для обработки подложек для установки Caroline D12 C



**Рис. 9.18.** Протяженный нагреватель в виде ТЭНов для установки Caroline D12 B



**Рис. 9.19.** Внешний вид установки Caroline D12 B2

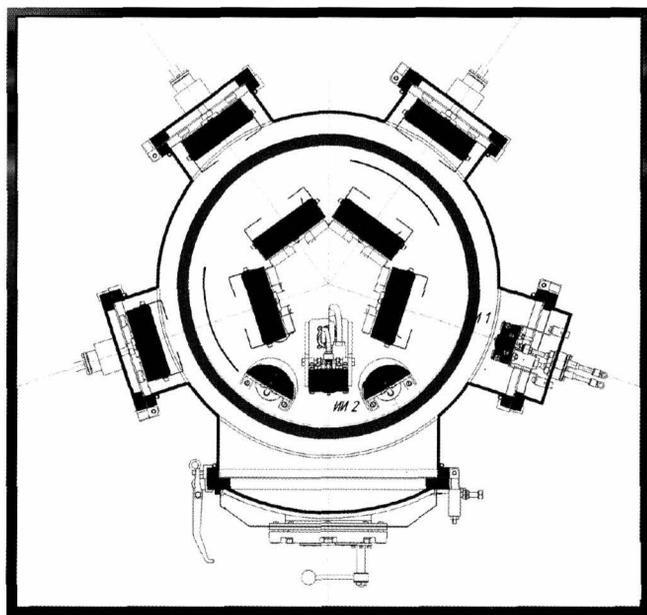


Рис. 9.20. Схема рабочей камеры установки Caroline D12 B2

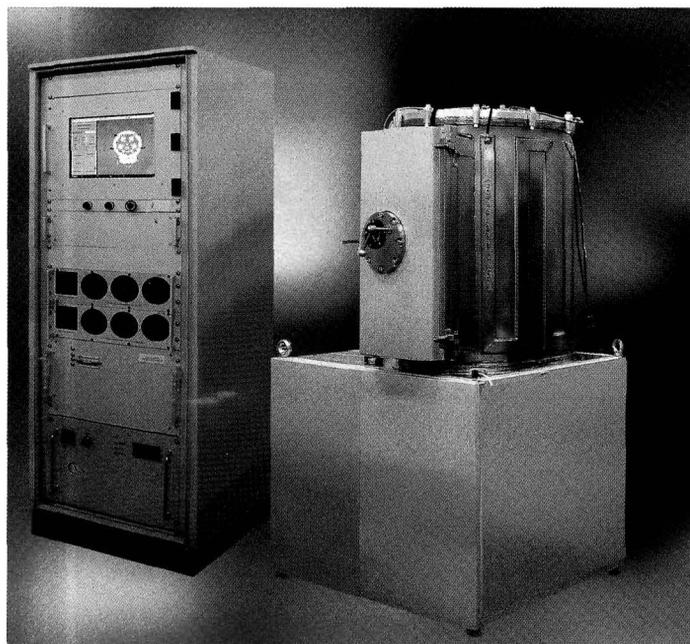


Рис. 9.21. Внешний вид установки Caroline D12 C

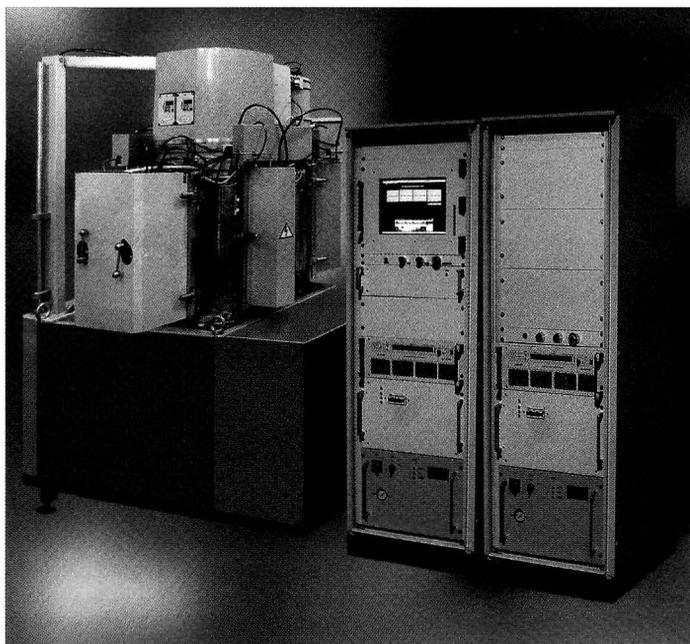


Рис. 9.22. Внешний вид Caroline D12 B1

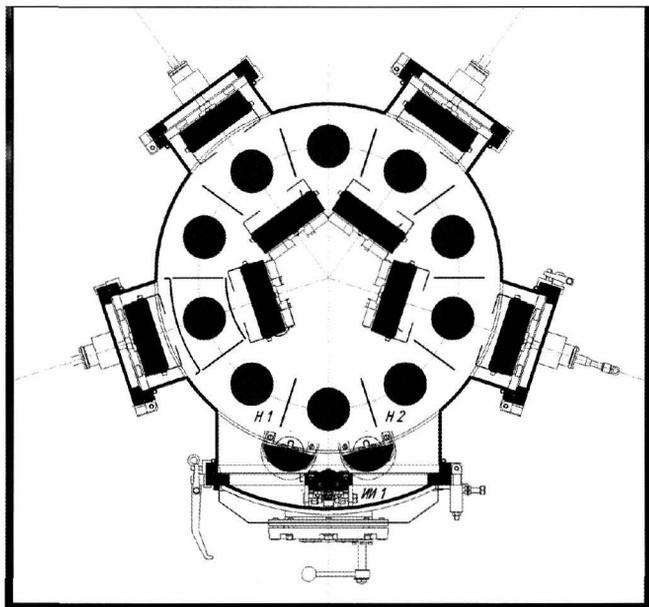
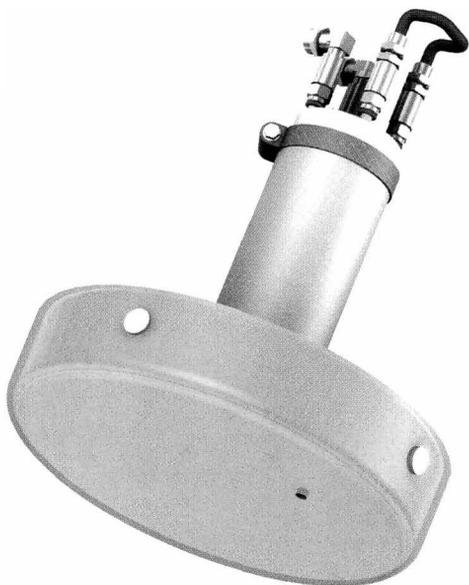
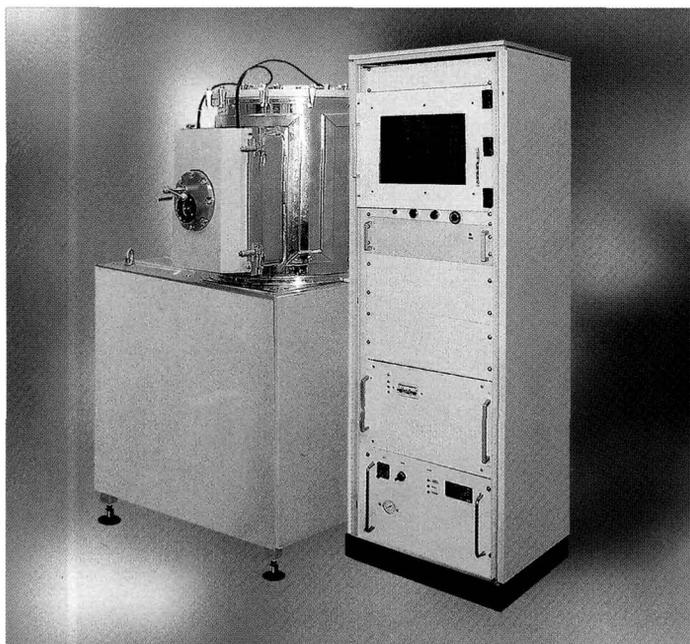


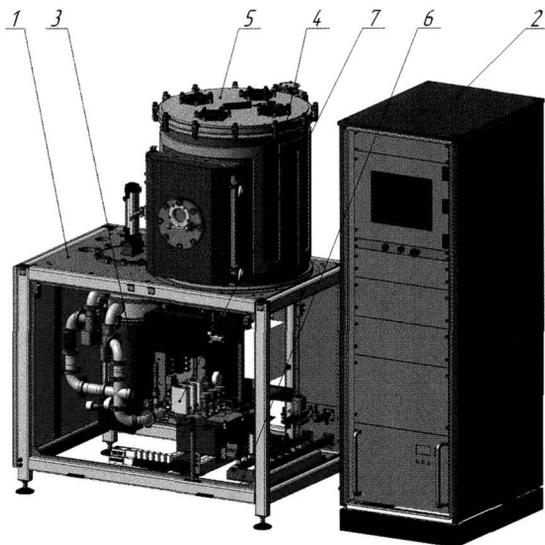
Рис. 9.23. Рабочая камера установки Caroline D12 B1



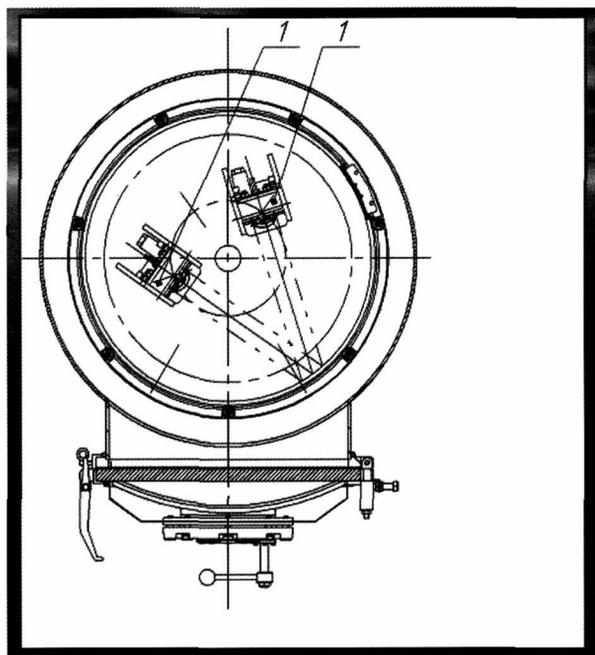
**Рис. 10.2.** Конструкция источника на индуктивно-связанной плазме (антенны)



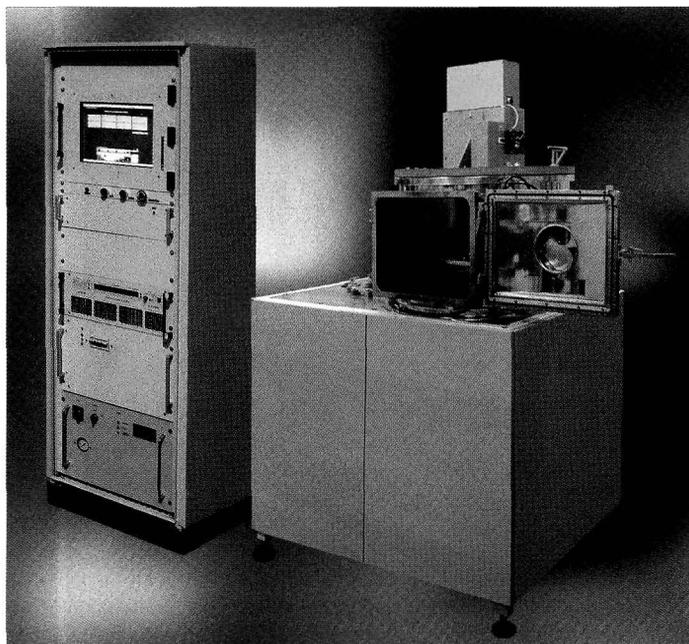
**Рис. 11.4.** Внешний вид установки Caroline IE 12



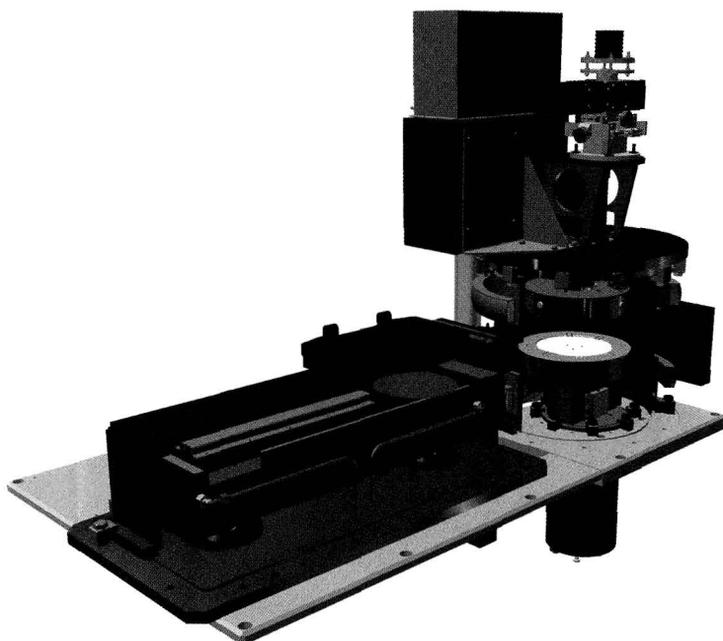
**Рис. 11.5.** Конструкторская схема установки Caroline IE 12: 1 — агрегат технологический, 2 — шкаф управления, 3 — система вакуумная, 4 — камера рабочая, 5 — крышка камеры, 6 — блок водораспределительный, 7 — система газонапуска



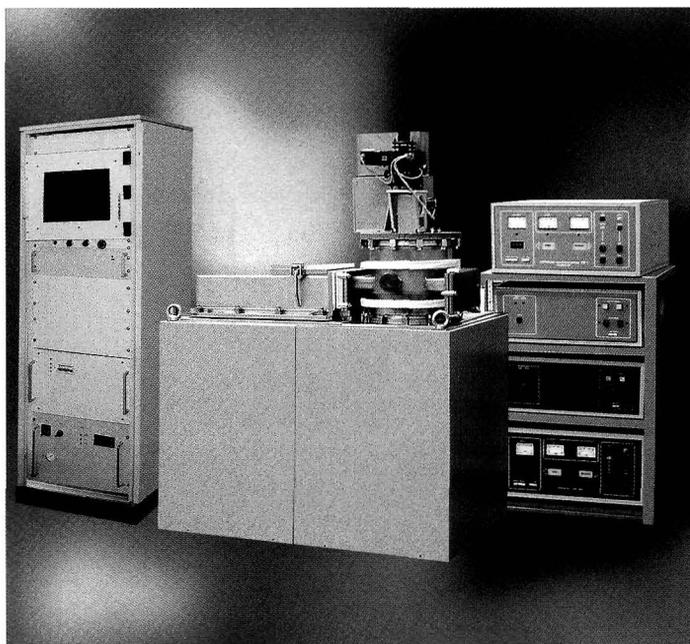
**Рис. 11.6.** Схема расположения протяженных ионных источников длиной 400 мм: 1 — источники ионов



**Рис. 11.7.** Внешний вид установки Caroline PE 12



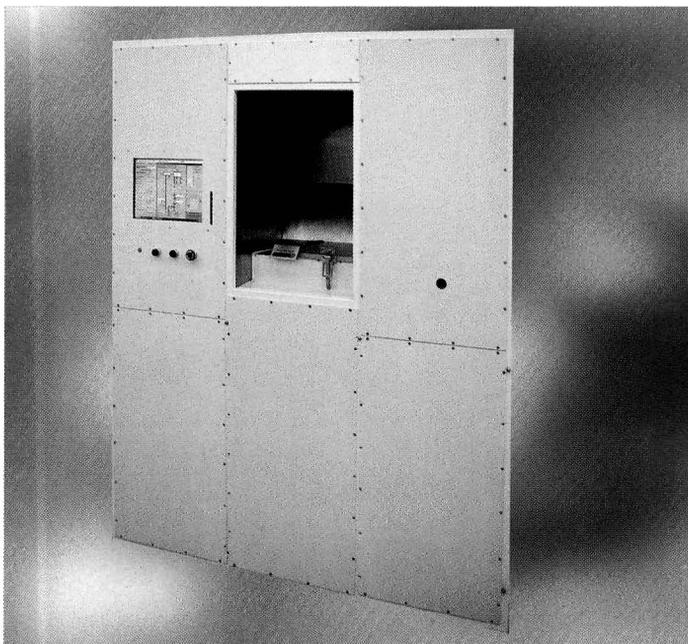
**Рис. 11.8.** Схема рабочей камеры и шлюза установки Caroline PE 15



**Рис. 11.9.** Внешний вид установки Caroline PE 15



**Рис. 11.10.** Антенна с водяным охлаждением



**Рис. 11.11.** Модификация установки Caroline PE 15 для «чистой комнаты»



**Рис. 13.1.** Внешний вид установки Caroline PECVD 15



- [11]. Берлин Е. В., Воробьев А. и Сейдман Л. А. Получение чередующихся слоев диэлектриков на основе кремния. — ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2002. Вып. 5. С. 50—52.
- [12]. Сейдман Л. А. Способы управления процессом реактивного магнетронного распыления с помощью вольтамперных характеристик разряда. — Труды постоянно действующего семинара «Электровакuumная техника и технология», п/р А. В. Горина, М., 1999. С. 8—24.
- [13]. Берлин Е. В., Воробьев А. Н. и Сейдман Л. А. Получение чередующихся слоев различных диэлектриков на основе кремния в одном процессе. В книге «Труды постоянно действующего научно-технического семинара «Электровакuumная техника и технология». Т. 2 // Под ред. А. В. Горина. — М., 2003. 15—19 с.

# ГЛАВА 10

## ТСР ИСТОЧНИКИ ПЛАЗМЫ

Тенденции развития мирового рынка электронной техники и полупроводникового производства ведут к увеличению степени интеграции гибридных и полупроводниковых интегральных схем. Степень интеграции, в свою очередь, напрямую связана как с увеличением диаметра применяемых в производстве подложек, так и с уменьшением геометрических размеров элементов полупроводниковых приборов на их поверхности. Сегодня размеры используемых подложек возросли до 300 мм, а степень интеграции выросла до одного и более миллиарда полупроводниковых приборов на одной подложке. Размеры элементов, формируемых на пластине, уменьшились до 0,06—0,1 мкм даже в серийном производстве.

При создании таких элементов после электронной литографии или фотолитографии высокого разрешения очень важно вытравливать их прецизионно с максимальной скоростью в направлении, перпендикулярном поверхности, и с минимальной скоростью в боковом направлении. Получение заданного рисунка таких малых размеров и требуемое анизотропное травление некоторых специальных материалов, применяемых в полупроводниковых приборах (нитрид кремния, двуокись кремния, нитрид галлия, арсенид галлия и т. д.), является задачей практически не разрешимой для процессов традиционного химического травления.

С этой задачей успешно справляется ионное травление. Однако из-за того, что приходится использовать высокие энергии ионов порядка 500—1500 эВ, глубина нарушенного слоя в полупроводнике достигает 20 нм [1], что резко ухудшает параметры полупроводникового прибора вплоть до полной потери работоспособности. Наиболее полно указанных целей удастся достичь, используя реактивное ионное травление [2]. В этом процессе осуществляется бомбардировка материала подложки ненаправленным потоком радикалов, получаемых из-за диссоциации в плазме молекул технологического газа, содержащего химически активные компоненты, и направленным потоком ионов активных радикалов с энергиями, не превышающими 20—200 эВ. Такие энергии в большинстве случаев безопасны для кристаллической решетки полупроводника.



Достаточно большая скорость травления достигается благодаря химическому взаимодействию активированных частиц технологического газа с материалом подложки при ионной стимуляции этих процессов, сопровождаемых термической и ионной десорбцией продуктов реакции. В результате травления образуются летучие или слаболетучие продукты, удаляемые откачными средствами или ионной бомбардировкой. Высокая плотность ионного тока и его направленность перпендикулярно плоскости подложки позволяют получать анизотропные профили травления.

В настоящее время лидерство по-прежнему удерживают высокоэффективные системы обработки, использующие плазму, генерируемую в скрещенных электрическом и магнитном полях постоянной величины [3]. В последние годы возрос интерес к системам и методам, реализующим ионно-плазменную обработку при использовании резонансных явлений в ВЧ (1—100 МГц) и СВЧ (2,45 ГГц) плазме [4, 5]. Обеспечивая генерацию плазмы высокой плотности (более  $10^{11}$  см<sup>-3</sup>) и высокие скорости обработки, эти системы создают низкий уровень теплового и зарядового воздействия на обрабатываемые структуры. Они также обеспечивают высокую чистоту процесса, поскольку работают при сравнительно низких давлениях и сводят к минимуму возможность паразитного распыления элементов внутрикамерного устройства.

В подобных устройствах используются три основных принципа создания плазмы: устройства на электронном циклотронном резонансе ЭЦР (ECR) [4], геликоновые источники плазмы [6], а также плазменные источники на индуктивно-связанном ВЧ разряде [7, 8].

ЭЦР источники позволяют получить однородную плазму в большом объеме при низком давлении газа (до  $10^{-2}$  Па), но они сложны вследствие необходимости создавать сильные магнитные поля, например, 875 Гс для частоты 2,45 ГГц, и применять мощные генераторы электрического поля СВЧ диапазона. Также вследствие того, что длина волны излучения такой частоты меньше зоны обработки подложки (12 см в вакууме), имеются трудности с равномерностью обработки подложек большого диаметра.

Источники, использующие плазму, создаваемую распространяющимся в ней геликоном, имеют гораздо более низкую стоимость при сравнимых рабочих давлениях и плотностях плазмы, однако необходимость создавать даже более слабое (50—100 Гс) магнитное поле ведет к удорожанию установки и трудностям с получением однородной плазмы при увеличении размера обрабатываемых подложек. Поэтому в современных технологических установках все шире используются источники плазмы высокой плотности на основе ВЧИ разряда (ВЧ индукционного разряда), формирующие так называемую «трансформаторно-связанную (или индуктивно-связанную) плазму» (принятая латинская аббревиатура ТСП, или ICP — Inductively Coupled Plasma). Действи-

тельно, ТСП разряд позволяет травить материалы микроэлектроники с высоким разрешением (менее 0,1 мкм) и, кроме того, осаждать слои из парогазовых смесей (плазменностимулированный CVD-процесс) [6].

Таким образом, для новых, более совершенных технологических процессов требуется создание принципиально нового вакуумного технологического оборудования, использующего перспективные физические принципы обработки. Многие ведущие производители оборудования для плазмохимического травления, такие, например, как Applied Materials Inc (Санта Клара, Калифорния), LSI Logic Corporation (Милпилас, Калифорния), LAM Research Corporation (Фремонт, Калифорния), в настоящее время активно занимаются разработкой ТСП источников. В России фирма ООО «ЭСТО-Вакуум» тоже разработала и выпускает современные ТСП источники и установки с ними, которые будут описаны ниже.

Для оценки эффективности источников плазмы существует простой технологический параметр: отношение мощности разряда к площади, с которой контактирует плазма. Дело в том, что заряженные частицы плазмы рекомбинируют на поверхностях стенок камеры, поэтому важно так конструировать источник плазмы, чтобы площадь этих поверхностей была минимальной, то есть чтобы этот параметр, являющийся мерой эффективности источника, был бы максимальным. Плоские индукционные системы с этой точки зрения имеют преимущество, так как позволяют минимизировать поверхность плазмы при значительных размерах обрабатываемых подложек (в плоской системе меньше «паразитная» площадь, на которой происходит рекомбинация заряженных частиц плазмы). Именно поэтому была выбрана плоская ТСП система, так как она позволяет иметь высокие параметры плазмы при относительно небольших мощностях ВЧ генераторов (до 1000 Вт на частоте 13,56 МГц), а обрабатываемая с высокой равномерностью площадь составляет круг диаметром до 250 мм.

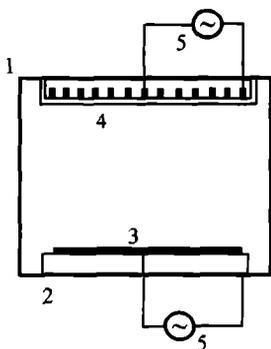


Рис. 10.1. Схема вакуумной камеры с источником на индуктивно-связанной плазме: 1 — вакуумная камера, 2 — подложкодержатель, 3 — подложка, 4 — источник на индуктивно-связанной плазме, 5 — ВЧ генераторы

Схема вакуумной камеры установки с источником на индуктивносвязанной плазме [9, 10] приведена на рис. 10.1. Электрическое поле обычно возбуждается как поле индукции плоской или цилиндрической катушки индуктивности 4. К такому ТСР источнику, часто называемому антенной, подводится ВЧ мощность от генератора 5. Подложка 3 обычно размещается на подложкодержателе 2, представляющим собой плоский электрод. Для независимого управления энергией ионов, бомбардирующих подложку, к подложкодержателю подводится напряжение смещения от дополнительного источника 5.

ТСР системе свойственны описанные ниже особенности, которые необходимо учитывать при проектировании и эксплуатации установок.

Исследования баланса заряженных частиц в плазме показали, что физические явления различны в момент возбуждения разряда и в стационарном рабочем режиме антенны [11]. Время жизни электронов при возбуждении разряда оказывается много меньше их времени жизни в стационарном разряде. Дело в том, что в стационарном разряде обычно существует потенциальный барьер, отражающий электроны на границе плазмы. А при возбуждении разряда потенциальный барьер отсутствует. Из-за этого ВЧ поле в разрядной камере, необходимое для зажигания разряда, обычно больше, чем поле в стационарном разряде. А в области низких давлений существуют условия, при которых существование стационарного разряда возможно, а его инициация в силу недостаточности ионизации — нет. Тогда поджиг разряда в данных условиях осуществляют кратковременным увеличением давления в разрядной камере или наложением на занятую плазмой область постоянного магнитного поля, тормозящего уход электронов на стенку камеры.

Эффективность ТСР источника тем выше, чем выше коэффициент его связи с плазмой. Для увеличения коэффициента связи необходимо уменьшать расстояние между индуцирующим витком и плазмой. Физическим ограничением этого расстояния, при достижении которого наблюдается существенное увеличение коэффициента связи между током в источнике и индуцированным током в плазме, следует считать глубину проникновения поля в плазму  $\Lambda$  в рабочем режиме. В плазме, в отличие от идеального проводника, индуцируемый ток распределен по ее поверхностному слою толщиной порядка  $\Lambda$  (для электронной плотности  $10^{11} \text{ см}^{-3}$  получаем  $\Lambda = 1,7 \text{ см}$ , а для  $10^{12} \text{ см}^{-3}$   $\Lambda = 0,51 \text{ см}$ ). Поэтому дальнейшее уменьшение расстояния между антенной и границей плазмы тоже ведет к росту коэффициента связи, хотя и не такому значительному, как при движении с расстояний, больших  $\Lambda$ .

Конструктивным ограничением размера, до которого можно уменьшать расстояние между антенной и плазмой, следует считать толщину диэлектрика, их разделяющего. Эта толщина определяется термомеханической, химической и электрической прочностью экранирующего диэлектрического материала.

Кроме того, прочностные характеристики окон из диэлектрика выходят на первый план в конструкциях ТСР источников, где окно разделяет антенну, находящуюся на атмосфере, и вакуумный объем.

Помещенная внутри рабочей камеры антенна кроме наведения тока в плазме способна наводить паразитные токи в металлических стенках рабочей камеры. Для выяснения условий, при которых эти токи незначительны, рассмотрим магнитное поле, создаваемое совместно токами, текущими по антенне и по плазме. При больших плотностях электронов, обеспечивающих высокую проводимость плазмы, и расположении антенны вблизи поверхности плазмы магнитные поля этих токов взаимно компенсируют друг друга. Результирующее магнитное поле, создаваемое этими токами на расстоянии  $H$ , превышающем расстояние между током в антенне и током в плазме, резко падает при удалении от антенны (пропорционально  $1/H^3$ ). В реальной системе такой спад магнитного поля начинается при удалении от антенны на расстояние, равное сумме расстояния от антенны до границы плазмы и глубины проникновения поля в плазму —  $\Delta$ . Глубина проникновения не превышает утроенной толщины скин-слоя в плазме, то есть от 0,5 до 1,7 см. Эксперименты подтвердили, что наведенные в стенках камеры токи практически не сказываются на характеристиках антенны в рабочем режиме, если антенна удалена от металлической поверхности рабочей камеры на расстояние, большее утроенной глубины скин-слоя в плазме.

Одной из проблем при разработке установок, в которых антенна размещается внутри рабочей камеры, является предотвращение процессов плазмообразования между антенной и близлежащими стенками камеры или фланцем, на котором она размещается. Такие процессы приводят к снижению эффективности процесса плазмообразования в рабочей области между антенной и подложкодержателем, так как на образование плазмы в нерабочей области тратится значительная часть подводимой энергии.

Вероятность образования плазмы в нерабочей зоне зависит от величины зазора, электрического поля, давления газа, формы поверхностей. Поскольку расстояние между антенной и поверхностью рабочей камеры обычно существенно меньше, чем расстояние от антенны до подложкодержателя, то при низких давлениях, когда длина свободного пробега ионизирующих электронов достаточно велика, генерация плазмы происходит преимущественно в области между антенной и подложкодержателем. Вероятность процессов ионизации за антенной существенно снижается также из-за высокого значения электрического поля в сравнительно малом зазоре между антенной и стенкой камеры, так как при очень сильных полях уменьшается сечение ионизации молекул газа электронами. Тем не менее, при сравнительно высоких давлениях газа пробой в нерабочих областях вакуумного объема возможны.



Для исключения этого эффекта достаточно заполнить пространство между антенной и поверхностью рабочей камеры твердым диэлектриком (полностью или частично). Влияние частичного заполнения пространства диэлектриком связано с увеличением вероятности рекомбинации электронов и ионов на поверхности диэлектрика. Это уменьшает время жизни электрона в зазоре и увеличивает поле, необходимое для поддержания там плазмы.

При обработке полупроводниковых структур, чувствительных к зарядовому и энергетическому воздействию, важной проблемой является снижение электрического поля вблизи обрабатываемой подложки. В этом случае необходимо минимизировать ВЧ поле в окрестности подложки, что обеспечит малую энергию бомбардирующих ионов, а также предотвратит пробой тонких диэлектрических слоев на подложке. С этой целью подложка должна быть удалена от антенны на расстояние, не меньшее утроенной глубины проникновения поля в плазму. Поскольку обычно расстояние между антенной и подложкой превышает 5 см (при меньших расстояниях затрудняется поджиг разряда и растет минимальное давление, при котором может существовать стационарный разряд), то в установках, использующих ТСП разряд, указанное условие выполняется практически всегда.

Таким образом, источники ВЧ плазмы на ТСП разряде обладают следующими преимуществами по сравнению с источниками плазмы других конструкций:

1. ТСП разряду не нужны электроды (катод и анод), поэтому нет проблемы распыления их материалов. Кроме того, отсутствие металлических (а тем более накаливаемых) электродов позволяет источнику работать длительное время с химически активными газами.
2. ТСП разряд удается зажигать при более низком давлении, чем разряд на постоянном токе.
3. Высокая достигаемая концентрация плазмы (примерно  $10^{12}$  см<sup>-3</sup>).
4. Низкий потенциал плазмы относительно изолированной подложки.
5. Возможно регулирование энергии ионов, бомбардирующих обрабатываемые подложки, изменением потенциала на подложкодержателе.
6. Высокая равномерность ионного тока на подложку большого диаметра.
7. Высокий КПД использования ВЧ мощности генератора, достигаемый за счет уменьшения рабочего объема плазмы и нерабочих поверхностей этого объема.
8. Достаточная простота конструкции антенны и удобство ее монтажа в рабочей камере установки.
9. Низкая «цена иона», то есть электрическая энергия генератора, затраченная на образование одного иона в установившемся разряде, всего 60—100 эВ/ион [12].

Исходя из этих требований, фирмой ООО «ЭСТО-Вакуум» был создан «Источник ионов высокой плотности» (антенна) [13]. Источник изображен на рис. 10.2 на цветной вклейке.

Антенна имеет форму цилиндра высотой 50 мм. Она снабжена коаксиальным герметичным подводом ВЧ мощности и вводами водяного охлаждения. Корпус антенны, отделяющий ее от плазмы, сделан из кварца толщиной 4 мм. Внутри корпуса расположены четыре спиральные катушки, витки которых выполнены из медной трубки диаметром 6 мм. Особенностью данной конструкции является совмещение спиралей в одном объеме так, что они вложены друг в друга. Это дало возможность уменьшить габариты антенны и сконцентрировать излучаемую мощность. Поэтому при сравнительно невысоких ВЧ мощностях (200—800 Вт) удалось получить высокую концентрацию плазмы (более  $1 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>) при высокой ее равномерности.

В силу своих конструктивных особенностей антенна так же, как и магнетрон, могла встраиваться в уже существующие установки для их модернизации. Антенна неоднократно применялась для модернизации промышленных установок плазмохимического травления, например, JIR-260 и RDE-300 фирмы Alcatel, и отечественных серийных установок типа УВН-71ПЗ (такая модификация называлась «Каролина 10 ПХТ»).

Антенна нашла применение и в нижеописанных специализированных установках для ионно- и плазмохимического травления и осаждения тонких пленок, разработанных и серийно выпускаемых фирмой ООО «ЭСТО-Вакуум». В этих установках различного назначения реализовано основное преимущество ТСР источника — раздельное управление концентрацией плазмы (и соответственно плотностью ионного тока) и энергией ионов, для чего применяются отдельные генераторы для питания антенны и подложкодержателя.

Ниже описаны установки фирмы ООО «ЭСТО-Вакуум», созданные для реактивного ионноплазменного травления. Причем ввиду необходимости разработки процессов травления, отвечающих разнообразным требованиям, предъявляемым технологией полупроводниковых приборов (анизотропность, селективность, малые воздействия на маску и подложку), описываемые установки проектировались для обеспечения возможности реализации различных режимов травления: с высокой скоростью травления или с максимальной анизотропией.

# ГЛАВА II

## ВАКУУМНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИОННОГО И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ФИРМЫ ООО «ЭСТО-ВАКУУМ»

### II.1. Установка для реактивного ионноплазменного травления «Каролина РЕ 4» («Эра-3М», «Эра-4»)

Установка «Каролина РЕ 4», выпускавшаяся с 1995 года вначале под марками «Эра-3М» и «Эра-4» [14], была первой отечественной установкой для реактивного ионноплазменного травления с ТСР источником.

Установка была предназначена для плазмохимического или ионнохимического удаления фоторезиста, травления полиимида, оксидов и нитридов кремния, титана, тантала, циркония, резистивных материалов типа РС-3710 в технологии гибридных интегральных схем на различных подложках, в том числе и на платах с многоуровневой металлизацией.

Установка реактивного ионного травления была выполнена в виде двух отдельных модулей: рабочая камера с вакуумным постом и стойка питания и управления.

#### *Рабочая камера установки*

Антенна диаметром 220 мм была смонтирована на отдельном фланце в нижней плите рабочей камеры. Она располагалась соосно с рабочим столиком напротив обрабатываемой подложки на расстоянии, регулируемом в диапазоне 60—120 мм. На этом же фланце вне камеры монтировалось специальное устройство согласования антенны, к которому подключался ВЧ генератор УВ-1 с частотой 13,56 МГц и регулируемой мощностью от 100 до 1000 Вт. Перед антенной со стороны столика образуется зона чрезвычайно концентрированной плазмы в виде цилиндра с площадью основания, равной площади антенны. При таком размере антенны равномерность травления термической двуокиси кремния на под-

ложке диаметром 150 мм составляла  $\pm 1\%$ , а при обработке подложек диаметром до 200 мм — не хуже  $\pm 5\%$ .

Обрабатываемые подложки диаметром до 150 мм размещались на водоохлаждаемом столике диаметром 160 мм или на прямоугольном с размерами  $240 \times 250$  мм<sup>2</sup>. Столик закреплялся на верхней крышке вакуумной камеры. Через нее проходили электрические выводы столика и вывод зонда Лэнгмюра, используемого для контроля параметров плазмы.

В плоскости столика за пределами вакуумного объема на специальных кронштейнах размещалась электромагнитная система. Она состояла из электромагнитной катушки, ось которой совпадает с осью системы. Потребляемый ею ток регулировали от нуля до 3 А. Электромагнитная система использовалась для создания магнитного поля в рабочей зоне, что необходимо при работе с сильно диссоциирующими газами, когда при зажигании плазмы резко меняется давление в камере и возникает необходимость «досогласовать» ВЧ генератор с плазмой. В этом случае заранее включенное магнитное поле напряженностью всего 10—15 Гс существенно упрощает процесс согласования. Это позволяло повысить плотность плазмы еще на 50—70%. Эксперимент показал, что в одних и тех же условиях разряда и расхода газа скорость травления монокристаллического кварца при включении магнитно-резонансной системы увеличивалась почти в два раза (с 0,33 мкм/мин до 0,57 мкм/мин).

#### *Вакуумная и газовая системы установки*

Вакуумная система установки была подсоединена к вакуумной камере через электромеханический затвор ЗВЭ-160. Вакуум в камере установки создавался с помощью диффузионного насоса Н-160, который имел скорость откачки 0,7 м<sup>3</sup>/с, и заливной азотной ловушки с Ду-160. Применение залитой жидким азотом ловушки в большинстве случаев предотвращает попадание в диффузионный насос продуктов реакции и рабочих газов. На азотной ловушке был закреплен датчик наличия жидкого азота в ловушке. Ловушка с помощью устройства подачи жидкого азота из комплекта установки была подключена к сосуду с жидким азотом. Управление подачей жидкого азота в ловушку было выведено на лицевую панель блока управления вакуумной системой.

Для плавной регулировки скорости откачки камеры в патрубке, соединяющем вакуумную камеру с откачной системой, имелась дроссельная заслонка. Снижение с ее помощью эффективной скорости откачки вакуумной камеры увеличивало давление рабочих газов в камере без увеличения газовой нагрузки на откачную систему, что используется иногда для облегчения зажигания плазмы при предельно низких рабочих давлениях. После зажигания плазмы заслонка снова открывалась.

Для предварительной откачки камеры и поддержки работы диффузионного насоса был предусмотрен форвакуумный агрегат АВР-50. Обслуживание откач-

ных средств должно проводиться с учетом накопления в них токсичных газов и продуктов травления. Для этого замену масла в обоих насосах проводят одновременно через два месяца двухсменной работы. Из этих же соображений выхлоп форвакуумного агрегата и газы после продувки камеры направляли в магистраль вытяжки.

Газовая система установки состояла из трехканальной системы управления газонапуском и трех каналов газонапуска на базе регуляторов расхода газа РРГ-9 с электромагнитными запорными клапанами. Расход рабочего газа регулируется от 0 до 0,1 Вт. Все газовые магистрали установки были выполнены из нержавеющей стали. Система управления газонапуском размещена на лицевой панели вакуумного поста в удобном для оператора месте.

#### *Стойка питания и управления установки*

Стойка питания и управления установки располагается вплотную к вакуумному посту справа. Она содержит:

- блок управления вакуумной системой,
- ВЧ генератор УВ-1 для питания антенны,
- НЧ или ВЧ генератор, подключенный к столику для создания смещения,
- многоканальный вакуумметр БПДВ,
- источники питания электромагнита и лазера.

НЧ генератор напряжения смещения выдает сигнал, имеющий форму меандра. Частота генератора 100 кГц, поэтому согласующее устройство НЧ генератору не требуется. Измерительные приборы генератора показывают также ионный ток, текущий в цепи генератора, и амплитудное значение НЧ напряжения.

Для подачи на рабочий столик смещения вместо НЧ генератора на стойке может быть установлен второй генератор типа УВ-1. Тогда в нижней задней части первого модуля установки располагается согласующее устройство, соединяющееся ВЧ кабелем с рабочим столиком и генератором ВЧ, подающим смещение на столик.

#### *Работа установки*

После достижения в камере нужного по технологии остаточного давления (реально достижимое не хуже  $6 \cdot 10^{-4}$  Па) в камеру напускаются технологические газы. Чем ниже рабочее давление технологических газов, тем ниже скорость травления, но выше анизотропия травления. Поэтому для прецизионного травления использовали рабочее давление примерно  $6 \cdot 10^{-2}$  Па, а для ускоренного травления —  $4 \cdot 10^{-1}$  Па. Затем включается ВЧ генератор в режиме стабилизированной мощности, величина которой регулировалась в диапазоне от 100 до 1000 Вт.

Концентрация плазмы и плотность ионного тока на подложку определяются мощностью, подаваемой на антенну от ВЧ генератора, и давлением в ка-

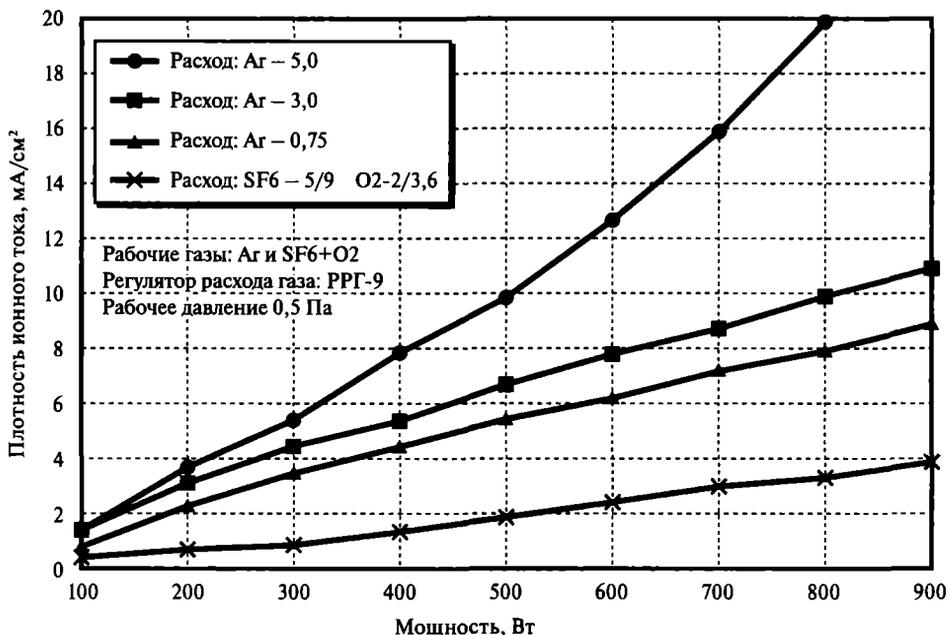


Рис. 11.1. Плотность ионного тока в зависимости от мощности, подводимой к антенне

мере, а также используемым реактивным газом (рис. 11.1). Зонд Ленгмюра, установленный около подложкодержателя, дает возможность оценить плотность ионного тока. Она практически линейно зависит от ВЧ мощности, подводимой к антенне (рис. 11.1–11.2). Плотность плазмы, в свою очередь, прямо

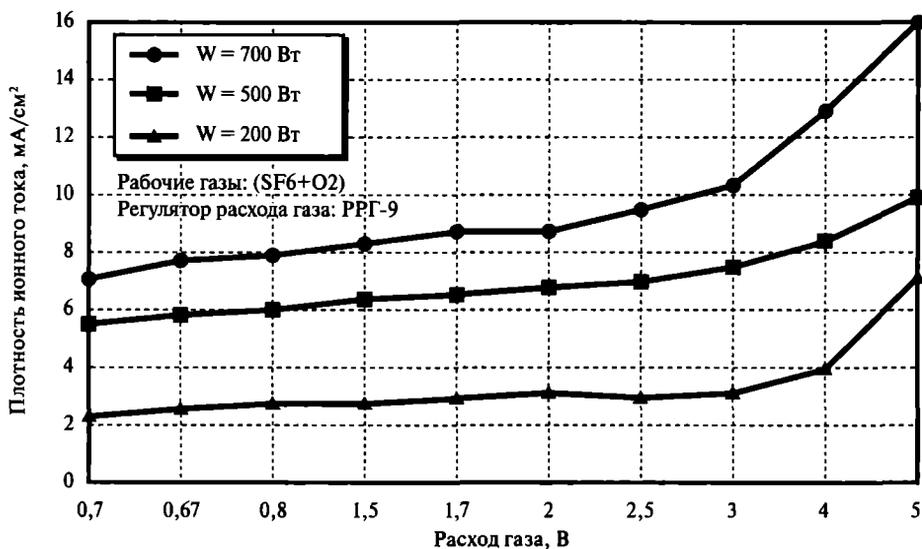


Рис. 11.2. Плотность ионного тока в зависимости от расхода рабочего газа: смеси  $\text{SF}_6 + \text{O}_2$

пропорциональна плотности ионного тока, что дает возможность оценить ее по графикам на рис. 11.1—11.2. Оценочным расчетом из зависимости плотности ионного тока от мощности ВЧ в антенне было получено, что при мощности 800 Вт в среде аргона достигается очень высокая концентрация плазмы (более  $1 \cdot 10^{12}$  электронов в  $\text{см}^3$ ). Кроме того, из графика на рис. 11.2 следует, что величина плотности ионного тока растет пропорционального потоку технологического газа.

Без подачи смещения на столик разность потенциалов столика и пламы составляет всего несколько вольт. А при подаче напряжения смещения от ВЧ или НЧ генератора эта разность увеличивается от десятков до нескольких сотен вольт. Ионы, ускоряющиеся в сторону обрабатываемого объекта на границе плазмы разностью потенциалов между плазмой и подложкодержателем, приобретают энергию, определяемую этим потенциалом. Мощность, приносимая на подложку ионами, ограничена сверху стойкостью используемых фоторезистов или электронорезистов. Конкретное значение мощности смещения устанавливали таким, чтобы потенциал смещения был в диапазоне минус 20—200 В относительно стенок камеры. Такой режим обеспечивал скорость травления двуокиси кремния — 1 мкм/мин, монокристаллического кремния — до 10 мкм/мин и нитрида галлия — 0,12—1,2 мкм/мин (естественно, в различных технологических средах и при различных давлениях).

Величина ионного тока на подложку контролируется по амперметру генератора НЧ (если для смещения используется этот генератор). Действительная величина ионного тока равна разности показаний амперметра в присутствии плазмы и без нее. В отсутствии плазмы величина тока генератора обусловлена емкостью конденсатора, образованного столиком и стенками камеры.

Из-за выпрямляющих свойств приэлектродного плазменного слоя энергия направленного движения «к подложке» извлекаемых из плазмы ионов при знакопеременном смещении имеет величину, близкую к удвоенной амплитуде смещения. При униполярном (отрицательном) импульсном смещении — величину амплитуды этого смещения. Величина и стабильность напряжения смещения, а также тока генератора НЧ служат показателями воспроизводимости режима травления от процесса к процессу.

В случае ВЧ смещения пользовались простой зависимостью — ионный ток считался равным отношению ВЧ мощности, подаваемой на подложкодержатель, к потенциалу смещения, измеряемому относительно стенки камеры. Например, при ВЧ мощности 200 Вт отрицательный потенциал смещения составляет 100 В, следовательно, полный ионный ток составляет 2 А, и при площади стола  $0,02 \text{ м}^2$  получаем плотность ионного тока  $100 \text{ А/м}^2$  ( $10 \text{ мА/см}^2$ ). Правильность подобного представления проверялась при травлении ряда материалов с известной зависимостью скорости травления от плотности ионного тока, на-

пример, диоксида кремния, скорость травления которого определяется ионной составляющей и линейно зависит от плотности ионного тока. Совпадение было достаточным для практического применения.

## 11.2. Шлюзовая установка реактивного ионноплазменного травления Caroline PE 11 («ЭРА 5»)

Установка Caroline PE 11, также как и вышеописанная установка «Каролина PE 4», была предназначена для реактивного ионноплазменного травления некоторых специальных материалов, применяемых в производстве изделий микроэлектроники. От установки «Каролина PE 4» данная установка отличается, в основном, наличием шлюза загрузки, установленного на переднем фланце рабочей камеры. Шлюз имеет открываемую (откидывающуюся) камеру, внутри которой на подвижном штоке установлен изолированный, водоохлаждаемый столик-подложкодержатель, на котором крепятся обрабатываемые изделия. Подвод и слив воды (охлаждающей или прогревающей жидкости) на подложкодержатель выполнены из диэлектрического шланга длиной не менее 1,5 м. Шлюз имеет клапан напуска воздуха в шлюз, систему форвакуумной откачки и вакуумный затвор, отделяющий камеру шлюза от рабочей камеры на время проведения загрузки-выгрузки изделий.

При открытом затворе шлюза и достигнутом необходимом вакууме в рабочей камере подложкодержатель на штоке с помощью пневмоцилиндров перемещают в рабочую камеру. При этом камера шлюза отсекается по вакууму от рабочей камеры специальной затворной тарелкой, упруго закрепленной на корпусе штока. Этот элемент исключает попадание рабочих газов и продуктов травления в камеру шлюза во время процесса обработки.

Загрузка и выгрузка изделий производится через шлюз. При этом столик с обработанными изделиями извлекается из рабочей камеры через шлюзовую камеру на атмосферу, и перегрузка стола осуществляется вручную. Это не совсем правильно с точки зрения выноса продуктов реакции, возможно осевших на арматуре столика на атмосферу, но позволяет загружать в шлюзовую установку изделия нестандартных размеров, осколки пластин и даже объекты неплюсской формы.

На заднем фланце рабочей камеры смонтирована антенна такая же, как в установке «Каролина PE 4», с возможностью перемещения ее вдоль продольной оси камеры и устройство согласования.

К боковому фланцу рабочей камеры крепится патрубок с датчиками измерения вакуума, соосно с ним патрубок с управляемой дроссельной заслонкой, высоковакуумный затвор камеры и, в специальном исполнении, криогенная ловушка, отсекаемая от высоковакуумного насоса вторым высоковакуумным затвором. Криогенная ловушка имеет возможность автономной регенерации, при этом продукты реакции и сконденсированные газы не попадают ни в рабочую камеру, ни в высоковакуумный насос. В варианте установки без криогенной ловушки оба высоковакуумных затвора изымаются из комплекта установки, и разгон высоковакуумного насоса осуществляется на откачанную до предварительного вакуума рабочую камеру.

Установка состоит из вакуумного агрегата, модуля травления, модуля газонапуска, шкафа управления, блоком оборотного водоснабжения и собственным компрессором. Все управление установкой сосредоточено в стойке управления, размещенной справа от модуля травления. Разделение установки на относительно небольшие агрегаты сделано специально для упрощения транспортировки и монтажа установки. С той же целью модули снабжены собственными колесами. На каркасе модуля травления горизонтально закреплена цилиндрическая рабочая камера с навесной магнитной системой в виде двух электромагнитных катушек большого диаметра.

Система вакуумной откачки рабочей камеры установки может быть и безмасляная. В этом случае откачка камеры до рабочего вакуума и в процессе обработки может производиться (по выбору заказчика) криогенным или турбомолекулярным насосом. Криогенный насос не годится для работы с химически активными и сложными молекулярными газами из-за накопления их в криогенной ловушке насоса, поэтому его рекомендуется использовать только при применении в процессе обработки инертных газов (Ar, Kr, Xe).

Система форвакуумной откачки камеры подключается к патрубку измерения вакуума. Форвакуумные насосы откачки камеры и шлюза АВР-50 устанавливаются сзади модуля откачки установки или на техническом этаже.

Установка обеспечивается также одним или двумя блоками оборотного водоснабжения для подачи к узлам установки (рабочей камере, антенне и подложкодержателю), горячей или холодной охлаждающей жидкости (воды или другой, заменяющей ее жидкости) для быстрой смены температуры в том или ином узле.

#### *Устройство лазерного контроля процесса травления*

Для измерения скорости и глубины травления установки могут укомплектовываться лазерным устройством ЛИТ-1, в котором в качестве источника излучения используется полупроводниковый лазер с излучением длиной волны 638 нм. Устройство может применяться как для прозрачных, так и непрозрач-

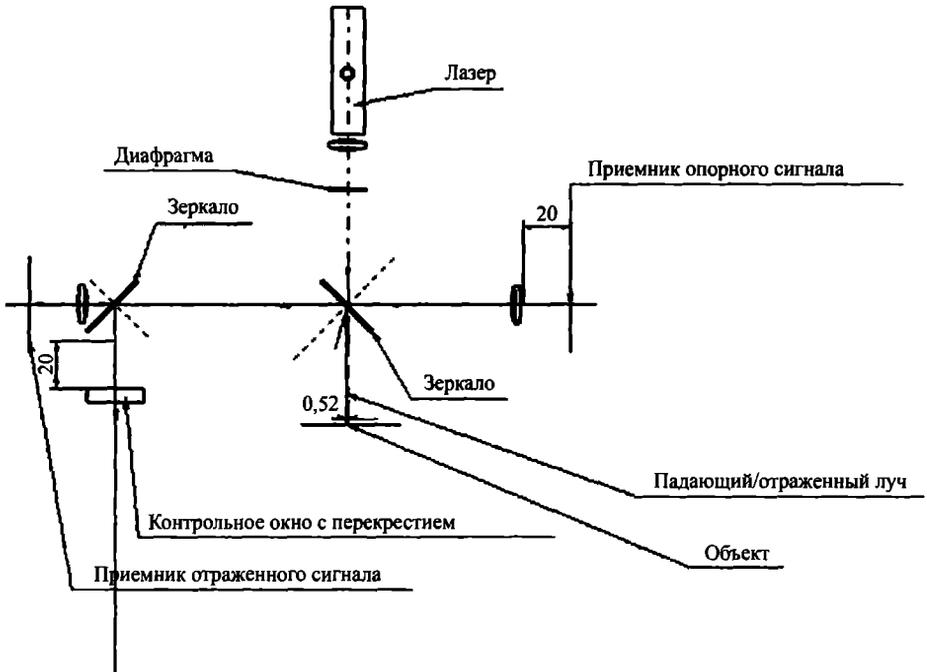


Рис. 11.3. Оптическая схема лазерного измерителя толщины

ных для данного излучения слоев. В последнем случае устройство работает на излучении, отраженном от поверхности рельефа.

Оптическая схема устройства приведена на рис. 11.3. Направленный на объект обработки луч полупроводникового лазера делится полупрозрачным зеркалом. Один из разделенных лучей собирается на фотоприемнике фокусирующей линзой, и этот сигнал используется в качестве опорного сигнала. Другой луч, согласно схеме на рис. 11.3, падает на объект обработки. Интенсивность отраженного луча определяется интерференцией лазерного излучения, отраженного от верхней и нижней границы наносимого или стравливаемого сплошного слоя, прозрачного или полупрозрачного. В этом случае интенсивность отраженного луча меняется со временем из-за изменения толщины этого слоя.

Устройство может также измерять меняющуюся разность хода отраженных лучей от верхней и нижней границы вытравливаемого рельефа в пленке или подложке. Если рельеф частично замаскирован прозрачной для луча лазера пленкой фоторезиста, то скорость травления фоторезиста также будет измеряться вместе с измерением глубины рельефа. Математическое выражение для зависимости изменения интенсивности отраженного луча от глубины достаточно сложное и содержит много параметров (в частности, коэффициенты преломления, зависящие от степени легирования слоев, неточно определяемые в процессе производства). Тем не менее, сопоставление данных, получаемых в процессе травления, с анализом тех же образцов другими методами позволяет

с высокой точностью проградуировать устройство ЛИТ-1 на глубину травления рельефа, и затем использовать полученные градуировки во время последующих процессов.

Отраженный от объекта луч отклоняется тем же полупрозрачным зеркалом. По пути он встречает еще одно полупрозрачное зеркало, которое направляет часть луча в контрольное окно, по которому оператор контролирует наличие отраженного от объекта луча и правильность его попадания в приемник (по положению в контрольном окне). На схеме рис. 11.3 эта часть повернута на девяносто градусов относительно оси луча и плоскости чертежа. В реальности оператор смотрит на окно перпендикулярно плоскости чертежа. После полупрозрачного зеркала через фокусирующую линзу луч попадает на фотоприемник отраженного сигнала.

Сигналы, пропорциональные интенсивности опорного и отраженного лучей, поступают на логарифмический усилитель. Выходное напряжение усилителя пропорционально логарифму отношения токов усилителей отраженного и опорного сигнала. То, что усилитель логарифмический, позволяет работать в очень широком диапазоне интенсивностей отраженного сигнала без перенастройки чувствительности усилителей отраженного и опорного сигналов.

С помощью описанного устройства можно вести процесс травления, например, кварцевого стекла, на глубину сотен микрон с точностью до 20—50 нм. Новейшая модификация устройства подключена к контроллеру установки, что позволяет производить расчет скорости и глубины травления по заданным формулам в компьютере, управляющем установкой. Это основано на подсчете полуволн синусоиды, образующейся в результате травления материала, —  $k$

$$\Delta = \lambda \cdot \frac{2 \cdot k}{n}, \quad (11.1)$$

где  $\Delta$  — глубина травления, мкм,  $\lambda$  — длина волны сигнала лазера, мкм,  $n$  — коэффициент преломления измеряемого материала.

Управляющий компьютер, используя эти расчеты, способен вести процесс автоматически, без участия оператора, что значительно повышает воспроизводимость процесса. Кроме того, в программе управляющего компьютера предусмотрено графическое представление зависимости измеряемых параметров от времени для визуального контроля хода процесса.

Важным преимуществом применения такого устройства является возможность быстрой отработки технологических процессов, особенно длительных. Технолог, проводя процесс, меняет технологические параметры один за другим, и за считанные минуты определяет влияние изменения того или иного параметра на скорость технологического процесса, и оптимизирует технологические

режимы буквально «на ходу». Так во время одного процесса определяется влияние состава газовой среды, давления, мощности, смещения и т. д. на скорость травления.

### 11.3. Унифицированные установки плазмохимического и ионно–лучевого травления серии Caroline 12

С 1999 года ООО «ЭСТО-Вакуум» начало выпуск серии унифицированных вакуумных установок (глава 9). Унифицированные установки ионно-плазменного травления серии Caroline 12 по принципу действия аналогичны описанным выше ранее выпускаемым установкам, но оснащены управляющим компьютером и используют унифицированную базу, такую же, как и напылительные установки (глава 9). Установки обеспечивают также травление проводящих материалов ионами аргона. При ионном распылении продукты реакции не удаляются откачной системой и могут оседать на диэлектрический защитный колпак антенны, создавая там проводящее покрытие, замыкающее ВЧ поле антенны. В этом случае антенна прикрывается диэлектрическим или металлическим экраном специальной формы.

В отличие от унифицированных напылительных установок в установках плазмохимического травления лучше не использовать, как мы уже говорили, криогенный насос в обычном исполнении. Дело в том, что летучие продукты реакции фтора с обрабатываемым материалом склонны к полимеризации на угольных элементах крионасоса. Если применение таких газов оговаривается заранее, то применяются другие типы высоковакуумных насосов (например, турбомолекулярный, диффузионный или специализированный криогенный насос). Как правило, откачка вакуумной камеры в установках плазмохимического травления осуществляется химически стойким турбомолекулярным насосом с ротором на магнитном подвесе типа Shimadzu или аналогичным насосом со скоростью откачки до 800 л/с.

Для слежения за ходом процесса установки могут быть снабжены лазерным устройством для измерения скорости и глубины травления ЛИТ-1.

Все унифицированные установки управляются встроенным компьютером. Специально разработанное программное обеспечение компьютера позволяет задавать значительное количество режимов различных этапов обработки изделий в произвольной последовательности, включая смену рабочих газов, изменение мощностей генераторов, подаваемых в антенну и на подложкодержатель, и времена обработки изделий на каждом этапе. Программное обеспечение обеспечивает проведение заданных процессов травления без участия человека, что

значительно повышает воспроизводимость результатов процесса. Разработанное программное обеспечение встроеного компьютера позволяет технологу не только запрограммировать технологический процесс, состоящий из любого количества шагов любой сложности, но и по его окончании проанализировать ход процесса.

В каждой установке имеется стандартный для установок 12-й серии блок обратного водоснабжения.

## 11.4. Установка ионно-лучевого травления Caroline IE 12

Установка Caroline IE 12 (ion etching) единственная в серии, которая представляет собой специализированную установку ионно-лучевого травления. Эта установка была разработана, в основном, для ионного травления слоев из резистивных сплавов. В качестве инструмента травления использовали хорошо отработанные протяженные щелевые ионные источники, аналогичные применяемым в напылительных установках Caroline D 12 A, B, B2 и C для ионной очистки поверхности подложки (глава 9).

Компоновка установки Caroline IE 12, ее комплектация и подложкодержатели в значительной мере унифицированы с установкой магнетронного напыления Caroline D 12 B. За один цикл можно обрабатывать одновременно до 111 подложек размером 60×48 мм<sup>2</sup>. Внешний вид установки показан на рис. 11.4 на цветной вклейке, а ее компоновка на рис. 11.5 на цветной вклейке.

Результаты использования этих ионных источников в напылительных установках не для очистки подложек, а для травления слоев через резистивную маску были положительными, но имели место и отрицательные стороны такого использования. Во-первых, ионные источники стояли слишком близко к подложкам, и распыляемый материал летел прямо в ионно-оптическую систему источника, из-за чего его было необходимо часто чистить. Но самое главное, что в установке напыления оказывались продукты распада фоторезиста, которым там совсем не место. Эти недостатки были устранены в установке IE.

В установке IE размещены не один, а два протяженных ионных источника длиной 400 мм, отнесенные на большое расстояние от подложек (порядка 300 мм). Между ними и подложками установлен легко съемный экран для сбора продуктов травления (см. рис. 11.6 на цветной вклейке).

Для слоя из резистивного сплава РС-3710 с удельным сопротивлением 300—500 Ом/□ время травления через маску фоторезиста составляет не более 20 минут. Получение очень хорошего вакуума при травлении не требуется (достаточно 5 мПа), и установка может делать более одного рабочего цикла в час.

Подложки в этой установке не охлаждаются. Однако удельная мощность в стандартном процессе травления (1 А при 1 кВ с двух ионных источников на площадь порядка 0,5 м<sup>2</sup>) составляет примерно 0,2 Вт/м<sup>2</sup>. Это не очень большая величина, и маска из фоторезиста ее выдерживает достаточно долго, чтобы можно было производить травление относительно толстых резистивных слоев даже ионами инертного газа (аргона) с приемлемой производительностью.

Ионные источники могут работать не только на Ag, но и на химически активных газах (например, CF<sub>4</sub>). При применении химически активных газов возможно травление пленок резистивного сплава со скоростями значительно большими, чем травление с применением аргона, а также травление таких материалов, как стекло, кремний, титан, ванадий и т. д., со скоростями, существенно превышающими скорость травления в инертных газах.

Травление меди, никеля, золота, серебра и тому подобных материалов возможно и на большую глубину (от одного до нескольких микрон), но при этом эрозия маски фоторезиста может быть слишком велика. Обычно для ионнолучевого травления таких материалов на значительную глубину (более 1 мкм) используют маски материалов с низким коэффициентом распыления (Ti, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и тому подобные). Слой меди толщиной 1,5 микрона будет травиться в аргоне примерно один час. Длительность подобного процесса компенсируется большой загрузкой установки травления. Размеры же элементов, получаемых методом ионнолучевого травления с высокой точностью (до долей микрона), соответствуют размерам исходной маски.

Для увеличения стойкости титановой маски можно использовать реактивное «отравление» титановой маски с помощью подачи кислорода в рабочую камеру (не через ионный источник). При этом селективность (отношение скоростей травления материала относительно маски) существенно возрастает, примерно до 20 и более. Это позволяет травить через относительно тонкие маски слой меди толщиной более 5 мкм.

В силу простоты обслуживания внутрикамерных устройств эти установки не имеют гидropодъемников. Загрузка и обслуживание производится через загрузочную дверь или съемную легкую алюминиевую крышку вакуумной камеры.

В установке Caroline IE 12 полностью автоматизирован процесс травления. Стабилизация тока ионных источников производится с помощью регулировки расхода газа через каждый ионный источник. Компьютер с высокой точностью считает дозу ионного облучения подложек, и процесс травления останавливается по достижении заданной величины этой дозы. Как и во всех унифицированных установках, оператор не может вмешаться в ход технологического процесса, который запрограммирован технологом.

## 11.5. Установка плазмохимического травления Caroline PE 12

Установка Caroline PE 12 (plasma etching) была разработана для использования ТСП плазменных источников в процессах плазмохимического травления, ионного азотирования, травления толстых слоев полимеров и обработки негабаритных изделий сложной формы в высокоплотной плазме заданного газового состава. Технологическим прототипом этой установки были ранее разработанные безшлюзовые установки «Каролина PE 4» («Эра-3М», «Эра-4») [14–16] и шлюзовая Caroline PE 11 (Эра-5). Описание и технологические возможности этих установок были приведены в предыдущей главе.

Унифицированная база для установки Caroline PE 12 совпадает с базой напылительной установки Caroline D 12 A1, в которой была изменена откачная система для работы с химически активными газами (установлен диффузионный насос с азотной ловушкой и агрегат АВР — 50). Внешний вид установки показан на рис. 11.7 на цветной вклейке.

В связи с простотой обслуживания внутрикамерных устройств в установке отсутствует гидроподъемник. Перегрузка подложек и обслуживание установки производится через загрузочную дверь камеры или через съемную крышку рабочей камеры.

По центру верхней крышки установлена антенна (генератор плазмы). Антенна представляет собой законченный функциональный узел в виде цилиндра диаметром 230 мм и высотой 50 мм (см. рис. 11.7 на цветной вклейке). Через устройство согласования, размещенное на крышке камеры, к антенне подключается ВЧ генератор промышленной частоты (13,56 МГц) через коаксиальный ввод диаметром 50 мм и длиной 180 мм. Антенна работает в диапазоне давлений от 0,1 до 100 Па.

Соосно с этим устройством в нижней части камеры расположен круглый охлаждаемый столик диаметром 250 мм. Его плоскость параллельна плоскости антенны. В столике имеется отверстие, через которое под диск-носитель подложек через отдельную линию газонапуска может подаваться гелий для лучшего охлаждения этого диска. На этом диске-носителе или непосредственно на столике размещаются подложки, например 8 шт. подложек размером  $48 \times 60$  мм<sup>2</sup>. Для извлечения ионов из плазмы газового разряда и придания им заданных энергий на столик подается смещение, частота и величина которого определяются задачами технологии. В стандартном исполнении установка комплектуется двумя ВЧ генераторами типа УВ-1 мощностью до 1 кВт каждый.

## 11.6. Шлюзовая установка плазмохимического травления Caroline PE 15

Опыт эксплуатации выпускавшихся ранее фирмой ООО «ЭСТО-Вакуум» установок с ТСР источником показал, что для получения всех технологических преимуществ такого источника необходима шлюзовая установка. Поэтому была разработана шлюзовая установка плазмохимического травления Caroline PE 15. Схема рабочей камеры и шлюза установки приведены на рис. 11.8 на цветной вклейке, а ее внешний вид на рис. 16.2. Технологическим прототипом такой установки были ранее выпускавшаяся шлюзовая установка Caroline PE 11 («Эра-5»).

В новой установке Caroline PE 15 [17] использованы комплектующие зарубежных фирм, выпускающих запорную арматуру и откачные средства для большинства производителей подобного оборудования. В ней были также использованы манипуляторы для перегрузки подложек, которые вместе со схемой перегрузки позволили бы перейти в будущем к проектированию кластерных машин.

Одновременно продолжились работы по улучшению конструкции антенны с целью получения более плотной плазмы при той же подаваемой в антенну ВЧ мощности. В новой конструкции (рис. 11.10 на цветной вклейке) рабочая часть модернизированной антенны выполнена из охлаждающихся проточной водой профилей, которые залиты теплопроводящим компаундом. Эта конструкция позволяет применять генераторы значительной мощности в длительных процессах. Исходя из линейных зависимостей параметров ВЧ разряда данного типа от прикладываемой мощности, следует ожидать новых технологических возможностей от применения более мощных ВЧ генераторов.

Для увеличения плотности плазмы на 50—70% при стабильности остальных параметров применяется дополнительная навесная магнитная система в виде двух электромагнитных катушек большого диаметра (см. рис. 11.9 на цветной вклейке).

Соосно с антенной в нижней части камеры расположен круглый охлаждаемый столик с диаметром рабочей зоны 200 мм. В столике имеется отверстие, через которое под диск-носитель подложек через отдельную линию газонапуска может подаваться гелий для лучшего охлаждения этого диска. На этом диске-носителе размещаются подложки, например, до 6 шт. подложек размером 48×60 мм<sup>2</sup>.

Модификация установки Caroline PE 15, предназначенная для применения в «чистой комнате», показана на рис. 11.11 на цветной вклейке.

## ГЛАВА 12

# ПРИМЕНЕНИЯ УСТАНОВОК ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ С УСТРОЙСТВАМИ ТСП РАЗРЯДА

### 12.1. Травление монокристаллического пьезокварца через нанесенную металлическую маску на глубину более 100 мкм

Эта задача возникла при создании ряда приборов на основе монокристаллического пьезокварца, когда требовались значительная глубина травления (100 мкм) и высокая точность ее достижения. Для достижения указанной большой глубины травления были необходимы максимальные скорости травления, которые могли быть получены только при высокой плотности ионного тока. Однако низкая теплопроводность образцов и их хрупкость не позволяли использовать максимальные плотности ионного тока, создаваемого антенной, и, соответственно, скорости травления. При этом было необходимо обязательно сохранить пьезоэлектрические свойства подложки после обработки и обеспечить высокую стойкость используемой маски. Все эти противоречивые требования делали эту задачу, казалось бы, неразрешимой.

Чтобы профиль вытравленных канавок соответствовал заданному, селективность травления маска-подложка требовалась не менее 50. Такие канавки не удавалось получить с помощью жидкостного травления из-за отсутствия необходимой селективности травления. Известно, что при энергии ионов аргона выше 100 эВ и плотности ионного тока  $1 \text{ mA/cm}^2$ , скорость травления кварца составляет всего 0,145 мкм/мин, чего было явно недостаточно. Требуемую селективность и скорость травления может обеспечить только плазмохимическое травление.

Технология высокоскоростного и селективного травления пьезокварца в ТСП разряде во фторуглеродной плазме была разработана на установке Carolin PE 15. Исследовано было травление в смесях аргона с одним из двух газов:  $\text{CF}_4$  и  $\text{C}_3\text{F}_8$ , или в среде одного газа  $\text{C}_4\text{F}_8$ .

Эксперименты проводили на образцах — кварцевых пластинах с размерами  $23 \times 25 \times 0,355$  мм<sup>3</sup>. В начале процесса проводили плазменную обработку образцов и камеры в среде аргона в течение 25 мин с целью прогрева внутрикамерной оснастки и очистки поверхности образцов. Такой прогрев понадобился для подавления образования полимерных осадков, к которым склонны углеродосодержащие плазмообразующие газы на поверхностях рабочей камеры. Режим прогрева: мощность в антенне  $W_a = 700$  Вт, мощность на столике-подложкодержателе  $W_c = 50$  Вт, автосмещение  $U_c = 10$  В, давление аргона  $P_{пр} = 0,7$  Па при его потоке 3,6 л/ч.

Затем проводилась обработка образцов при параметрах процесса, указанных в табл. 12.1, где обозначено  $t_{тр}$  — время обработки,  $Ag$  и  $CF_4$  — расходы рабочих газов,  $P_{раб}$  — рабочее давление в камере. Стартовое давление в рабочей камере  $P_{кам} = 1,7 \cdot 10^{-3}$  Па. Смещение на подложкодержатель подавалось от генератора ВЧ промышленной частоты (13,56 МГц), такого же, как и питающего антенну. В процессе травления в среде  $CF_4 + Ag$  было включено охлаждение подложки потоком гелия из столика, чтобы избежать перегрева кварцевых пластин. Скорость травления была 0,5 мкм/мин.

Таблица 12.1. Режим травления образцов кварца

$W_a$ , Вт	$W_c$ , Вт	$U_c$ , В	Ag, л/ч	$CF_4$ , л/ч	$t_{тр}$ , мин	$P_{раб}$ , Па
700	400	-170	1,5	5,6	20	0,8

Травление образцов в среде  $C_3F_8 + Ag$  проводилось при тех же условиях, но был включен нагрев стола до  $T = 70$  °С. Скорость травления была 0,5 мкм/мин. В выбранном режиме (табл. 12.1) в плазме  $C_4F_8$  провели процесс травления кварца на глубину более 100 мкм. Скорость травления была получена выше, чем в

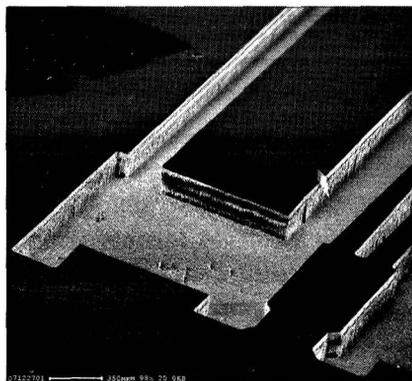


Рис. 12.1. Вид поверхности монокристаллического пьезокварца после травления

предыдущих случаях — 0,66 мкм/мин. При всех процессах глубокого травления образцы не мутнели, то есть на полированных образцах кварца без маски наблюдался полирующий эффект травления (рис. 12.1). Таким образом, для травления монокристаллического пьезокварца через нанесенную металлическую маску на глубину более 100 мкм целесообразно использовать плазму, образованную в газе  $C_4F_8$ .

## 12.2. Скоростное анизотропное травление монокристаллического кремния

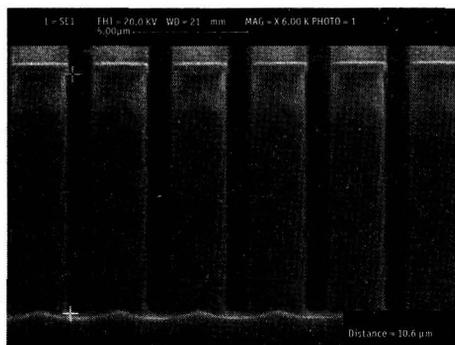
В настоящее время развивается тенденция повышения степени интеграции за счет использования третьего размера подложки (ее толщины). Трехмерная интеграция основана на использовании вертикальных межсоединений в кремниевых пластинах (через сквозные отверстия в пластине). Решение этой проблемы было найдено в технологиях высокоаспектного «сухого» травления в высокоплотной плазме. Примером может служить так называемый «Бош-процесс», реализованный в разработках технологического оборудования ряда фирм [18]. Высокоаспектное травление было впервые применено для создания МЭМС-структур (микроэлектромеханические системы). Оно явилось основой появления нового научно-технического направления «микроструктуры с высоким аспектным отношением» (high aspect ratio microstructures — HARM). Этими методами создаются отверстия глубиной в несколько сотен микрон при ширине несколько десятков микрон в диапазоне аспектных отношений от 10 до 100.

Поскольку в условиях нашего машиностроительного предприятия не разрешалось использовать такие химически активные газы как  $Cl_2$  и  $HBr$ , нами был разработан процесс травления монокристаллического кремния в смеси элегаза ( $SF_6$ ) с кислородом. Кислородная составляющая должна была блокировать процесс изотропного травления боковой стенки щели (вытравливаемой структуры), окисляя эту стенку. На скорость травления в глубину кислородная составляющая тоже влияет, но окисел, образующейся на дне канавки, удаляется за счет ионной бомбардировки.

Процесс проводили при давлении примерно 5 Па в течение 3 мин. ВЧ мощность, подводимая к антенне, была 800 Вт, к столу — 150 Вт. Температура стола была комнатная, так как был включен гелиевый теплоотвод для охлаждения подложки. Травление вели через маску, представляющую собой слой термически выращенного  $SiO_2$  толщиной 0,5 мкм, поскольку окисел кремния медленно травился в выбранной газовой смеси. Перед процессом проводили снятие естественного окисла с открытых мест поверхности подложки в течение 20 с. в специальной газовой смеси.



а



б

Рис. 12.2. Вытравливаемый профиль в кремнии: а — поперечный скол канавки, б — продольный скол канавки

В результате селективность по маске  $\text{SiO}_2$  составила не менее 35, скорость травления в глубину профиля, показанного на рис. 12.2, а, была 4,3 мкм/мин.

Вытравливаемый профиль представлял собой пересекающиеся канавки. Там, где виден «лунообразный» профиль дна, там скол прошел по канавке (рис. 12.2, б). А на рис. 12.2, а показан поперечный скол канавки, на котором виден профиль дна поперечной канавки, формирующийся, очевидно, при улучшенном газообмене в пересечениях канавок. Исходная ширина канавок 0,8 мкм, а глубина примерно 10—15 мкм, что указывает на высокую степень анизотропии травления. При таком соотношении ширины и глубины канавки разница в газовой проводимости элементов профиля должна существенно сказываться. Как видно из рис. 12.2, достигнуто высокое качество дна и стенок профиля.

Такой простой процесс травления монокристаллического кремния с высокими скоростями, селективностью и хорошей анизотропией на установке Caroline PE 15 найдет применение в технологии миниатюрных электромеханических структур и в других применениях наряду с Бош-процессом.

### 12.3. Среднечастотная модуляция ВЧ мощности при плазмохимическом травлении

При обычном ВЧ травлении на диэлектрических слоях обрабатываемых структур электронами плазмы создавался отрицательный заряд, который притягивал ионы из плазмы и тем увеличивал скорость травления диэлектрика. Это явление аналогично «предпочтительному распылению», имеющему место на мишени при реактивном распылении (см. раздел 2.3). Описанное явление приближало скорость травления двуокиси кремния к скорости травления полукристаллического кремния, то есть снижало избирательность процесса.



Среднечастотная импульсная модуляция оказалась полезной и при ВЧ плазмохимическом травлении, в котором плазма создавалась антенной [19]. Для устранения этого явления для питания антенны применили ВЧ мощность, модулированную прямоугольными импульсами с частотой 12,5 кГц [19]. ВЧ мощность включалась на 50 мкс. Это было минимальное время, необходимое для достижения установившегося уровня плотности плазмы. Затем питание антенны отключали на 30 мкс. Это максимальное время, за которое плазма еще до конца не исчезала. За это время отрицательный заряд на диэлектрике успевал компенсироваться ионами плазмы, и травление при следующем включении плазмы начиналось без наведенных зарядов. Такое питание антенны позволило устранить накопление зарядов на диэлектрических элементах обрабатываемых структур. Благодаря этому удалось удвоить селективность травления поликристаллического кремния по отношению к двуокиси кремния и фоторезисту и устранить появление встроенного заряда в окисле под затвором полевого транзистора.

## 12.4. Другие примеры применения установок с ТСР источниками для ионно– и плазмохимического травления

1. Получены сверхмалые размеры окон в пленках нитрида кремния при изготовлении полевых транзисторов сверхвысокой частоты (30–40 ГГц) на арсениде галлия. Ширина полученной «канавки» не превышала 0,1 мкм при толщине диэлектрика (нитрид кремния) 0,15 мкм.

Окна получали с помощью электроннолучевой литографии высокого разрешения и последующего травления в плазме фреона-218 при давлении 0,1 Па. При этом мощность обоих генераторов — того, что подключен к антенне источника плазмы, и того, что подключен к столику, не превышала 150 Вт. Скорость травления нитрида кремния в глубину составила 0,14 мкм/мин, а скорость бокового травления была примерно в сто раз меньше. Равномерность травления нитрида кремния на пластине диаметром 150 мм была не хуже  $\pm 3\%$ . При этом низкая энергия ионов, бомбардирующих подложку (не более 120–150 эВ), обеспечивает низкий уровень радиационных повреждений материала подложки (арсенида галлия).

2. Установки были использованы для травления эпитаксиальных структур нитрида галлия на сапфире, используемые в производстве светодиодов синего излучения. Процесс вели в плазме смеси газов, содержащей аргон и хлористые соединения при очень низких рабочих давлениях (менее 0,1 Па). Мощность

нии НЧ генератора. Скорость травления была не менее 0,12 мкм/мин. Точность остановки травления по достижении заданной глубины не хуже 50 нм (при использовании лазерного измерителя глубины травления). Глубина травления составляла 1,4 мкм. И здесь одним из главных достоинств установки явилась низкая энергия ионов в процессе травления, благодаря которой создаются малые радиационные повреждения приповерхностных слоев нитрида галлия, что позволило получить омические контакты хорошего качества к открытым областям полупроводника.

3. С помощью антенны проводили селективное травление слоев термической двуокиси кремния на пластинах из поликристаллического кремния. Источником потенциала подложки служил второй ВЧ генератор со своим согласующим устройством. Мощность обоих генераторов — и того, что подключен к антенне, и того, что подключен к подложкодержателю, не превышала 300 Вт. Травление двуокиси кремния проводили в смеси элегаза ( $SF_6$ ) с кислородом при давлении примерно 0,1 Па. На пластине диаметром 150 мм равномерность травления была не хуже  $\pm 1\%$ .

Селективность по маске из поликристаллического кремния или из обычного фоторезиста с использованием гелиевого теплоотвода относительно термической двуокиси кремния составляет 1 к 5. Скорость травления двуокиси кремния с маской из поликристаллического кремния составила 0,4 мкм/мин, а с маской из фоторезиста — до 1 мкм/мин.

4. Травление систем металлизации полупроводниковых приборов проводили ионами аргона с небольшой добавкой к аргону кислорода. Травление шло исключительно за счет ионного распыления. Подложки располагались на столике из металла с низким коэффициентом распыления (например, титана). К нему прикладывалось высокочастотное смещение промышленной частоты 13,56 МГц. При мощности антенны 400 Вт и смещения 300 Вт скорость травления золота составляла 0,2 мкм/мин. При этом было обязательным применение на антенне специального экрана, исключающего ограничение ее срока службы из-за запыления металлической пленкой.

5. При травлении пленок алюминия толщиной 1 мкм на пластинах из арсенида галлия через маску из фоторезиста были получены линии субмикронных размеров (0,5 мкм) и с вертикальной стенкой.

Особенности устройства антенны позволяют проводить процесс травления алюминия с различными, в том числе и малыми, скоростями. Это, в свою очередь, позволяет снизить тепловые нагрузки на фоторезистивную маску и получать рисунки с хорошим разрешением даже на подложках с низкой теплопроводностью.

6. При травлении ионами аргона материалов типа КРТ получен лучший профиль травления по сравнению с ионно-лучевым травлением с помощью

сеточного ионного источника типа Кауфмана. Время травления слоя КРТ через маску позитивного фоторезиста на глубину 12 мкм не превышало 25 мин. Для подачи смещения на подложку использовался генератор низкой частоты (50 кГц), выдающий прямоугольные импульсы с амплитудой 300 В.

7. В кислородной плазме проводили травление полимерных органических материалов. Скорость травления полиимида была более 2 мкм/мин. Использовали неорганические маски, наносимые прямо на поверхность полиимида.

Снятие слоя фоторезиста проводили со смещением и без смещения на столике при давлении кислорода 1 Па. Скорость удаления составляла не менее 2 мкм/мин при мощности ВЧ смещения 300 Вт.

8. В плазме, полученной в смеси азота с 5% аргона, при мощности в антенне 900 Вт проводилось ионное азотирование приповерхностных слоев изделий из обычной или нержавеющей стали при низких температурах 50–150 °С. Для этого применялось униполярное импульсное (40 кГц) смещение с амплитудой –600 В и при плотности тока 50 А/м<sup>2</sup>. Время обработки — 2 ч. Добавка к азоту аргона была необходима, чтобы предотвратить образование плотной корки, препятствующей ионностимулированной диффузии азота в изделие. Измерения показали, что у полученных образцов твердость возрастает примерно в 3 раза.

9. Полезной оказалась «зачистка» плат ГИС в аргоновой плазме перед гальваническим осаждением слоев серебра.

## ГЛАВА 13

# УСТАНОВКА CAROLINE PECVD 15 ДЛЯ ПЛАЗМОСТИМУЛИРОВАННОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВ (PECVD) С ПРИМЕНЕНИЕМ TSP ИСТОЧНИКА

В настоящее время в технологиях полупроводниковой микроэлектроники, микро-механики и в производстве многоуровневых ГИС находят широкое применение процессы газофазного осаждения слоев диэлектриков и полупроводников с применением плазменной стимуляции процесса осаждения «plasma-enhanced chemical vapor deposition» (PECVD). Суть плазменной стимуляции процесса осаждения покрытий из газовой фазы состоит в том, что плазма создает на поверхности подложки условия, эквивалентные очень высокой температуре, иногда даже превышающей термостойкость материала подложки. Поэтому плазма ускоряет химические процессы с участием компонентов газовой смеси на поверхности подложки, находящейся при сравнительно невысоких температурах. Таким образом, плазменная стимуляция приводит к снижению требуемой температуры нагрева подложки.

В силу высокой «энергетики» процесса плазменной стимуляции удается получать соединения даже из не взаимодействующих в нормальных условиях газовых компонент, например, моносилана и азота. Поэтому в этих процессах можно использовать менее агрессивные газовые составляющие, например, азот вместо аммиака в смеси с моносиланом ( $\text{SiH}_4$ ) при осаждении нитрида кремния. Это весьма положительно сказывается на сроке службы систем газонапуска и откачных средств.

Очевидно, что степень диссоциации молекулярных газов зависит от концентрации плазмы при фиксированном давлении. При этом степень диссоциации газа в разряде, созданном антенной, настолько велика, что при включении разряда в рабочей камере заметно повышается давление. Повышенная диссоциация рабочего газа в разряде полезна для снижения рабочего давления и необходимого расхода рабочего газа при высоких скоростях осаждения.

Для стимуляции процесса осаждения из газовой фазы была выбрана антенна, аналогичная описанной выше, использовавшейся в установках для плазмохимического травления. Это относительно новое применение ТСП источника, так как большинство фирм, выпускающих оборудование для PECVD, долгое время обходились ВЧЕ разрядом. Это разряд с электродом, на который подается ВЧ потенциал. Недостатком ВЧЕ разряда являются большие потери энергии на разгон электронов и ионов, которые разгоняются только в приэлектродном пространстве. В этом типе разряда плотность тока и энергия ионов связаны между собой и не могут быть изменяемы независимо [11].

Несколько зарубежных установок для нанесения пленок с ТСП источниками появились после 2005 года. В России фирма ООО «ЭСТО-Вакуум» в 2000 году впервые разработала и выпустила в качестве такой специализированной установки для процесса PECVD установку Каролина 4 PECVD. Она была создана на базе установки Каролина PE 4 (Эра — 3М).

В этой установке для осаждения слоев двуокиси кремния применялся гексаметилдисилоксан в смеси с кислородом, что ограничило скорость осаждения двуокиси кремния до 50 нм/мин из-за большого потока кислорода, необходимого для образования стехиометрической двуокиси кремния в данной смеси. До осаждения слоев проводили предварительный нагрев и очистку образцов и стенок реактора с помощью разряда в чистом кислороде.

Режим осаждения:

- диаметр антенны — 220 мм,
- предварительный вакуум — 1 мПа,
- диаметр стола — 160 мм,
- неравномерность толщины пленки по площади подложкодержателя —  $\pm 3\%$ ,
- рабочее давление газовой смеси в реакторе — 0,2 Па,
- расход кислорода — 0,1 Вт,
- начальная температура подложек — 150 °С,
- ВЧ мощность в антенне при осаждении — 300 Вт,
- смещение на подложкодержатель не подавалось,
- применялся кольцевой газораспределитель, расположенный вокруг антенны, с подачей газа снизу вверх к центру антенны.

Осаждение слоев диоксида кремния толщиной 0,4—0,5 мкм проводили на сапфировые пластины. Полученные слои соответствовали требованиям к оптическим покрытиям из двуокиси кремния (коэффициент преломления 1,47 и поглощением не более 1%).

Путем применения антенны была также проведена модернизация шлюзовой установки плазмохимического травления RDE-300 производства фирмы Alcatel. Целью модернизации было получение высокой скорости осаждения нитри-

рабочей камеры была смонтирована антенна с согласующим устройством и системой лазерного контроля толщины наносимого диэлектрика. Антенна была подключена к ВЧ генератору мощностью до 1000 Вт.

Применение антенны в установках RDE-300 и Каролина 4 PECVD позволило отработать следующие технологии:

- осаждение двуокиси кремния из смеси моносилана с кислородом на кремниевые и сапфировые подложки при температуре процесса не выше 200 °С со скоростями до 200 нм/мин,
- осаждение при температуре подложки не выше 250 °С стехиометрического и нестехиометрического нитрида кремния из смеси моносилана с азотом на полиимидный лак, нанесенный на кремниевую подложку,
- равномерность по толщине осаждаемых слоев на подложке диаметром 150 мм была не хуже  $\pm 3\%$ ,
- показана возможность планаризации рельефа поверхности подложки при осаждении диэлектрической пленки с одновременным травлением.

При этом происходило снижение скорости осаждения на 30—50%.

Установка Каролина 4 PECVD затем была модернизирована: ее оснастили шлюзом для загрузки и выгрузки и использовали унифицированную базу. Модернизированная установка плазменностимулированного осаждения выпускается под маркой *Caroline PECVD 15* (рис. 13.1 на цветной вклейке). Доработки при модернизации, в основном, коснулись конструкции столика-подложкодержателя (был предусмотрен регулируемый нагрев столика до 400 °С) и добавлены газораспределители и регуляторы расхода газа, предназначенные для работы с моносиланом и другими агрессивными или опасными газами. Общее число линий газонапуска увеличили до 8 шт., из которых 4 шт. были рассчитаны на вредные и агрессивные газы. Основные параметры техпроцесса остались такими же, как в установках Каролина 4 PECVD, поскольку не поменялся сам реактор.

Опытная эксплуатация установок плазменно-стимулированного осаждения слоев из газовой фазы с применением антенны показала высокую воспроизводимость процесса по скоростям нанесения, равномерности и качеству наносимых покрытий. Это делает подобный процесс перспективным для массового применения в технологиях полупроводниковых приборов и многоуровневых ГИС.

Поскольку процесс газофазного осаждения диэлектриков с помощью источников высокоплотной плазмы не стал еще общепризнанным, установки *Caroline PECVD 15* в нашей стране заказываются еще в ограниченных количествах.

## Литература к главам 10—13

- [1]. Бузовкина В. С., Резвый Р. Р., Сейдман Л. А., Финарев М. И. Исследование методом эллипсометрии поверхности кремния после бомбардировки ио-

- нами аргона. В сб. «Электронная техника». Сер. 2. «Полупроводниковые приборы». 1977. Вып. 7. С. 26—34.
- [2]. Плазменная технология в производстве СБИС. Под ред. Н. Айнспрука и Д. Брауна // Пер. с англ. под ред. Е. С. Машковой. М., «Мир», 1987. 470 с.
- [3]. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Устройства со скрещенными полями и перспективы их использования в технологии микроэлектроники. М., ЦНИИ «Электроника». 1991. Вып. 2 (1619). 37 с.
- [4]. Pelletier J., Lagarde T., Durandet A. and Tynelis-Diez K. Distributed ECR Plasma sources: Reactor scale-up and performance. In: «Microwave plasma and its applications», edited by Yury A. Lebedev. Moscow: The Moscow Physical Society, 1995, p. 352—365.
- [5]. Boswell R. W. Very efficient plasma generation by whistler waves near lower hybrid frequency. — Plasma Phys and Contr. Fusion, vol. 26, No. 10, p. 1147—1162.
- [6]. Perry A. J., Boswell R. W. Fast anisotropic etching of silicon in an inductively coupled plasma reactor. — Appl. Phys. Lett. 55(2), (1989), p. 148—150.
- [7]. Смирнов Б. М. Физика слабоионизованного газа. — М.: Наука, 1978. 341 с.
- [8]. Riemann K.-U. The Bohm Criterion and Sheath Formation. J. Phys. D: Appl. Phys. 1991, v. 24, p. 493—518.
- [9]. Xue-Yu Qian, Sato A. H. Inductively coupled RF plasma reactor with floating coil antenna for reduced capacitive coupling. US Patent №5683539 (4.11.1997).
- [10]. Paranjpe A. P. and all. Structure and method for incorporating an inductively coupled plasma source in a plasma processing chamber. US Patent №5580385 (3.12.1994).
- [11]. Берлин Е. В., Двинин С. А., Сейдман Л. А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. — М.: Техносфера, 2007. 176 с.
- [12]. Фарейник Н. И. Высокочастотные разряды низкого давления в технологии малоэнергоемкого вакуумно-плазменного травления микроструктур. — ФИП ФИП PSE Т. 2. №1. С. 117—145.
- [13]. Берлин Е. В. Патент России №2171555 «Источник ионов высокой плотности», приоритет от 06.03.00.
- [14]. Берлин Е. В., Морозовский Н. А., Сейдман Л. А. Установка реактивного ионного травления «Эра 3М». — ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес, 2003. №2. С. 54—56.
- [15]. Берлин Е. В., Морозовский Н. А., Сейдман Л. А. Установка реактивного ионного травления «Эра 3М». В кн. «Труды постоянно действующего научно-технического семинара «Электровacuумная техника и технология». Т. 2 / Под ред. А. В. Горина. — М. 2003. С. 146—150.
- [16]. Forster J, Cohen B. M., Stimson B. O. and Preulx G. Inductively coupled plasma reactor with top electrode for enhancing plasma ignition. US Patent №5685941 (21.11.1995).

- [17]. Берлин Е. В., Двинин С. А., Морозовский Н. А., Сейдман Л. А. Реактивное ионно-плазменное травление и осаждение. Установка «Каролина 15». — ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2005. №8. С. 78—80.
- [18]. Gahn C., Finkbeiner S., Furtsch M. The Bosph Silicon Micromachining Foundry Service M. Offenberg. Euresensor XVI, 2002, p. 441—443.
- [19]. Ohtake H. and all. Pulse-time-modulated inductively coupled plasma etching for high-performance polysilicon patterning on thin gate oxides. — J. Vac. Sci. Technol. B, 2000, v. 18, №5, p. 2495—2499.

## ГЛАВА 14

# РЕКОМЕНДАЦИИ ПО КОМПЛЕКТАЦИИ ВАКУУМНЫХ УЧАСТКОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА РАЗЛИЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ ВАКУУМНО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ОБОРУДОВАНИЕМ ФИРМЫ «ЭСТО-ВАКУУМ»

Описанные в главах 9—13 установки создавались как для индивидуального их применения, так и для комплектации специализированных вакуумных участков производства различных изделий электронной техники, в частности, различных ГИС или полупроводниковых приборов ИС. Многолетний опыт разработки и использования вакуумно-технологического оборудования позволил выработать рекомендации по комплектации специализированных вакуумных участков с оптимальным набором описанных выше унифицированных установок.

### 14.1. Участок производства ГИС

Предлагаемый в данном разделе комплект оборудования предназначен для производства ГИС. Такие ГИС содержат, в основном, тонкопленочные резисторы и систему металлизации, которые формируются последовательными операциями вакуумного нанесения, фотолитографии и травления в вакууме.

Первой операцией является операция нанесения слоя из резистивного сплава с заданным поверхностным сопротивлением. Для выполнения этой операции предназначена установка магнетронного напыления Caroline D12 В. Характеристики этой установки были даны выше (раздел 9), здесь же подчеркнем наиболее важные ее преимущества при нанесении резистивных слоев:

- высокая равномерность нанесения резистивного слоя по загруженной партии пластин (не хуже  $\pm 3\%$ ),
- высокая воспроизводимость от процесса к процессу ( $\pm 1\%$ ),
- большое количество (до 4-х) напыляемых резистивных материалов различного состава, что позволяет без переналадки установки наносить слои с различным поверхностным сопротивлением для различных ГИС,
- возможность модификации напыляемых резистивных слоев введением в него примеси реактивного газа для увеличения их удельного сопротивления,
- возможность в едином цикле нанести на резистивный слой защитный слой металла, например титана.

Немаловажным преимуществом является большая производительность установки. Время процесса напыления с учетом откачки и нагрева подложек до температуры 200—300 °С занимает порядка двух с половиной часов, что дает возможность с учетом времени «разгона» крионасоса проводить минимум два процесса в смену. А это позволяет обработать 222 подложки стандартного размера 60×48 мм<sup>2</sup>.

Следующая операция — фотолитография с целью получения резисторов нужной топологии на подложке. Обычно травление резистивного слоя в технологии ГИС производят с помощью жидкостного травления. Это накладывает целый ряд ограничений на материалы и технологии резистивных слоев, не говоря уже об экологии и, что немаловажно, повторяемости процесса. Скорость и качество жидкостного травления зависят от многих факторов (температура травителя, его «свежесть», качество используемой воды, адгезия фоторезиста). Из-за их разброса, имея партию подложек с практически одинаковым резистивным слоем, можно получить подложки с большими отклонениями величин сопротивления резисторов, что требует последующей трудоемкой ручной подгонки полученных резисторов.

Избежать такого усложнения производственного процесса поможет использование ионно-лучевого травления, которое обеспечивает очень высокое разрешение процесса травления, практически совпадающее с разрешением фоторезистивной маски, и, соответственно, позволяющее точно воспроизводить топологию резисторов. Особенность ионно-лучевого травления заключается в том, что не очень важен химический состав различных резистивных слоев, то есть наличие и концентрация малых добавок, повышающих его параметры (снижающие ТКС, увеличивающие временную стабильность и т. д.). Скорость распыления ионами Ag зависит от процентного соотношения основных элементов резистивного сплава (хром и кремний) и их индивидуальных коэффициентов распыления, а боковой уход размеров резисторов и вовсе исключен при достаточной стойкости маски из фоторезиста. Очевидно, что такая техно-

логия целесообразна, если разброс величины поверхностного сопротивления по подложке не превышает  $\pm 1\%$ , что и обеспечивает напылительная установка Caroline D12 B.

Задача снижения разброса величин сопротивления резисторов до  $\pm 1\%$  без индивидуальной подгонки решается на некоторых предприятиях следующим образом. Перед фотолитографией подложки с резистивным слоем сортируются по величине поверхностного сопротивления с точностью до  $1\%$  в отдельные партии, после чего фотолитография на этих партиях проводится с фотошаблоном с «нужным» отклонением размера резистора. Такой комплект шаблонов лежит на участке фотолитографии с указанным на каждом из шаблонов отклонением, всего 6—8 штук. Поскольку погрешность ионно-лучевого травления менее  $1\%$ , то после фотолитографии подложки всех полученных партий можно травить в едином процессе.

Для операции ионно-лучевого травления предназначена установка ионно-лучевого травления Caroline IE 12 (глава 11). Загрузка установки Caroline IE 12 составляет 111 стандартных подложек  $60 \times 48 \text{ мм}^2$ , цикл травления (например, резистивного слоя из сплава РС 3710 номиналом  $100 \text{ Ом}/\square$ ) занимает не более 30 минут, а весь цикл занимает не более одного часа.

Таким образом, преимущества ионно-лучевого травления перед жидкостным очевидны:

- травление любых резистивных слоев, не взирая на их химический состав,
- высокая воспроизводимость размеров, соответствующая точности маски из фоторезиста,
- полная автоматизация процесса.

После проведения ионно-лучевого травления резистивного слоя необходимо снять маску из фоторезиста. При этом желательно, чтобы не изменились номиналы уже сформированных резисторов. С этой целью целесообразно применять универсальную установку плазмохимического травления Caroline PE 12 (глава 11). Эта установка позволяет снимать фоторезист в кислородной плазме. При применении кассетной загрузки эта установка обеспечивает производительность примерно 200 пластин в час.

И, наконец, следующая операция — нанесение слоев необходимой системы металлизации. Металлизация представляет собой обычно три слоя: адгезионный подслоя (хром, ванадий, титан), проводящий слой (медь) и защитный слой (титан, хром, ванадий, никель). Для этого предназначена универсальная установка Caroline D 12 B2 (глава 9). Эта установка специально проектировалась для одно- или двухсторонней металлизации ГИС.

Ее основные, важные для решения данной задачи преимущества:

- возможность напыления пленок 3-х материалов в одном процессе, в том числе и с двух сторон,
- пленки наносятся с двух сторон разными магнетронами, следовательно, можно напылять слои разной толщины на разные стороны подложек,
- высокая степень покрытия внутренних поверхностей переходных отверстий в подложке и краев подложек при двухстороннем нанесении металлизации,
- высокая производительность: загрузка 111 стандартных подложек при одностороннем и 70 — при двустороннем нанесении.

Итак, представлен рекомендуемый вариант набора вакуумно-технологического оборудования, позволяющего обрабатывать порядка двухсот—трехсот стандартных подложек в смену (четыре—шесть тысяч в месяц), состоящий из четырех установок 12-й серии. Достаточно по одной установке Caroline D 12 B, Caroline D 12 B2, Caroline IE 12 и Caroline PE 12. Эти установки обладают высокой степенью унификации, которая касается не только конструкции установок, но и программного обеспечения. Такая их особенность позволит сэкономить на эксплуатационных расходах, так как легко обучить одного наладчика для обслуживания всего комплекта оборудования.

Кроме того, большой экономический эффект может быть получен за счет исключения операции подгонки резисторов. Эта операция уже не нужна в силу высокой точности и воспроизводимости вакуумных процессов нанесения и травления резисторов. Таким образом, применение в описанном процессе для травления тонких пленок «сухих» процессов ионного и ПХТ травления обеспечивает свободу выбора используемых материалов, так как их выбор не ограничен подбором избирательных химических травителей. Кроме того, эти процессы легко управляемы и воспроизводимы. Немаловажно, что эти процессы в большей мере отвечают современным требованиям экологии.

## 14.2. Участок производства СВЧ ГИС

Предлагаемый в данном разделе комплект оборудования предназначен для производства ГИС СВЧ диапазона с многослойной металлизацией толщиной 4—7 мкм. Особенностью производства СВЧ ГИС является задача обеспечения высокой точности размеров элементов металлизации при ее общей толщине более 5 мкм. Травление относительно толстых слоев меди или золота (до 5 мкм) через маску, выполненную из материала с низким коэффициентом распыления (титан, нитрид кремния, окисел алюминия), с высоким (порядка 0,1 мкм) разрешением возможно в установке ионно-лучевого травления со скоростью до 1,5 мкм/час. К предыдущему комплекту необходимо добавить установку для

прецизионного травления «толстой» металлизации, то есть еще одну установку Caroline IE 12. Полная загрузка установки Caroline IE 12 может составлять 112 стандартных подложек. Селективность скорости травления меди и титановой маски может составить 20:1, а это значит, что через титановую маску толщиной 0,2 мкм можно протравить слой меди толщиной 4 мкм.

Нанесение титановой маски легко осуществить в установке Caroline D 12 B, а травление ее после фотолитографии — в установке Caroline PE 12. Причем для увеличения стойкости титановой маски целесообразно наносить слой титана с примесью кислорода, значительно уменьшающего коэффициент ионного распыления маски и практически не влияющего на ее ПХТ травление.

Второй вариант рекомендуемого комплекта оборудования для участка производства СВЧ ГИС, рассчитанного на производительность в 40—50 подложек в смену — это участок, состоящий из двух установок типа Caroline D 12 A1 (глава 9) и двух шлюзовых плазмохимических установок Caroline PE 15. Установки типа Caroline D 12 A1 имеют загрузку 20 стандартных подложек и могут, помимо магнетронного напыления, вести термическое напыление, в том числе и из вибробункера, а также скоростное напыление меди из тугоплавкого тигля в магнетронном разряде. А установки Caroline PE 15 могут травить все слои, в том числе медь, со скоростью до 0,15 мкм/мин и имеют загрузку 5 стандартных подложек.

Стоимость комплекта такого оборудования немного выше, чем предыдущего, за счет применения шлюзовых установок. Но эти установки могут многое при работе с нетрадиционными материалами и технологиями ГИС СВЧ диапазона (кремний, арсенид и нитрид галлия, кварц, нитрид алюминия и т. д.).

### 14.3. Производство ГИС с многоуровневой разводкой

Одно из самых перспективных направлений увеличения плотности монтажа ГИС — многоуровневая разводка с использованием, например, полиимидных лаков для планаризации структур. Такая технология вполне обеспечивается предлагаемым комплектом оборудования, только на первый план для быстрого и точного травления полиимида выступает установка Caroline PE 12. Она обеспечит плазмохимическое травление переходных отверстий в полиимидных или поли-*n*-ксилиленовых слоях через металлическую (титановую) или диэлектрическую (нитрид или оксид кремния, нанесенный методом PECVD) маску с высокой точностью и скоростью, а попутно и снятие фоторезиста и травление титановых или диэлектрических масок при смене рабочих газов.

## 14.4. Участок производства полупроводниковых приборов и ИС

Предлагаемый в данном разделе комплект оборудования пригоден для производства полупроводниковых приборов и ИС как низко- и среднечастотного, так и СВЧ диапазона. Такие полупроводниковые приборы и ИС содержат один-два слоя диэлектрика и систему металлизации, которые формируются последовательными операциями нанесения слоев диэлектрика, фотолитографии и травления в вакууме окон в диэлектрическом покрытии, вакуумного нанесения металлизации, фотолитографии и травления в вакууме слоев металлизации.

Первой операцией является операция прецизионного и высококачественного осаждения диэлектрических слоев, которую обеспечит *Caroline PECVD 15* (глава 13). Она способна наносить слой окисла кремния толщиной 0,1–0,2 мкм и затем, при необходимости, слой нитрида кремния такой же толщины. То же можно выполнить на установке *Caroline D 12 В*. Выбор метода нанесения и установки определяется технологическими требованиями конкретного ПП прибора к свойствам слоя диэлектрика.

Второй операцией является операция фотолитографии с целью получения в диэлектрическом слое на полупроводниковой подложке, содержащей структуры прибора, окон нужной топологии. Ионно-лучевое травление здесь неприемлемо, так как оно образует нарушенный слой у поверхности полупроводника. До сих пор во многих случаях травление диэлектрического слоя производят с помощью жидкостного травления. Это накладывает целый ряд ограничений на диэлектрические материалы и особенно на размеры окон. Недостатки жидкостного травления уже описаны выше.

Избежать их можно, используя ПХТ травление во фторсодержащей плазме, которое обеспечивает очень высокое разрешение процесса травления, практически совпадающее с разрешением фоторезистивной маски, и, соответственно, позволяющее точно воспроизводить топологию окон. Для операции ПХТ травления предназначена установка травления в плазме высокой плотности *Caroline PE 15*. Загрузка установки *Caroline PE 15* составляет одну подложку или носитель диаметром 200 мм или до 7 полупроводниковых подложек диаметром 50 мм, установленных на носителе. Цикл травления занимает (например, двухслойного покрытия из окисла кремния толщиной 0,1 мкм и нитрида кремния толщиной 0,1 мкм) не более 30 с. Один цикл с перегрузкой шлюза занимает не более 3 мин. За смену таких циклов может быть более 100.

Преимущества ПХТ травления: высокая воспроизводимость размеров, соответствующая точности маски из фоторезиста и полная автоматизация процесса. ПХТ травление с применением плазмы высокой плотности, так же как и жидкостное не портит кристаллическую структуру приповерхностных слоев

полупроводника и обладает минимальным зарядовым воздействием на обрабатываемые структуры, что подтверждается успешным применением процесса травления поликремниевой разводки структур ПЗС.

После проведения ПХТ травления диэлектрического покрытия необходимо снять маску из фоторезиста. Это делается в той же установке Caroline PE 15 без перезагрузки пластин, меняется только состав рабочего газа и режим разряда. Эта установка позволяет снимать фоторезист в кислородной плазме. Производительность этой установки при снятии фоторезиста такая же, как и при травлении диэлектрического слоя.

Таким образом, процессы травления диэлектриков на основе кремния и снятия фоторезиста легко совместимы в одном цикле. Они легко управляемы и воспроизводимы. Немаловажно, что эти процессы в большей мере отвечают современным требованиям экологии.

Следующая операция — нанесение слоев необходимой системы металлизации. Металлизация может представлять собой покрытие либо однослойное (алюминий), либо двухслойное (молибден-алюминий), либо трехслойное (титан-платина-золото), в котором слой золота наносится гальваническим осаждением, а пленки титана и платины — магнетронным распылением в вакууме. Для этого предназначена универсальная установка Caroline D12 В. Ее основные, важные для решения данной задачи преимущества:

- возможность напыления пленок 1, 2-х или 3-х металлов в одном процессе,
- высокая производительность: загрузка кремниевых подложек диаметром 100 мм (всего 42 подложки).

Время процесса нанесения с учетом откачки и нагрева подложек до высокой температуры (200—300 °С) занимает порядка двух с половиной часов, что дает возможность с учетом времени «разгона» крионасоса проводить минимум два процесса в смену. А это при сохранении качества и равномерности позволяет обработать 84 подложки диаметром 100 мм в смену.

Следующей операцией является фотолитография и травление с целью получения нужной топологии металлизации на подложке. После создания маски из фото- или электронорезиста проводится операция плазмохимического травления на установке Caroline PE 15. Особенности конструкции установки позволяют травить в ней металлы, не имеющие летучих соединений с галогенами или водородом (медь, серебро, золото). Преимущества ионного травления: травление любых металлических слоев, высокая воспроизводимость размеров, соответствующая точности маски из фоторезиста или металла, например, титана, полная автоматизация процесса.

После проведения ионного травления системы металлизации необходимо снять маску из фоторезиста в кислородной плазме или титановую во фтороу-

глеродной. С этой целью целесообразно применять все ту же универсальную установку плазмохимического травления Caroline PE 15.

Итак, представлен рекомендуемый вариант комплекта вакуумно-технологического оборудования, позволяющего обрабатывать в режиме малой серии примерно 84 кремниевых подложки диаметром 100 мм, состоящий из одной Caroline PECVD 15 или Caroline D 12 В для нанесения диэлектрических слоев, одной напылительной установки Caroline D 12 В для нанесения металлических слоев, одной установки Caroline PE 15 для ПХТ травления диэлектриков и снятия фоторезиста. Все эти установки имеют вариант исполнения для встраивания в «чистую комнату».

## Резюме

До сих пор отечественной промышленностью не предлагались комплексные наборы вакуумно-технологического оборудования для производства изделий электронной техники. Предложенные здесь наборы состоят из однотипного и хорошо согласованного друг с другом по производительности оборудования. Используемые установки обладают высокой степенью унификации, которая касается не только конструкции установок и их элементов, но и программного обеспечения. Такая их особенность позволит сэкономить на эксплуатационных расходах. Специально необходимо отметить, что все упоминаемые нами установки имеют модификации для встраивания их в «чистые комнаты», что составляет их преимущество перед «одноклассниками» любых других производителей.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## ОБЩЕПРИНЯТЫЕ В ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЕ СОКРАЩЕНИЯ

<b>Процессы получения пленок</b>		
CFUBMS	Closed-field unbalanced magnetron sputtering	Распыление разбалансированными магнетронами с замкнутыми магнитными полями
CVD	Chemical vapor deposition	Химическое осаждение из паров
DC	Direct current	Постоянный ток
DCMS	DC magnetron sputtering	Распыление на постоянном токе
DCBPM	DC bipolar pulsed magnetron	Магнетронное распыление биполярными импульсами
DCP-sputtering	Direct current pulse sputtering	Распыление униполярными импульсами
DMS	Dual Magnetron Sputtering Twin Magnetron Cathode	Дуальное магнетронное распыление
DRM	Double Ring Magnetron	Дуальные круглые концентрические магнетроны
DTICMSs	Dual Target Inverted Cylindrical Magnetron Sputtering system	Распылительная система с двумя инвертированными цилиндрическими магнетронами
ECR	Electron cyclotron resonance	Электронный циклотронный резонанс
FTS	Facing target sputtering	Распыление оппозитных мишеней с подложкой, расположенной сбоку
GLAD	Glancing angle deposition	Нанесение пленок под наклоном к поверхности подложки
HARM	High aspect ratio microstructures	Микроструктуры с высоким аспектным отношением

HCM	Hollow cathode magnetron	Магнетрон с полым катодом
HiTUS	High Target Utilisation Sputtering	Распыление с высоким коэффициентом использования мишени
HIPIMS	High power impulse magnetron sputtering	Магнетронное распыление импульсами большой мощности
HPPMS	High power pulsed magnetron sputtering	
HPM	High power magnetron	Магнетрон, работающий под действием импульсов большой мощности
IBAD	Ion-beam assisted deposition	Нанесение с ионно-лучевым ассистированием
ICP (TCP)	Inductively coupled plasma	Индуктивно (трансформаторно) связанная плазма
ICP-MS	Inductively coupled plasma magnetron sputtering	Магнетронное распыление с индуктивно связанной плазмой
IED	Ion energy distributions	Распределение ионов по энергиям
IPVD	Ionized physical vapor deposition	Нанесение покрытия из паров с ионным ассистированием
IAPVD	Ion-assisted physical vapor deposition	
IEPVD	Ion-enhanced physical vapor deposition	
IRESS	Integrated Reactive Sputtering System	Интегрированная система реактивного распыления
iSEEC ISEE coefficient	Ion-induced secondary electron emission coefficient	Коэффициент наведенной вторичной ионно-электронной эмиссии
LP HTRS	Low pressure hot target reactive magnetron sputtering	Реактивное магнетронное распыление горячей мишени при низком давлении
MBE	Molecular beam epitaxy	Эпитаксия из молекулярного пучка
MFUBMS	Mirrored-field unbalanced magnetron sputtering	Распыление разбалансированными магнетронами с зеркальными магнитными полями
MOMBE	Metalorganic molecular beam epitaxy	Эпитаксия из молекулярного пучка металлоорганики



MOMS	Metalorganic magnetron sputtering	Магнетронное распыление металлоорганики
MOVPE	Metalorganic vapor phase epitaxy	Эпитаксия из паров металлоорганики
MW-ECR	Microwave electron cyclotron resonance	Микроволновый электронный циклотронный резонанс
OEI	Optical emission intensity	Интенсивность оптической эмиссии
OES	Optical emission spectroscopy	Оптико-эмиссионная спектроскопия
PACVD	Plasma assisted chemical vapor deposition	Химическое осаждение из паров с плазменным ассистированием
PBII	Plasma-based ion implantation	Ионная имплантация из плазмы
P-CFUBMS	Pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering	Импульсное распыление разбалансированными магнетронами с замкнутыми магнитными полями
PDF control	Pseudo-Derivative Feedback control	Контроль с псевдодифференциальной обратной связью
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition	Плазмостимулированное химическое осаждение из паров
PEM	Plasma emission monitoring system	Система слежения по оптической эмиссии
PIII	Plasma immersion ion implantation	Плазменная иммерсионная ионная имплантация
PLD	Pulsed laser deposition	Импульсное лазерное нанесение
PM-ICP	Pulse-modulated inductively coupled plasma	Импульсно модулированная индуктивно связанная плазма
PMS	Pulse magnetron sputtering	Импульсное магнетронное распыление
PVD	Physical vapor deposition	Физическое осаждение из паров
PWM	Pulse width modulation	Широтная модуляция импульсов
QMA	Quadrupole mass analyzer	Квадрупольный массанализатор
RAS	Redundant Anode Sputtering	Распыление с дополнительным анодом

RGPP	Reactive gas pulsing process	Процесс с пульсирующим напуском реактивного газа
SMS	Singly-Magnetron-Sputter-System	Распылительная система с одним магнетроном
SSS	Self-sustained sputtering	Распыление под действием ионов распыляемого материала
SZM	Structure zone model	Модель структурных зон
<b>Продукты тонкопленочной технологии</b>		
AAO	Anodized aluminum oxide	Оксид алюминия, полученный анодированием
AZO	Al doped ZnO	Пленка ZnO, легированная Al
DLC	Diamond-like carbon	Алмазоподобный углерод
FBAR	Thin film bulk acoustic resonator	Тонкопленочный объемный акустический резонатор
FPD	Flat panel display	Плоский дисплей
1D	Onedimensional nanoscale materials	Одномерные наноматериалы
LED	Light emitting diodes	Светодиоды
OLEDs	Organic light emitting devices	Органические светоизлучающие компоненты
PPSG	Pulse Packet Switching Generator	Формирователь пакетов импульсов
TBC	Thermal barrier coating	Покрытие, выполняющее роль термобарьера
TCO	Transparent conducting oxide	Прозрачный проводящий окисел
TGO	Thermally grown oxide	Термически выращенный окисел
YSZ	Ytria-stabilized zirconia	Стабилизированная иттрием окись циркония
ZAO	Zinc oxide films	Пленки окиси цинка
<b>Методы исследования</b>		
CCD (ICCD) camera	(Intensified charged coupled device) camera	Камера на основе прибора с зарядовой связью (ПЗС)
EDF	Energy distribution function	Функция распределения ионов по энергиям

EQP	Electrostatic quadrupole plasma mass spectrometer	Электростатический квадрупольный плазменный масспектрометр
FWHM	The full width at half-maximum of the X-ray diffraction rocking curve	Полная ширина на высоте половины максимума кривой качания рентгеновской дифракции
IED	Ion energy distributions	Распределение ионов по энергиям
LIF	Laser-induced fluorescence	Наведенная лазером люминесценция
OES	Optical emission spectroscopy	Оптико-эмиссионная спектроскопия
PL	Photoluminescence	Фотолюминесценция
RBS	Rutherford backscattering spectroscopy	Резерфордская спектроскопия обратного рассеяния
SEM	Scanning electron microscope	Сканирующий электронный микроскоп
TEM	Transmission electron microscope	Просвечивающий электронный микроскоп
UV	Ultraviolet	Ультрафиолет
XRD	X-ray diffraction	Рентгеновская дифракция
XRR	X-ray reflectometry	Рентгеновская рефрактометрия

Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман

**ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ  
ПРОЦЕССЫ  
В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ**

