

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»

На правах рукописи

Юрьева Алёна Викторовна

**Осаждение металлических покрытий с помощью
магнетрона с жидкофазной мишенью**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной
степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук,
профессор Кривобоков В. П.

Томск – 2017

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Скоростное осаждение металлических покрытий при фазовых превращениях мишени	12
1.1. Термическое испарение в вакууме.....	13
1.2. Магнетронная распылительная система.....	20
1.3. Магнетронная распылительная система с жидкофазной мишенью	25
Глава 2. Экспериментальное оборудование и методики исследований.....	32
2.1. Установка для осаждения модифицирующих плазменных покрытий на поверхность твёрдых тел	32
2.2. Оптическая спектрометрия плазмы	36
2.3. Масс-спектрометрия плазмы.....	37
2.4. Измерение толщины плёнок.....	38
2.5. Адгезия покрытий.....	39
2.6. Измерение электрического сопротивления покрытий.....	40
2.7. Шероховатость поверхности	42
2.8. Высокочастотная газоразрядная оптическая спектрометрия.....	43
2.9. Сканирующая электронная микроскопия	44
2.10. Рентгенографические исследования	46
Глава 3. Исследование функциональных характеристик магнетрона с жидкофазной мишенью	47
3.1. Конструкция магнетронной распылительной системы с жидкофазной мишенью	47
3.2. Расчёт характеристик эмиссии атомов с поверхности жидкофазной мишени.....	56

3.3. Расчёт интенсивности эмиссии атомов в зависимости от мощности разряда и свойств материала мишени и тигля	64
3.4. Расчёт скорости осаждения покрытий, полученных с помощью МРС с жидкофазной мишенью	70
3.5. Эволюция параметров магнетронной распылительной системы с жидкофазной мишенью	73
3.6. Исследование плазмы жидкофазного магнетрона	81
3.7. Скорость осаждения покрытий	87
Глава 4. Исследование свойств медных покрытий	90
4.1. Результаты измерения адгезии	91
4.2. Шероховатость поверхности	92
4.3. Элементный состав покрытий	94
4.4. Микроструктура и морфология поверхности покрытий	96
4.5. Результаты рентгенографического исследования плёнок меди	99
4.6. Электропроводность медных покрытий.....	101
Основные выводы	105
Список литературы	108

Введение

Актуальность работы. Получение высококачественных металлических тонких плёнок – одна из наиболее важных задач современного материаловедения.

Постоянно возрастающие потребности в покрытиях различного назначения – металлизации рулонных материалов, нанесении защитных, износостойких, декоративных плёнок, изготовление различных плёночных элементов изделий электронной техники – приводят к появлению новых и модификации уже известных способов получения тонких плёнок. При этом большой интерес вызывает осаждение качественных металлических покрытий значительной толщины (до 300 мкм) и высокоскоростное напыление тонких плёнок на подложки большой площади или рулонные листовые материалы [1-3].

Среди множеств методов нанесения покрытий особое место занимают вакуумные ионно-плазменные технологии. По способу формирования потоков осаждаемых частиц их делят на CVD – Chemical Vapor Deposition (химическое газозафазное осаждение) и PVD – Physical Vapor Deposition (физическое осаждение из паровой фазы) методы [4]. Данная работа относится к технологиям второй группы. Поэтому CVD-методы мы здесь рассматривать не будем.

Физическое осаждение покрытий представляет собой группу технологий получения тонких плёнок, в которых поток осаждаемых атомов создаётся с помощью физических процессов испарения вещества в вакууме или распыления поверхности исходного материала в результате бомбардировки ускоренными ионами. Все PVD-процессы реализуются в вакууме или атмосфере рабочего газа при весьма низком давлении обычно в интервале $(1-10^{-5})$ Па и ниже). Благодаря этому обеспечивается перенос атомов к подложке и практически исключается их взаимодействие с газами.

Поток испарённых или распылённых атомов, сталкиваясь с поверхностью твёрдого тела, адсорбируется и конденсируется на ней, образуя различные плёночные структуры.

Испарение в вакууме может быть реализовано прямым (резистивное и индукционное нагревание, электронно-лучевое испарение, импульсное лазерное воздействие) или косвенным (передача тепла испаряемому материалу от испарителя) нагревом вещества [5]. Данный метод всегда осуществляется при высоком вакууме (10^{-4} Па и ниже) и позволяет получать качественные покрытия. Для него характерны высокие скорости осаждения. Однако имеют место сложности из-за неравномерности плёнок по толщине на изделиях большой площади и недостаточной адгезией напыляемого материала к подложке.

Одним из наиболее распространённых методов получения покрытий с помощью распыления является вакуумное осаждение из плазмы магнетронного разряда. Суть его заключается в создании у поверхности мишени магнетрона ловушки для электронов за счёт наличия скрещенных электрических и магнитных полей. Электроны в этом случае имеют сложную и длинную траекторию движения и, таким образом, достигается высокая вероятность ионизации атомов рабочего газа. Ионы, ускоренные в электрическом поле, распыляют мишень, а наличие магнитного поля позволяет удерживать плазму вблизи неё [6,7]. Преимуществом магнетронного распыления является возможность нанесения покрытий с хорошей однородностью по толщине на подложки больших размеров. Для этого метода характерна более высокая энергия распылённых атомов (по сравнению с испарёнными), что может значительно улучшить свойства получаемых покрытий.

К недостаткам магнетронных распылительных систем (МРС) можно отнести относительно невысокую скорость осаждения – несколько нанометров в секунду [8,9]. Лимитирующим фактором здесь являются

распылительные процессы на поверхности мишени, сечение которых относительно невелико.

Производительность МРС можно существенно повысить, если обеспечить атомам возможность как распыляться, так и испаряться с поверхности мишени. Процесс испарения или сублимации энергетически более выгоден, чем распыление. Поэтому фазовые превращения мишени приводят к значительному росту скорости осаждения покрытий, но их инициация создаёт большие технические трудности при практическом воплощении этой технологии.

Одним из возможных путей повышения производительности является использование МРС с жидкофазными мишенями. В таких системах металлическая мишень помещена в тугоплавкий тигель, теплоизолированный от охлаждаемой магнитной системы. При достаточно высокой мощности разряда происходит разогрев мишени вплоть до температуры плавления и даже более. Тогда поток осаждаемого вещества будет состоять не только из распылённых частиц, но и испарённых [10,11].

Соотношение вкладов распылительной и испарительной компонент в осаждаемый поток зависит от температуры мишени, которая определяется мощностью потока энергии из плазмы, свойствами вещества мишени и тигля. Такая схема МРС позволяет повысить скорость осаждения покрытий в 10-100 раз [12-14]. При достаточно высоких плотностях энергии разряд переходит в так называемый режим *самораспыления*, при котором в качестве рабочего газа выступают атомы материала мишени.

Следует отметить, что в этом случае плазма способна «гореть» на парах металла и подачу рабочего газа можно прекратить. Естественно, что при этом условия существования разряда изменятся.

Степень разработанности темы. МРС с жидкофазной мишенью известны давно [10,11,15,16]. Но, несмотря на большие технологические возможности, они до сих пор не нашли применения в промышленности в связи с тем, что изучены весьма слабо. Например, необходимо знать, какое

влияние оказывают теплофизические свойства материалов катодного узла на характеристики МРС, скорость осаждения и свойства получаемых покрытий, установить параметры МРС с жидкофазной мишенью, при которых возможно осуществить режим самораспыления и т.д.

Поэтому наши усилия были направлены на то, чтобы в основном на примере меди как модельного материала покрытия, а также молибдена и графита в качестве материалов тигля исследовать функциональные свойства магнетрона с жидкофазной мишенью. Второй аспект работы - показать роль тепловых процессов, обусловленных воздействием плазмы, в эмиссионных явлениях на поверхности мишени, а также рассмотреть свойства таких покрытий и особенности их роста в результате конденсации потока атомов, состоящего из смеси распылённых и испарённых частиц.

Таким образом, **цель работы** состоит в исследовании влияния режимов работы и теплофизических характеристик материалов катодного узла МРС с жидкофазной мишенью на интенсивность эмиссии атомов с мишени и свойства получаемых покрытий.

Для этого необходимо решить следующие **задачи**:

- исследовать баланс энергии магнетрона по мере роста температуры мишени;
- изучить роль материала тигля МРС с жидкофазной мишенью при создании эмиссионного потока атомов с поверхности мишени;
- изучить процесс осаждения покрытий в режиме самораспыления (при низком давлении);
- исследовать морфологию поверхности, структурно-фазовый состав и электрические свойства медных плёнок, полученных с помощью МРС с жидкофазной мишенью, в зависимости от условий осаждения: мощности разряда, давления в камере и материала тигля.

Научная новизна:

- Исследованы физические свойства магнетронов с жидкофазной мишенью. Установлено, что степень черноты материала тигля оказывает

существенное влияние на баланс энергии в катодном узле, плотность эмиссионного потока атомов с поверхности мишени и скорость осаждения покрытий. Использование тигля с низкой степенью черноты позволяет примерно на порядок увеличить скорость роста плёнок при одном и том же значении плотности мощности разряда.

- На примере жидкофазной мишени из меди доказано, что скорость осаждения плёнок составляет сотни нанометров в секунду. Это на 1-2 порядка больше, чем при работе с твердотельными мишенями.
- Показана возможность работы МРС с жидкофазной мишенью при низком давлении (0,01 Па) в режиме самораспыления. Данное значение на порядок меньше по сравнению с обычным магнетроном.
- Установлено, что с помощью МРС с жидкофазной мишенью, работающей в режиме самораспыления, возможно высокоскоростное осаждение качественных медных плёнок с хорошими функциональными свойствами. Скорость осаждения составляет примерно 200 нм/с, а удельное сопротивление $1,8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. При этом полученные покрытия имеют хорошую адгезию и шероховатость поверхности.

Теоретическая значимость работы. Полученные результаты позволили установить некоторые закономерности изменения физико-механических свойств медных покрытий в зависимости от режимов работы и теплофизических характеристик материалов тигля МРС с жидкофазной мишенью.

Практическая значимость работы. Установлено, что скорость роста медной плёнки составляет около 200 нм/с. Это в десятки раз больше производительности обычного магнетрона. Показана возможность существенного (на порядок) снижения давления рабочего газа при переходе к режиму самораспыления. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологий высокоскоростного осаждения качественных металлических плёнок значительной толщины.

Методология и методы исследований. В ходе выполнения работы проводилось экспериментальное изучение структуры и свойств медных покрытий. Методами исследования их состава и структуры являлись высокочастотная газоразрядная оптическая спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия и рентенографический анализ. Были проведены исследования свойств покрытий (адгезия, шероховатость поверхности, электрическое сопротивление). Все измерения выполнены в сертифицированных центрах на современном оборудовании, внесённом в Государственный реестр измерительных приборов.

Положения, выносимые на защиту

1. Фазовые превращения мишени МРС под действием плазмы приводят к существенному (на порядок) усилению эмиссии атомов. Этот процесс сопровождается нелинейным ростом скорости осаждения покрытий по мере увеличения температуры мишени.

2. Теплофизические характеристики материала тигля МРС с жидкофазной мишенью оказывают значительное влияние на кинетику испарения мишени. Чем меньше коэффициент излучения, тем быстрее начинается процесс её интенсивного испарения и тем раньше появляется возможность перевести магнетрон в режим самораспыления.

3. При работе МРС с жидкофазной мишенью в режиме самораспыления наблюдается снижение рабочего давления до 0,01 Па, что на порядок меньше по сравнению с обычной МРС. Это создаёт более благоприятные условия для осаждения чистых металлических плёнок.

4. МРС с жидкофазной мишенью и молибденовым тиглем позволяет получать медные покрытия, обладающие крупнозернистой структурой (размеры кристаллитов составляют $\sim 350-450$ нм) и относительно малым удельным электрическим сопротивлением ($1,8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см). Они содержат меньше дефектов, чем осаждённые с помощью классической МРС.

Достоверность полученных результатов подтверждается систематическим характером исследований, использованием современных приборов и методов измерений, соответствием данных, полученных из расчётов и экспериментов. Результаты носят непротиворечивый характер, взаимно дополняют друг друга и согласуются с современными представлениями о механизмах рассматриваемых процессов.

Апробация результатов работы. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на научных семинарах кафедры экспериментальной физики ТПУ, а также на X Международной конференции «Газоразрядная плазма и её применение в технологиях», Томск, 2007 г.; III Международном конгрессе по радиационной физике и химии конденсированных сред, сильноточной электронике и модификации материалов пучками заряженных частиц и потоками плазмы, Томск, 2012 г.; VII Международном форуме по стратегическим технологиям «IFOST 2012», Томск, 2012 г.; XXV Международной конференции «Столкновение атомов в твёрдых телах», Токио, 2012 г.; XXI Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью», Ярославль, 2013.; IV Международном конгрессе по радиационной физике и химии конденсированных сред, сильноточной электронике и модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы, Томск, 2014 г.; III Международной конференции «Оптоэлектроника, фотоника, машиностроение и наноструктуры», Санкт-Петербург, 2016 г.; Международном конгрессе «Потоки энергии и радиационные эффекты », Томск, 2016 г.

Публикации. Основные материалы диссертационной работы изложены в 11 научных публикациях в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах.

Вклад автора заключается в написании литературного обзора, в совместной с научным руководителем постановке задач диссертации, проведении экспериментов и расчётов, обработке экспериментальных данных, формулировании выводов и положений, выносимых на защиту,

написании статей, подготовке докладов и выступлениях на семинарах и конференциях.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Она изложена на 118 страницах, содержит 37 рисунков, 12 таблиц и список цитируемой литературы из 108 наименований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по соглашению № 14.577.21.0204. Уникальный идентификатор проекта: RFMEFI57715X0204.

Глава 1. Скоростное осаждение металлических покрытий при фазовых превращениях мишени

В настоящее время металлические покрытия широко применяются в различных отраслях промышленности. Они используются как защитно-декоративные, тепло-, радиоотражающие, электропроводящие слои микросхем и т.д. При их получении необходима высокая скорость осаждения и максимально низкое рабочее давление.

Основными методами получения таких покрытий являются термическое вакуумное испарение и напыление с помощью магнетронных распылительных систем. Однако для первого случая характерны низкая энергия осаждаемых частиц (как следствие, недостаточное качество плёнок) и их неравномерность по толщине на подложках большой площади. МРС обладают низкой скоростью осаждения и могут работать только в среде рабочего газа при давлениях 0,1-1 Па.

Следует заметить, что в МРС с жидкофазной мишенью эмиссия атомов с её поверхности происходит в результате испарения и распыления. За счёт испарения обеспечивается высокоскоростное осаждение покрытий. Наличие в осаждаемом потоке распылённых частиц приводит к улучшению свойств получаемых плёнок. Однако для того, чтобы научиться создавать высокоэффективные напылительные системы и технологии скоростного осаждения покрытий, необходимо понимать способы их технической реализации.

Цель данной главы – проанализировать технологические возможности вакуумного термического испарения и магнетронных распылительных систем при создании распылённых и испарённых атомарных потоков. Мы рассмотрим физические свойства и возможности МРС с жидкофазной мишенью для того, чтобы уточнить наши представления о подобных

системах и изыскать пути их усовершенствования для использования в промышленности.

1.1. Термическое испарение в вакууме

Физически процесс испарения твёрдого тела связан с преодолением отдельными атомами или молекулами потенциального барьера на границе раздела фаз «твёрдое тело – газ». Поток испарившихся частиц в вакууме образуется в случае, когда давление насыщенного пара при заданной температуре испаряемого материала превышает давление остаточных газов в камере. Тогда возникает поток пара, направленный от испарителя к подложке.

Исследования испарения твёрдых тел, начатые классическими работами Г. Герца, М. Кнудсена и И. Лэнгмюра [17], дали к настоящему времени обширную информацию об упругости паров практически всех элементов и большого числа различных соединений. Использование современных экспериментальных методов исследования открыло возможности для изучения процесса испарения отдельных компонентов сложных систем, влияния различных факторов на эти процессы и т.д.

Вещество, подлежащее осаждению в виде тонкой плёнки на подложку, помещают в устройство нагрева (испаритель), где оно при достаточной температуре интенсивно испаряется. Испаряемые материалы нагревают прямым путём – за счёт непосредственного пропускания тока через материал, индукционным способом, электронной и ионной бомбардировкой или с помощью лазерного излучения. Косвенный нагрев осуществляется за счёт теплопередачи от испарителя (нагрев испарителя также может быть резистивным или индукционным).

Резистивное нагревание

Нагрев электропроводящего тела при прохождении через него электрического тока, называют резистивным. Ток пропускают непосредственно через напыляемый материал (прямой нагрев) или через испаритель, в котором он помещается (косвенный нагрев).

Прямой резистивный нагрев наиболее экономичен и может быть применён для сублимирующих металлов (например, хром, титан, цинк, марганец), у которых температура испарения ниже температуры плавления. Основное технологическое достоинство такого процесса – отсутствие теплового контакта с элементами испарителя, что снижает загрязнение напыляемой плёнки так как материал в виде отрезка проволоки или ленты непосредственно крепится в контактных зажимах. При этом скорость осаждения покрытия относительно небольшая. Кроме того, отсутствует возможность испарять тугоплавкие металлы и диэлектрики. Материал должен быть изготовлен только в виде проволоки или ленты. Их сечение должно быть одинаковым на всём протяжении чтобы не возникали локальные перегревы [18].

Для получения плёнок металлов, у которых температура испарения выше температуры плавления, необходимо иметь испаритель, который содержал бы в себе испаряемый материал и поддерживал его при температуре, достаточной для получения требуемого давления паров. Такие испарители (с косвенным нагревом) более универсальны, так как позволяют испарять проводящие и непроводящие вещества в виде порошка, гранул, проволоки и т.д.

Простейшие испарители изготавливают в виде проволочной спирали, многожильных жгутов, корзиночек, плоской ленты с углублениями, лодочек различной конфигурации. Прямокальные устройства выполняют, как правило, из тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, тантала), имеющих высокую температуру плавления и низкое давление паров при

рабочей температуре. Однако их используют для испарения небольшого количества вещества. Скорость осаждения достигает сотен нм/с. Основные недостатки – высокая энергоёмкость, ограниченные возможности при нанесении покрытий значительной толщины.

Испарители в виде тиглей применяют, если необходимо загружать большое количество материала. Нагрев вещества в тигле может осуществляться специальным нагревателем, расположенным по внешнему краю тигля (косвенный нагрев). В этом случае энергия к испаряемому материалу передаётся при тепловом контакте с поверхностью тигля. Таким образом, температура поверхности тигля равна (или несколько выше) температуре расплава. Это определяет дополнительные требования к термостойкости материала тигля. Тигли изготавливают из тугоплавких металлов (Ta, Mo, Nb), окислов металлов (Al_2O_3 , BeO, ZrO_2 , ThO_2), диэлектриков (SiO_2 , BN, TiB_2) и графита [19].

Электронно-лучевой нагрев

Электронно-лучевое испарение материала осуществляется за счёт энерговыделения ускоренных электронов в поверхностном слое твёрдого образца. Фокусировка электронного луча позволяет сконцентрировать большую мощность на малой площади и даже испарять тугоплавкие материалы.

Суть метода заключается в том, что на поверхность материала, помещённого в тигель, направляют поток электронов, который довольно быстро нагревает его до температуры плавления, а затем происходит испарение. В данном случае тигель является контейнером и его температура может быть ниже температуры испаряемого вещества. Это исключает проблему загрязнения осаждаемого материала элементами, входящими в состав материала тигля. Преимущество нагрева электронным пучком заключается в очень высокой плотности мощности, подводимой к материалу,

и возможности управления скоростью испарения при изменении этой мощности. Недостатки этого метода – трудность испарения металлов высокой теплопроводности (медь, золото, серебро, алюминий). Сложность напыления на подложки большой площади, так как испарение происходит с малой поверхности из-за воздействия электронного луча, имеющего небольшой диаметр.

Испарение с помощью лазерного излучения

Для нагрева и испарения материала может использоваться лазерный луч с достаточной интенсивностью. Впервые Смит Х. и Турнер А. [20] продемонстрировали импульсное лазерное осаждение более 50-ти лет назад. Этот метод предполагает использование мощного импульсного лазера. Взаимодействие лазерного излучения и мишени является коротким, но интенсивным, и вызывает абляцию атомов.

Сегодня для получения тонких плёнок данная технология используется достаточно широко [21-23]. Аппаратура импульсного лазерного осаждения является самой простой и надёжной. Эффективность процесса зависит от плотности мощности, длительности импульса и длины волны лазерного излучения, а также от расстояния между мишенью и подложкой. К преимуществам данного метода следует отнести простоту и относительно низкую стоимость вакуумного оборудования. Лазерный луч удобен в управлении и контроле. Процесс может происходить и в атмосфере реактивных газов, что даёт возможность нанесения широкого спектра материалов. Главными недостатками являются присутствие микронных частиц в составе осаждённых плёнок из-за разбрызгивания мишени, а также сложность их нанесения на подложки большой площади.

Испарение с помощью мощных импульсных пучков заряженных частиц

Многочисленные исследования [24-27] показывают, что мощные импульсные пучки заряженных частиц тоже могут эффективно использоваться для получения тонкоплёночных покрытий.

Принципиальное преимущество их заключается в том, что мишень под действием пучка не только распыляется. Она подвержена быстрому нагреванию, которое сопровождается её плавлением и (в том числе благодаря вакууму) интенсивным испарением. Вовлечение испарённых атомов и молекул в процесс формирования плёнки в принципе позволяет на порядки увеличить поток частиц, движущихся от мишени к подложке. Соответственно заметно возрастает скорость роста покрытия.

Следует отметить, что пучками умеренной интенсивности гораздо труднее создать необходимую плотность мощности энерговыделения. Это обстоятельство вынуждает нас внимательно рассмотреть технологические возможности мощных импульсных пучков заряженных частиц.

Их источники (энергия ионов 0,1-1 МэВ, длительность импульса 10^{-8} - 10^{-6} с, плотность тока ионов 20-200 А/см²) разрабатывались с начала 70-х годов, в том числе для материаловедения. Всегда одной из целей этой работы было достижение максимально возможного энерговклада в мишень за минимальное время.

Энергия, переносимая пучком, поглощается в поверхностном слое, толщина которого определяет пробегом ионов и теплопроводностью среды. Как правило, для технологических мощных импульсных пучков наносекундной длительности эта величина составляет ~ 1 мкм [28]. Температуру поверхностного слоя можно повышать увеличением плотности тока вплоть до температуры кипения с образованием паровой фазы на облучаемой поверхности.

Одним из эффектов, сопровождающих взаимодействие мощных импульсных радиационных потоков энергии с твёрдыми телами, является абляция (выброс) материала, возникающая из-за резкого нагрева вещества в области поглощения энергии пучка и его перехода в пароплазменное состояние. Она наблюдается на пучках нано- и микросекундной длительности при интенсивностях облучения и флюенсах, превышающих некоторые пороговые значения. Абляционная плазма может применяться в технологиях получения тонких плёнок [29,30]. Воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности с плотностью мощности 10^7 - 10^8 Вт/см² на твердотельную мишень сопровождается образованием высокоплотной паровой фазы, которая может быть использована для высокоскоростного осаждения тонких плёнок.

Метод осаждения покрытий мощным импульсным ионным пучком представлен двумя последовательными стадиями: (1) испарением материала с поверхности в виде расширяющегося плотного пароплазменного облака, взаимодействующего с пучком; (2) адиабатическим расширением его в вакууме и конденсация на подложке в виде тонкой плёнки.

Хотя темп осаждения тонких плёнок может достигать несколько десятков нанометров за импульс, из-за низкой частоты следования импульсов этот метод не обеспечивает необходимой производительности. Второй недостаток состоит в том, что из-за малой облучаемой площади на поверхности мишени наблюдается неравномерное осаждение плёнки на подложки больших размеров.

Ещё одним недостатком данной технологии можно считать загрязнение осаждаемых плёнок остаточными газами. Общее количество остаточных газов возрастает с числом импульсов облучения, причём загрязнение происходит также в паузах между импульсами.

Несмотря на высокую мгновенную скорость осаждения под действием мощных импульсных ионных пучков, средняя скорость роста покрытия

оказывается не такой значительной, как при непрерывном облучении поверхности твёрдого тела [31].

Характер воздействия электронных пучков на материалы отличается от воздействия на твёрдые тела потоков ионов. Так как в данном случае пробег электронов в веществе значительно больше глубины проникновения ионов. Воздействие характеризуется количеством теплоты, переданной облучаемому материалу, а также скоростью нагрева и охлаждения. Наибольший интерес в технологиях осаждения модифицирующих покрытий представляют импульсные электронные пучки с начальной энергией частиц 10-1000 эВ при плотности мощности выше 10^6 Вт/см² [32]. Мощные электронные пучки так же, как и ионные, могут быть использованы в технологиях осаждения покрытий. Но для этого они должны иметь гораздо более высокую плотность энергии, чем ионные.

Независимо от способа подвода энергии к мишени испарение вещества происходит преимущественно в направлении, близком к нормали относительно испаряемой поверхности. В процессе движения атомы (молекулы) пара могут взаимодействовать с газами остаточной атмосферы камеры. Это вызывает рассеяние потока осаждаемых частиц и загрязнение плёнки. Поэтому процесс осаждения покрытия желательно проводить в высоком вакууме (10^{-4} Па и ниже).

Для создания покрытия значительная часть частиц должна адсорбироваться на подложке или вследствие химической реакции образовать новое химическое соединение. Для получения требуемых структуры и состава плёнки на данном этапе необходимо принимать во внимание целый ряд параметров, таких как материал и структуру подложки, её температуру, состав и давление пара, интенсивность его поступления. При этом одной из основных характеристик получаемых плёнок является адгезия. Предполагается, что она во многом зависит от энергии частицы, падающей на подложку: чем выше энергия, тем лучше адгезия. Энергия испарённых атомов определяется температурой испарения и составляет 0,1-

0,3 эВ [33], поэтому покрытия, полученные с помощью термического испарения, имеют низкую адгезию.

Независимо от вида испарителя метод термического испарения характеризуется простотой и высокими скоростями осаждения. Однако это не исключает остальные недостатки метода вакуумного термического напыления: неравномерность получаемых покрытий по толщине на подложках большой площади; трудности в получении сложных химических соединений на подложке; проблемы при использовании термических испарителей в технологических линиях непрерывного нанесения покрытий; сложность в испарении тугоплавких материалов и сплавов; недостаточное качество получаемых покрытий из-за низкой энергии осаждаемых частиц.

1.2. Магнетронная распылительная система

Значительно увеличить энергию атомов, приходящих на подложку, можно, если для ускорения частиц использовать электрическое поле. Данный способ реализуется с помощью ионного распыления, в котором осаждаемый атомарный поток получают в результате бомбардировки ускоренными ионами поверхности исходного напыляемого материала и последующей инжекцией распылённых атомов в паровую фазу [34].

Среди многочисленных методов ионно-плазменного напыления значительное распространение получила магнетронная распылительная система, способная работать как при постоянном, так и при импульсно-периодическом питании, и осаждать покрытия на подложки практически любой площади и конфигурации. Ниже рассмотрим некоторые её свойства, важные для высокоинтенсивного осаждения покрытий.

Первые МРС появились в начале 70-х годов и сейчас нашли широкое применение в промышленности, о чём свидетельствует большое количество

публикаций, посвящённых данной теме [35-37]. Было показано, что методы магнетронного распыления имеют большие перспективы промышленного применения благодаря высокой адгезии покрытий, возможности управления характеристиками плёнок за счёт изменения потенциала смещения на подложке, давления, состава газовой среды и других параметров [38-40].

Наиболее распространённым типом МРС является планарный магнетрон постоянного тока (рис. 1.1).



Рисунок 1.1. Схема магнетронной распылительной системы с плоской мишенью [7]

Основными элементами устройства являются мишень, анод и магнитная система. Силловые линии магнитного поля замыкаются между полюсами магнитной системы. Поверхность мишени, расположенная между местами входа и выхода силковых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы.

При подаче постоянного напряжения между мишенью и анодом возникает неоднородное электрическое поле и зажигается аномальный тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля позволяет локализовать плазму разряда непосредственно у мишени. Эмитированные с катода (под действием ионной бомбардировки) электроны захватываются

магнитным полем. Они участвуют в сложном циклоидальном движении по замкнутым траекториям. Электроны оказываются как бы в ловушке, создаваемой с одной стороны магнитным полем, возвращающим их на катод, а с другой – поверхностью мишени, отталкивающей электроны. Они циркулируют в ней до тех пор, пока не произойдёт несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон потеряет полученную от электрического поля энергию.

Одновременно в магнитной ловушке происходит увеличение количества ионов, создающих над поверхностью мишени положительный заряд, вследствие чего возрастает интенсивность бомбардировки зоны эрозии мишени. Этот положительный заряд является виртуальным анодом, и практически всё падение приложенного к катоду потенциала происходит в пространстве между ним и мишенью.

В этой области под действием электрического поля происходит ускорение ионов. Короткое расстояние и большая масса (вследствие чего магнитное поле отклоняет их гораздо слабее электронов) обеспечивают движение ионов к мишени по прямолинейным траекториям. Сталкиваясь с поверхностью, они выбивают из неё атомы и инициируют выход вторичных электронов.

Таким образом, большая часть энергии электрона, прежде чем он попадёт на анод, используется на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличит эффективность процесса ионизации и приведёт к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности мишени. Это в свою очередь обуславливает увеличение интенсивности ионной бомбардировки мишени и значительный рост скорости распыления, а, следовательно, и скорости осаждения плёнки.

Преимуществами МРС являются [41]: невысокие тепловые нагрузки на подложку; возможность получения покрытий сложного состава из сплавов и в среде реактивного газа (оксиды, нитриды, карбиды); возможность осаждения покрытий с хорошей однородностью по толщине на подложки

больших размеров (эта особенность определяет их подавляющее преимущество перед другими системами) и т.д.

Магнетроны обладают рядом недостатков, наиболее существенные из них приведены ниже.

1. Невысокая доля использования материала мишени (в лучшем случае 50-60 %) [42] из-за сильной неоднородности её распыления (зона эрозии имеет вид узкой и глубокой кольцевой канавки, расположенной под сводом силовых линий магнитного поля).

Её можно повысить до 80 %, если применить цилиндрические мишени, вращающиеся вокруг неподвижной магнитной системы [43]. Однако в таких магнетронах ширину магнитной системы, как правило, приходится делать небольшой, что приводит к довольно резким поворотам совершающих дрейфовое движение электронов, на концах магнитной системы. В результате происходит увеличение потерь электронов на концах мишени, что приводит к неравномерной выработке материала мишени.

2. Малая производительность при осаждении покрытий из-за того, что она лимитирована значением коэффициента распыления атомов мишени, который весьма мал при небольших энергиях ионов.

3. Способность функционировать при относительно высоком давлении рабочего газа (порядка 0,1 Па).

4. Образование диэлектрической плёнки на катоде при работе в среде реактивного газа.

Это создаёт условия для образования поверхностного заряда, что оказывает существенное влияние на стабильность характеристик разрядной плазмы и существенно снижает эффективность процесса распыления. В результате этого при одинаковой потребляемой мощности скорость роста покрытия может снизиться на порядок, а состав плёнки значительно измениться [44].

Преодолеть эти недостатки в какой-то мере удаётся путём использования импульсного магнетронного распыления, в котором разряд

постоянного тока с частотой 10-250 кГц препятствует образованию дуг и стабилизирует процесс реактивного распыления.

Электрическое питание МРС с одним катодным узлом осуществляется униполярными импульсами отрицательной полярности или ассиметричными биполярными импульсами. Отрицательная часть импульсов обеспечивает зажигание и поддержание распыляющего магнетронного разряда, а положительная – разрядку диэлектрических плёнок на мишени с целью предотвращения искрений и дуг. Однако такая система не решает так называемую проблему «исчезающего» анода.

Под этим термином подразумевается потеря анодом способности собирать электроны из плазмы и тем самым замыкать электрический ток из-за покрытия его поверхности диэлектрической плёнкой во время реактивного напыления. Проблема снимается применением МРС с двумя катодными узлами, работающими в согласованном режиме (дуальная МРС [45,46]). Для их питания применяются симметричные биполярные импульсы, а магнетроны подключаются в противофазе, и в любой момент времени один из них является анодом, а второй – катодом. Благодаря этому происходит периодическая очистка обеих мишеней от диэлектрических плёнок вследствие ионного распыления, и в результате эта система способна длительное время работать в среде реактивных газов.

Используя дуальные МРС, можно достичь более высоких скоростей осаждения покрытий в среде реактивного газа (примерно в 4 раза) по сравнению с приборами, работающими на постоянном токе [47,48].

Магнетроны имеют очень широкие технологические возможности по составу покрытий. Но им свойственны малая скорость осаждения металлов (несколько нанометров в секунду) и довольно высокое давление рабочего газа (около 0,1 Па). В результате магнетронные технологии обладают невысокой производительностью и их использование связано с угрозой нежелательного загрязнения получаемых покрытий примесями, содержащимися в рабочем газе, что ухудшает их физические свойства

(например, коэффициенты отражения рефлекторов). Для устранения этих недостатков надо существенно снизить давление рабочего газа и увеличить скорость осаждения покрытия. Здесь весьма перспективна МРС, которая позволяет сильно нагреть или расплавить мишень в процессе работы.

1.3. Магнетронная распылительная система с жидкофазной мишенью

Для увеличения производительности МРС необходимо поднять плотность ионного тока, направленного на мишень. Известно, что доля его составляет (0,92-0,97) от тока разряда [49,50], следовательно, надо увеличить ток разряда. В итоге это вызывает переход аномального тлеющего разряда (характерного для работы МРС) в дуговой, что приведёт к ухудшению свойств получаемых покрытий и быстрому разрушению катода. Максимальное значение тока разряда, а вместе с ним и величина ионного тока – это фиксированный параметр для каждого магнетрона, зависящий от величины индукции магнитного поля на поверхности мишени, давления в вакуумной камере, геометрии МРС и материала мишени.

По данным Марахтанова М.К. [50] процесс ионного распыления происходит в приповерхностной области металла толщиной 0,3-0,8 нм и на него (собственно, на распыление) затрачивается менее 3% подводимой энергии, вся остальная превращается в тепло. В типичных МРС мишень и магнитная система имеют хороший тепловой контакт, поэтому требуется обеспечить непрерывное охлаждение катодного узла для предотвращения выхода из строя магнитной системы. В случае, если материал мишени находится в твёрдом состоянии, удельная мощность ионного тока ограничивается величиной критической удельной мощности, которую способен выдержать материал мишени без расплавления. И дальше поднимать ток нельзя.

Этим объясняется один из главных недостатков МРС – относительно невысокая скорость роста покрытий. Для магнетрона на постоянном токе при распылении металлической мишени она составляет единицы нанометров в секунду [41,50,51], а при работе магнетрона в среде реактивного газа может быть и меньше [52,53].

Можно значительно увеличить производительность МРС, если вынудить атомы мишени покидать её поверхность не в результате распыления, когда на один атом, покинувший поверхность, расходуется более 10 эВ [54], а благодаря испарению, требующему десятых долей электронвольт на атом [31]. Такая организация катодного узла позволяет дополнительно к распылённым частицам добавить испарённые атомы и существенно увеличить плотность потока частиц, осаждаемых на подложку [11].

Добиться этого можно, если теплоизолировать мишень от охлаждаемой магнитной системы и, таким образом, создать условия для её разогрева и расплавления. Такая схема МРС позволяет увеличить скорость осаждения покрытий на 1-2 порядка [12,13,55].

Первое упоминание о магнетронных распылительных системах с жидкофазной мишенью сделано в работах [10,11,15]. Для распыления материала из жидкой фазы используется магнетронная распылительная система, изображённая на рис.1.2.

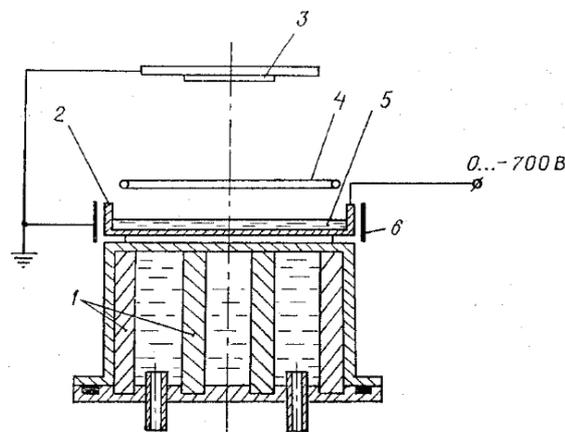


Рисунок 1.2. Схема устройства для распыления из жидкой фазы [11]: 1 – магнитная система тигель, 2 – тигель, 3 – подложка, 4 – экран, 5 – мишень, 6 – анод.

Непосредственно под тиглем в виде диска (1), изготовленным из немагнитного материала, располагают водоохлаждаемую магнитную систему (2), между корпусом которой и тиглем сделан зазор, ограничивающий отвод тепла от тигля в процессе его разогрева. В тигель помещают диски (3) из Al или Cu, выполняющие роль мишени. Снижение лучистого теплоотвода от тигля обеспечивается радиационным экраном (4). Анод (5) в виде охлаждаемой медной трубки располагают на расстоянии 25 мм над тиглем.

В предварительно откачанную до высокого вакуума ($P < 10^{-3}$ Па) камеру напускался аргон до давления 0,6-1,3 Па, после чего на магнетрон подавалось отрицательное напряжение величиной до 700 В. При этом загорался разряд, локализованный у поверхности мишени, которая в результате интенсивной ионной бомбардировки плавилась в течение 5-10 минут. Сначала расплавлялась зона горения разряда, затем центральная часть мишени и, наконец, её периферия.

Характерно, что если в обычной МРС, когда где мишень находится в твёрдой фазе, разряд гаснет при $P < 10^{-1}$ Па, то при распылении из жидкой фазы он устойчиво горел при $P \approx 1 \cdot 10^{-2}$ Па, что может быть объяснено как самораспылением мишени под воздействием на неё интенсивного потока ионов распылённого металла, так и высокой упругостью пара распыляемого материала. Когда давление пара распыляемого металла возрастает настолько, что концентрация ионов станет достаточно большой для того, чтобы поддерживать горение разряда, напуск аргона можно прекратить, и это позволит существенно снизить загрязнение плёнки активными газами, содержащимися в аргоне. Таким образом, данное устройство способно работать в собственных парах, в так называемом режиме «самораспыления» [11].

При мощности источника питания 1,5 кВт, плотности мощности на мишени 40 Вт/см^2 , плотности ионного тока 70 мА/см^2 и расстоянии от мишени до подложки 5 см скорость осаждения меди составляет от 4 до 5 мкм/мин, что в 100-120 раз превышает скорости, характерные для диодной

системы распыления на постоянном токе. Следует также отметить, что подача на подложку отрицательного смещения (-100 В) вызывает ионный ток к подложке, величина которого составляет 25% разрядного тока. Это позволяет улучшить адгезию и другие свойства плёнок [15, 56].

Основным недостатком такой конструкции является дисковое исполнение мишени и тигля. В результате происходит неравномерное плавление мишени, т.к. она плавится сначала в зоне горения плазмы (по кольцу), затем в центральной части и т.д. Из-за разницы температур зоны расплава и относительно холодных краёв мишени происходит её разрыв, что приводит к нестабильности разряда.

Важно отметить, что в MPC с жидкофазной мишенью наряду с испарёнными атомами на протяжении всего времени подачи мощности на диод присутствуют и распылённые частицы. В работе [57] на примере сплава Sn-Pb были оценены доли испарившихся и распылившихся атомов. Проведённые исследования полученных покрытий позволили авторам утверждать о существовании испарительно-распылительного характера эрозии мишени таких магнетронов.

Гвоздевым В.В. [58] описана ещё одна конструкция магнетронной распылительной системы с жидкофазной мишенью (рис. 1.3).

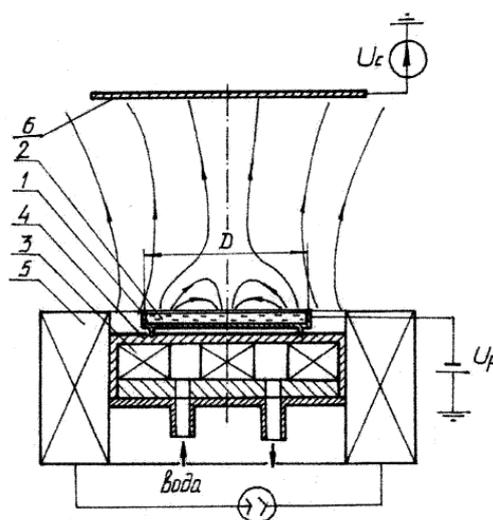


Рисунок 1.3. Магнетрон с жидкометаллическим катодом [58]: 1 – тигель; 2 – расплав материала мишени; 3 – магнитная система; 4 – корпус магнетрона; 5 – внешняя электромагнитная катушка; 6 – подложка.

Распыляемое вещество (2) помещалось в тигель (1) из тугоплавкого немагнитного материала. Тигель был изготовлен из вольфрамовой фольги. В качестве мишени использовались алюминий, медь, свинец и олово. Между тиглем и водоохлаждаемой магнитной системой сделан небольшой зазор, шириной около 2 мм, который препятствует отводу тепла от тигля. Тигель установлен на тонких опорах, которые помещены в паз корпуса магнитной системы и обеспечивают его фиксацию.

Магнитная система состоит из центрального магнита и внешнего магнитного кольца (3), закреплённых на пластине из ферромагнитного материала и помещённых в медный водоохлаждаемый корпус (4).

Для регулирования площади распыляемой поверхности использовалась внешняя электромагнитная катушка (5). Изменяя направление и силу тока во внешней катушке, можно воздействовать на величину магнитной индукции и конфигурацию магнитного поля над поверхностью мишени. Магнетрон и электромагнитная катушка крепятся на корпус вакуумной камеры, являющейся анодом.

Во время экспериментов температура расплавленной мишени превышала точку плавления, но не более чем на 100 К. Таким образом, это ограничивало интенсивное испарение атомов и скорость роста покрытий. Недостаток этой МРС состоит в том, что здесь невозможен режим самораспыления.

В работе [59] представлена схема магнетронной распылительной системы с жидкофазной мишенью, выполненной в виде кольца (рис. 1.4).

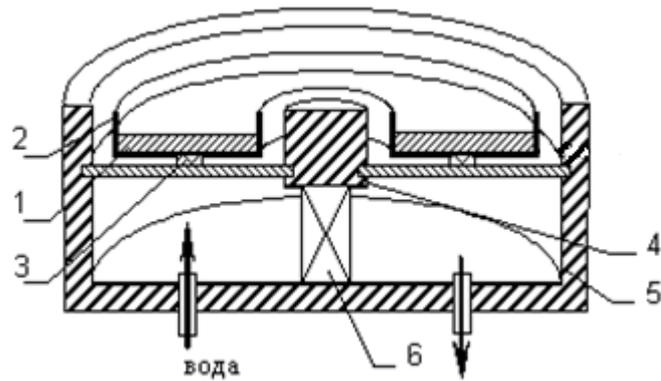


Рисунок 1.4. Конструкция магнетрона с жидкофазной кольцевой мишенью [59]: 1 – мишень; 2 – тигель; 3 – керамические вставки; 4 – центральный магнитопровод; 5 – корпус магнетрона; 6 – постоянные магниты.

Мишень (1) помещена в тигель (2) из тугоплавкого материала, который теплоизолирован от корпуса (5) посредством керамических вставок (3) и окружён полюсными наконечниками центрального (4) и внешнего (6) магнитопроводов. Магнитная система включает в себя магнитопровод (4) и набор постоянных магнитов (6), охлаждаемых проточной водой. Кольцо изготовлено из магнитомягкого металла и служит для развязки магнитного поля устройства. Магнитное поле создаётся постоянными магнитами, индукция на поверхности мишени составила $\sim 0,05-0,06$ Тл. Напряжение разряда варьируется в пределах 180-440 В при плотности тока 7-20 мА/см² [59]. Отличительной особенностью данной конструкции от классической МРС является то, что тигель и мишень выполнены в виде кольца. МРС с жидкофазной мишенью такой конфигурации работает стабильно (в сравнении с конструкцией, представленной на рис. 1.2), вся поверхность мишени находится в зоне горения плазмы. Следовательно, её нагрев и плавление совершается более равномерно и не происходит разрыва материала мишени.

Необходимо отметить, что описанию МРС с жидкофазной мишенью посвящено небольшое количество работ. Основные из них были приведены в данном разделе. При этом конструкция МРС, представленная авторами в работах [11, 55], имеет дисковое исполнение мишени и тигля. Это приводит к

малому значению магнитной индукции у поверхности мишени и нестабильности разряда (из-за её неравномерного плавления). МРС, описанная Гвоздевым В.В. в работе [58], может быть использована только для изучения процессов распыления из жидкой мишени. У неё отсутствует интенсивное испарение, значит, магнетрон не может обеспечить высокоскоростное осаждение покрытий.

Выводы к главе 1 приведены ниже.

МРС с жидкофазной мишенью является перспективным устройством для высокоскоростного осаждения качественных металлических покрытий. Она позволяет работать при пониженном давлении (0,01 Па) за счёт наличия интенсивного испарения и обеспечивает возможность получать качественные покрытия благодаря наличию высокоэнергетичных распылённых частиц в осаждаемом потоке.

Тем не менее для успешного использования таких магнетронов необходимо:

- ясно представлять механизмы процессов, происходящих на поверхности жидкофазной мишени;
- знать, какое влияние оказывают теплофизические свойства материала тигля на характеристики МРС, а также на скорость осаждения и свойства получаемых покрытий;
- подробно изучить параметры работы МРС с жидкофазной мишенью, при которых возможно осуществить режим самораспыления при пониженном давлении.

Ниже изложены материалы, посвящённые изучению этих вопросов.

Глава 2. Экспериментальное оборудование и методики исследований

Для выполнения программы экспериментов мы разработали и изготовили оборудование для исследования МРС с жидкофазной мишенью. Их описание дано ниже. Кроме того, в данной главе представлены методики измерения параметров плазмы таких магнетронов и свойств получаемых покрытий.

2.1. Установка для осаждения модифицирующих плазменных покрытий на поверхность твёрдых тел

Ионно-плазменная установка КВО, разработанная и созданная в лаборатории 23 кафедры экспериментальной физики ФТИ ТПУ, предназначена для нанесения модифицирующих покрытий на поверхность твёрдых тел.

Она представляет собой рабочую камеру, оснащённую различными конструкциями магнетронных распылительных систем и ионным источником с замкнутым дрейфом электронов. Внешний вид установки и расположение устройств в камере изображены на рис. 2.1.

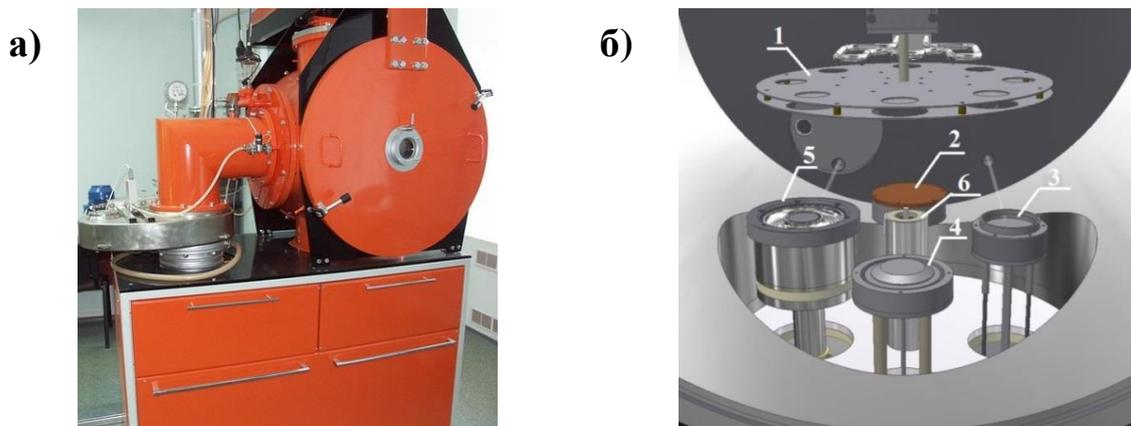


Рисунок 2.1. Внешний вид ионно-плазменной установки «КВО» (а) и расположение элементов внутри вакуумной камеры (б): 1 – вращающийся стол для подложек; 2 – МРС с твёрдой мишенью; 3 – МРС с жидкофазной мишенью в виде диска; 4 – ионный источник с замкнутым дрейфом электронов; 5 – МРС с жидкофазной кольцевой мишенью; 6 – посадочное место для заслонки.

Основные компоненты оборудования показаны на рис. 2.2

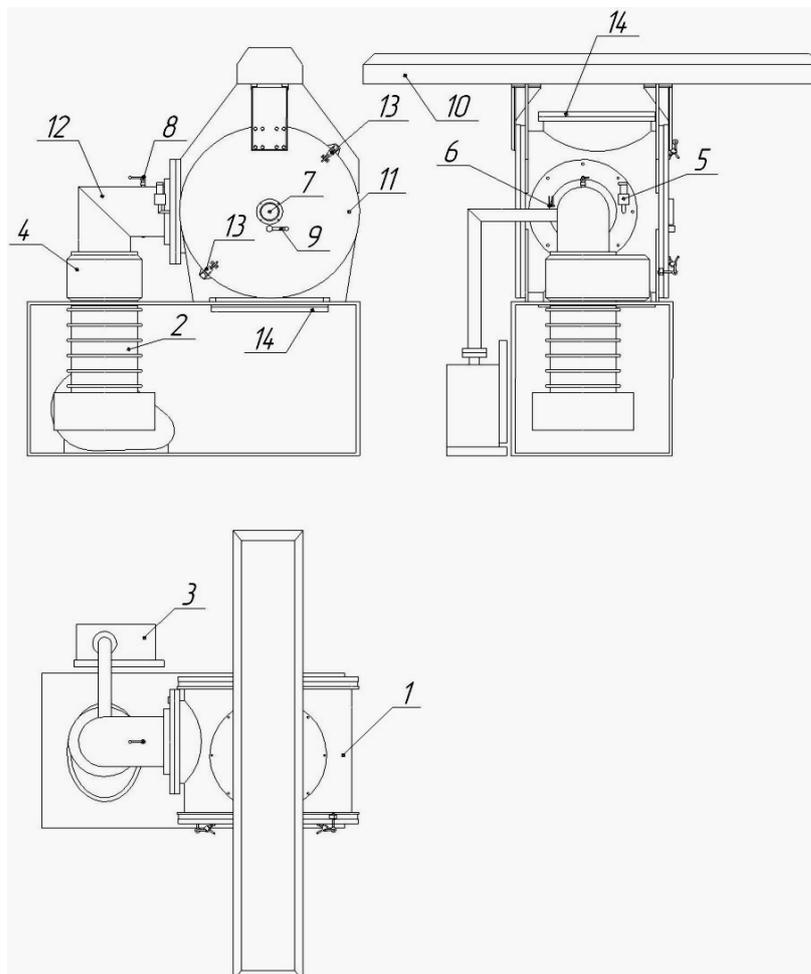


Рисунок 2.2. Установка КВО: 1 – рабочая камера; 2 – диффузионный насос Н-250; 3 – форвакуумный насос НВР-90; 4 – затвор вакуумный с электромеханическим приводом 23ВЭ –250Р; 5 – напускной клапан КВУМ-25; 6 – комбинированный вакуумметр Hornet; 7 – смотровое окно; 8 – ручка привода дроссельной заслонкой; 9 – ручка привода заслонки смотрового окна; 10 – траверса перемещения дверей рабочей камеры; 11 – дверь рабочей камеры; 12 – угловой патрубок (для соединения рабочей камеры и системой откачки; 13 – защелки (для фиксации дверей на рабочей камере); 14 – фланцы.

Рабочая камера (1) представляет собой герметизированный объём круглого сечения внутренним диаметром 800 и длиной 720 мм. В её верхней и нижней частях расположены фланцы (14) для установки источников плазмы, ввода воды, электропитания и иных необходимых устройств. На правой стороне камеры расположен фланец для присоединения углового патрубка (12), который предназначен для соединения рабочего объёма с

вакуумной системой через вакуумный затвор (4). На этом же фланце расположены разъёмы для установки датчиков вакуума. Основное назначение рабочей камеры – осуществление процесса нанесения плазменного покрытия на образцы, для чего в ней размещается необходимое оборудование и обеспечивается необходимая вакуумно-газовая среда.

Вакуумная система служит для создания разрежения в рабочей камере установки, необходимого для осуществления процесса напыления. Она собрана по стандартной схеме получения высокого вакуума на базе диффузионного паромасляного насоса Н-250. В качестве форвакуумного используется пластинчато-роторный насос НВР-90.

Затвор 23ВЭ-250Р (4) предназначен для «отсечения» высоковакуумной части системы откачки от рабочей камеры при выполнении в ней загрузочно-разгрузочных работ. Он имеет собственный герметичный корпус с расположенным внутри механизмом плоского перемещения заслонки с уплотняющим устройством.

МРС предназначены для нанесения покрытий на поверхности образцов. Они нежёстко связаны с рабочей камерой, что позволяет изменять расстояние от поверхности катода до напыляемых образцов. Оборудованы водяным охлаждением.

Ионный источник с замкнутым дрейфом электронов предназначен для очистки поверхности образцов, расположенных в рабочей камере, методом распыления газовыми ионами. Охлаждается проточной водой.

Основные технические характеристики ионно-плазменной установки КВО представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Технические характеристики установки КВО [60]

Параметр	Величина
Объем рабочей камеры, м ³	0,36
Предельное остаточное давление рабочей камеры, Па	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Напряжение питания магнетронов, В	100 – 750
Максимальный ток магнетронного разряда, А	11
Ускоряющее напряжение ионного источника очистки, кВ	3

Ток ионного пучка, А	0,1-2
Число каналов подачи рабочего газа, шт.	1
Напряжение питающей сети, 3 фазы, 50,60 Гц, В	380÷ 220
Максимальная потребляемая мощность установки, кВт	20
Расход охлаждающей воды, 20 ⁰ С, м ³ /час	0,5
Расход рабочего газа, л/час	1-3
Габаритные размеры, в плане: Вакуумная камера (с опорным основанием), мм. Шкаф управления, мм	1650 x 800 600 x 800
Высота: Вакуумная камера, мм Шкаф управления, мм	2300 1600
Масса установки, кг	600
Установочная площадь с зоной обслуживания, м ²	14

Эксплуатационные требования к ионно-плазменной установке КВО для осаждения покрытий с помощью МРС с жидкофазной мишенью:

- следует оградить вакуумную систему от воздействия паров металла (использовать заслонку или угловой патрубков);
- МРС с жидкофазной мишенью необходимо разместить в нижней части рабочей камеры в горизонтальном положении;
- требуется защитить устройства (ионный источник, другие МРС), расположенные рядом с жидкофазным магнетроном, от запыления их металлом;
- желательно использовать шлюзовую камеру для выполнения операций загрузки/выгрузки подложек. Так как выемка образцов должна производиться только при полностью остывшей мишени (для исключения её окисления на воздухе). Следовательно, работа на установке, состоящей из одной камеры, приводит к долгому перерыву между загрузкой следующей партии обрабатываемых изделий.

2.2. Оптическая спектрометрия плазмы

Для изучения спектра плазмы был использован высокочувствительный оптоволоконный спектрофотометр AvaSpec UL2048 (Avantes BV, Нидерланды), работающий в спектральном диапазоне 200-1100 нм, с оптическим разрешением от 0,04 нм. Некоторые его параметры представлены ниже.

Таблица 2.2 – Технические характеристики спектрометра AvaSpec UL2048 [61]

Параметр	Значение
Оптическая платформа	Симметричная Crezy-Turner, фокальное расстояние 75 мм
Волновой диапазон измерений	200 - 1100 нм
Оптическое разрешение спектрометра	0,04 - 20 нм
Рассеянный свет	< 0,1%
Чувствительность	20000 единиц за 1 мс интеграционного периода
Детектор	CCD линейная матрица, 2048 элементов
сигнал / шум	200:1
интеграционный период	1,11 мс - 10 мин.

К основным оптическим элементам прибора относятся входной оптоволоконный коннектор, дифракционная решётка, коллимирующее и фокусирующее зеркала. Можно оптимизировать спектрофотометрическую платформу в соответствии с реальными экспериментальными условиями при установке любого из 14 типов дифракционных решёток с различными дисперсионными характеристиками, входной оптической щели, цилиндрической коллимирующей линзы для повышения чувствительности, специальных покрытий детектора для достижения спектрального диапазона измерений от 150 нм и подавления эффекта волн 2-го порядка.

2.3. Масс-спектрометрия плазмы

Масс-спектрометрия широко используется для определения состава сложных органических и биоорганических соединений, металлических сплавов, композиционных материалов, различных газовых сред и т.д. Благодаря своей высокой чувствительности и быстродействию она оказалась очень эффективной при изучении кинетики химических процессов, явлений, протекающих в плазме и т.д.

В данной работе применяется компактный квадрупольный масс-спектрометр HPQ2 (MKS Instruments, США). Он предполагает использование специальных алгоритмов для компенсации флуктуации чувствительности, обусловленной ионно-молекулярным взаимодействием, которое присутствует при повышенном давлении. Эти алгоритмы основаны на специфических характеристиках газов. HPQ2 позволяет оптимизировать работу вакуумной системы и следить за качеством и чистотой вакуума, работать в режиме контроля герметичности (тест по гелию), осуществлять газовый мониторинг в камере, включая анализ воздуха и паров воды, и т.д. Основные технические характеристики использованного масс-спектрометра представлены ниже.

Таблица 2.3 – Технические характеристики масспектрометра HPQ2 [62]

Параметр	Значение
Диапазон измеряемых масс	2-80 а.е.м.
Детектор	цилиндр Фарадея
Максимальное рабочее давление	0,133 Па
Максимально допустимое рабочее давление	2 Па (возможно повышение давления до 5 Па в переходном режиме)
Минимальное определяемое парциальное давление	10^{-8} Па
Минимальная определяемая концентрация	5 ppm при 0,17 Па
Стабильность	$\pm 0,1$ а.е.м. за 8 часов работы при постоянной температуре окружающей среды
Разрешение	1 а.е.м. на уровне 10% от пика

В данной работе масспектрометр HPQ2 применялся для исследования состава атмосферы в вакуумной камере, предназначенной для МРС с жидкофазной мишенью (для оценки возможного загрязнения рабочего объема продуктами десорбции нагретых конструктивных элементов магнетрона).

2.4. Измерение толщины плёнок

Для определения скорости осаждения покрытий использовался прибор Calotest CAT-S0000 (CSEM, Швейцария), способный контролировать толщину металлических, диэлектрических, полимерных плёнок, в том числе и многослойных, в диапазоне 0,1–50 микрон (точность измерения составляет 1-5 %).

Принцип действия его состоит в следующем (см. рис. 2.3, а). Вращающийся шар с известным диаметром ($\varnothing_{\text{шара}}$) прижимается к поверхности покрытия при помощи выбранной нагрузки. Задаётся скорость и время, вал начинает вращаться. Скорость вращения шара – 100 оборот/мин. Положение шара относительно образца и контактная нагрузка являются постоянными. Добавление абразивной пасты в зоне контакта обеспечивает быстрое формирование на поверхности образца сферического отпечатка (см. рис. 2.3, б).

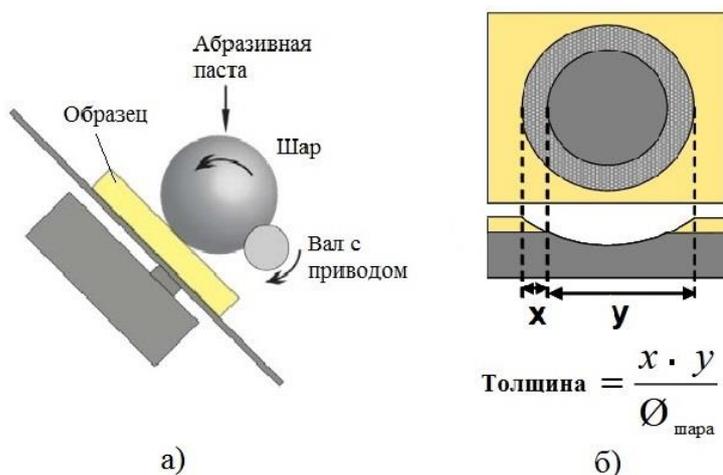


Рисунок 2.3. Схема прибора для измерения толщины покрытий Calotest CAT-S0000 (а) и сферический шлиф на тонкой плёнке (б).

С помощью оптического микроскопа происходит осмотр полученного отпечатка поверхности сошлифованного покрытия и участка подложки. Измеряя параметры X и Y можно вычислить толщину покрытия [63].

Продолжительность анализа не превышает нескольких минут. Могут быть исследованы образцы с плоской, цилиндрической и сферической поверхностью.

2.5. Адгезия покрытий

Измерение адгезии производилось с использованием установки Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000 (CSEM, Швейцария), схематическое изображение которой показано на рис. 2.4.

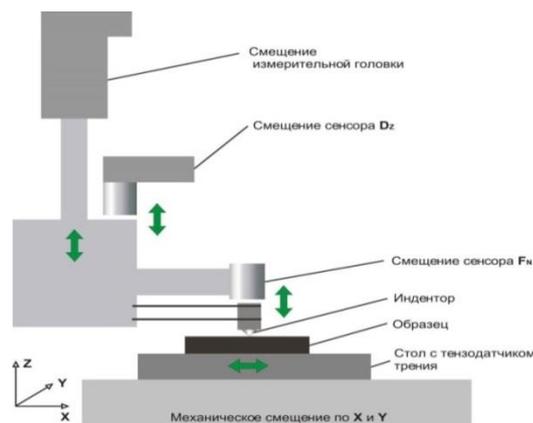


Рисунок 2.4. Схема установки для измерения адгезии Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000.

В измерительной установке для определения адгезионных свойств плёнок и покрытий применяется методика “царапания”, суть которой сводится к следующему. На поверхность исследуемой системы (покрытие-подложка) специальным индентором с некоторой постоянной скоростью наносится царапина. В это время на него действует линейно возрастающая сила нагружения. Деформация за счёт вдавливания индентора приводит к возникновению силы, которая может вызвать разрушение адгезионных связей в исследуемой системе и является в данной методике нормальной

силой отрыва. При увеличении глубины проникновения индентора возрастает площадь его контакта с поверхностью исследуемой системы. Это в сочетании с равномерным движением индентора приводит к увеличению силы трения в месте контакта. Она здесь выступает в качестве тангенциальной силы отрыва. В данной методике совокупность этих сил и определяет возможность разрушения покрытия.

Обычно процесс царапания начинается с некоторого минимального значения величины нагружения, при котором нет никаких разрушений. Характеристикой адгезионной прочности является сила нагружения в момент начала разрушения покрытия, которая называется критической силой нагрузки. Исследование царапины после теста по всей длине позволяет увидеть характеристические эффекты в процессе разрушения адгезионных связей, что делает данный метод хорошим инструментом исследования свойств различных покрытий [64].

2.6. Измерение электрического сопротивления покрытий

Измерения электрического сопротивления образцов проводились на автоматизированном стенде, схема которого представлена на рис. 2.5.

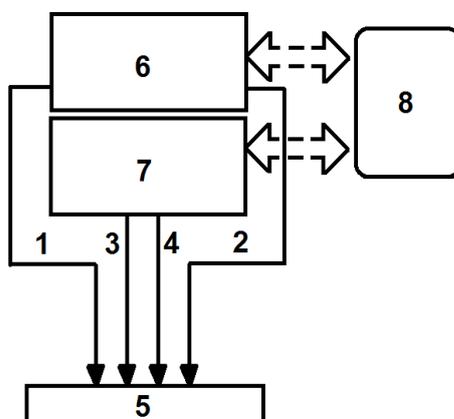


Рисунок 2.5. Автоматизированный стенд для измерения электросопротивления металлов и сплавов: 1, 2 – контакты для подвода тока к образцу, 3, 4 – контакты для измерения напряжения на участке, 5 – исследуемый образец, 6 – цифровой источник тока, 7 – цифровой нановольтметр, 8 – компьютер.

Измерения сопротивления проводились методом амперметра-вольтметра, основанным на измерении тока, протекающего через измеряемый участок и падения напряжения на нем. Диапазон измеряемых сопротивлений в данной работе лежит в области низких значений.

При проведении таких измерений основными источниками погрешности являются сопротивления контактов и возникающие на месте контакта двух разнородных проводников термо-ЭДС. Для исключения этого влияния в данном комплексе используется т.н. четырёхконтактная схема измерения сопротивления образца.

Для устранения влияния термо-ЭДС используется специальный режим измерения сопротивления «Delta». Он основан на проведении измерений падения напряжения на исследуемом участке при разных направлениях тока. Дело в том, что термо-ЭДС и её полярность не зависят от направленности тока, а напряжение зависит. В результате его измерений при различных полярностях тока получают разные значения падения напряжения. Влияние же термо-ЭДС сводится к нулю. При известной силе тока, установленной цифровым источником питания, падение напряжения измерялось цифровым нановольтметром. Управление режимом «Delta» осуществляется автоматически при помощи программного обеспечения, разработанного компанией Keithley Instruments [65]. Величины измеренных напряжений регистрировались компьютером, после чего происходил расчёт электросопротивления согласно формуле закона Ома с учётом полученных данных и известного значения тока, протекающего через образец. В данной работе измерения проводились при токе равном 105 мкА, меняющем свою полярность. Для каждого образца было проведено 5 измерений при температуре 20⁰ С. Точность измерения ~ 5 %.

2.7. Шероховатость поверхности

Шероховатость поверхности является важнейшим параметром покрытий и определяет дальнейшие эксплуатационные свойства изделия. Измерение данной характеристики происходило с помощью трехмерного бесконтактного профилометра Micro Measure 3D Station (STIL, Франция).

Назначение и область применения:

- бесконтактные измерения различных глубин с использованием набора компактных оптических датчиков;
- выбор одной, двух или трёх осей движения для точного позиционирования и сканирования поверхности предмета;
- анализ твёрдых и мягких образцов, в том числе и оптически прозрачных.

Прибор полностью автоматизирован и оснащён мощным программным обеспечением, которое управляет процессом сканирования образца, записью данных, их математической и графической обработкой. Программное обеспечение включает 260 различных функций обработки результатов измерений.

Функциональные возможности прибора могут быть применены для таких практических приложений, как анализ морфологии поверхности, определение структурных составляющих сталей, чугунов, цветных металлов, диэлектрических включений в металлах, гранулометрический анализ порошков и пор, анализ толщины нанометровых слоёв материалов, металлографический анализ методом сравнения с эталонами и ряд других.

Профилометр работает следующим образом. Световой пучок диаметром 2 мкм освещает поверхность импульсами света частотой 30, 100, 300 или 1000 Гц. Она выбирается сообразно интенсивности отражённого света и зависит от состояния исследуемой поверхности (шероховатости, степени блеска или черноты). С помощью отражённого светового луча можно определить размер и распространение неровностей. Высота выступов

и впадин определяется из разности интенсивностей падающего и отражённого света. Шероховатость поверхности вычисляется из профиля, зарегистрированного на отрезке определённой длины.

Трёхмерное изображение поверхности формируется в результате многократного, последовательного перемещения исследуемого образца под датчиком. Далее производится анализ полученных профилей.

Профилометр снабжён цифровой камерой, позволяющей десятикратно увеличивать изображение поверхности тонкой плёнки. С помощью камеры можно визуально выбирать место исследования. Результатом работы является профилограмма, из которой можно извлечь необходимые параметры шероховатости.

Прибор удобен для локальных измерений шероховатости благодаря небольшому размеру светового пятна [66].

2.8. Высокочастотная газоразрядная оптическая спектрометрия

Для определения элементного состава тонких плёнок был использован метод высокочастотной газоразрядной оптической спектрометрии. Измерения выполнялись на спектрометре тлеющего разряда GD-Profilер 2 (HORIBA Scientific, Франция), принцип действия которого основан на регистрации эмиссии атомов различных элементов при контролируемом распылении поверхности образца под воздействием ионов аргона, бомбардирующих площадь диаметром несколько миллиметров. Некоторые характеристики прибора представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Технические характеристики спектрометра GD-Profilер 2 [67]

Параметр	Значение
Спектральный диапазон, нм	110 – 900
Оптическое разрешение, пм	18 – 25
Полихроматор, см	50
Монохроматор (опция), см	64

Регистрирующая система	HDD, ФЭУ с автоматической подстройкой усиления
Чувствительность, ppm	1 – 10
Скорость анализа, мкм/мин	1 – 5
Глубина анализа, мкм	до 150 – 200

С помощью этого метода можно получить качественную зависимость интенсивности излучения от времени [68]. Если прибор откалиброван, то программное обеспечение преобразует качественный профиль в количественный (зависимость концентраций элементов от толщины плёнки) за доли секунды.

2.9. Сканирующая электронная микроскопия

Для определения структуры покрытия применялся метод сканирующей электронной микроскопии. Он представляет собой разновидность электронной микроскопии, в которой для зондирования исследуемой поверхности используется сканирование по ней сфокусированного пучка электронов.

В этом приборе пучок электронов фокусируется системой линз в пятно диаметром 1-10 нм на поверхности исследуемого образца и сканируется с помощью системы отклоняющих катушек синхронно с электронным пучком в видеотрубке, которая используется в качестве оптического дисплея. Оба электронных пучка управляются одним и тем же генератором сканирования, поэтому увеличение просто равно отношению размеров дисплея и исследуемой области на поверхности образца.

В сканирующем электронном микроскопе используется детектирование различных сигналов, включая вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, рентгеновское излучение и ток, проходящий через образец. Двумерная карта снимаемого сигнала и представляет собой изображение поверхности.

В данной работе использовался сканирующий электронный микроскоп серии Zeiss Supra 55 (Carl Zeiss Group, Германия). Его характеристики представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Технические характеристики микроскопа серии Zeiss Supra 55 [69]

Параметр	Значение
Увеличение	12x – 900000x в режиме вторичных электронов
Разрешение	1,0 нм при 15 кВ 1,7 нм при 1 кВ 3,5 нм при 0,2 кВ
Ускоряющее напряжение	20 В – 30 000 В
Источник электронов	Автоэмиссионный (термоэмиссионного типа) Стабильность лучше, чем 0,2% в час

Энергодисперсионный спектрометр (ЭДС) на данный момент является самой распространённой приставкой к электронным микроскопам [70]. Принцип его работы заключается в следующем: пучок электронов падает на поверхность образца и взаимодействует с его атомами. В результате возникает характеристическое рентгеновское излучение, которое регистрируется полупроводниковым детектором ЭДС. Система обработки сигнала затем разделяет рентгеновские фотоны по энергиям, и таким образом мы получаем полный спектр, по которому судим об элементном составе образца-мишени.

Главное преимущество элементного анализа с помощью электронных микроскопов – его высокая локальность. На сегодняшний день нет метода, более лучшего по локального элементного анализа. Современный ЭДС состоит из детектора (кристалл кремния, охлаждаемый элементом Пельтье), систем усиления сигнала, регистрации и анализа спектра, а также управляющей системы на основе персонального компьютера.

2.10. Рентгенографические исследования

Металлы и сплавы состоят из множества мелких монокристаллов данного вещества. Для определения средних размеров кристаллитов, параметров распределения по размерам, величины микродеформаций широко используются рентгенографические методики исследования реальной структуры поликристаллов, основанные на анализе смещения, уширения и формы отдельных дифракционных пиков. Рентгенофазовый анализ позволяет определить фазовый состав твёрдых тел и количественное соотношение этих фаз в веществе.

В данной работе исследование фазового состава и структурных параметров образцов медных покрытий проводилось на дифрактометре XRD-6000 на CuK_α -излучении (Shimadzu, Япония). Анализ фазового состава проведён с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. PDF 4+ является наиболее современной единой базой данных, в которой объединены самые большие в мире источники дифракционных данных для неорганических кристаллов и порошков [71].

Глава 3. Исследование функциональных характеристик магнетрона с жидкофазной мишенью

В данной главе описана разработанная нами конструкция МРС с жидкофазной мишенью. Выполнено экспериментальное исследование электрических параметров МРС с жидкофазной мишенью, характеристик плазмы и скорости осаждения медных покрытий в зависимости от режимов работы и конструкционных материалов магнетрона. Проведена сравнительная оценка рабочих характеристик МРС при наличии и отсутствии аргона в рабочей камере.

Проанализированы механизмы эрозии поверхности жидкофазной мишени магнетрона. Выполнены расчёты параметров процессов тепломассообмена в теплоизолированной мишени МРС, переходящей из твёрдого в жидкофазное состояние. Определены характеристики распыления и испарения атомов с поверхности в зависимости от мощности разряда. Установлено влияние теплового излучения мишенного узла (тигля) на свойства эмиссии атомов. Вычислены некоторые параметры процессов их конденсации на подложке.

3.1. Конструкция магнетронной распылительной системы с жидкофазной мишенью

На рис. 3.1 представлена схема разрядного промежутка МРС с жидкофазной мишенью.

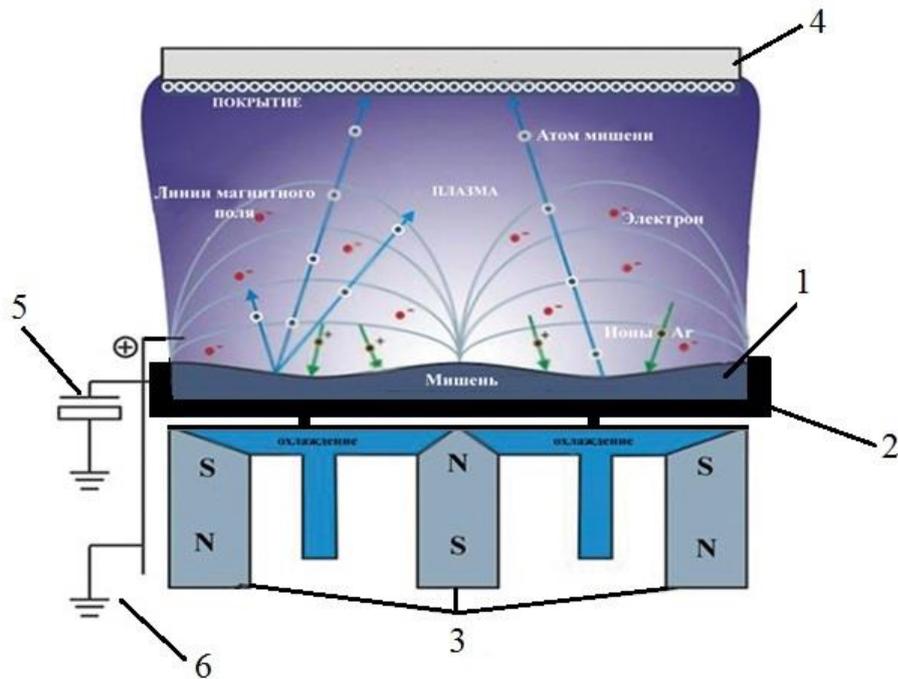


Рисунок 3.1. Схема разрядного промежутка МРС с жидкофазной мишенью: 1 – мишень; 2 – тигель; 3 – магнитная система; 4 – подложка; 5 – источник питания; 6 – анод.

При низком давлении разряд в распылительной системе с холодным катодом поддерживается в основном за счёт вторичных электронов, эмитируемых с мишени под действием ионной бомбардировки. В случае разогретой мишени возможно увеличение количества электронов за счёт термоэмиссии из горячего расплава. Электроны ускоряются в области тёмного катодного пространства и с большими энергиями входят в область плазмы, где совершают ионизирующие столкновения с атомами рабочего газа или мишени (в случае работы в режиме самораспыления). Полученные ионы сталкиваясь с поверхностью, выбивают из неё атомы и разогревают мишень.

Наибольший интерес представляет конструкция МРС с жидкофазной мишенью, выполненной в виде кольца (рис. 1.4). В такой системе вся поверхность мишени находится в зоне «горения» плазмы, нагрев и плавление происходят равномерно, нет разрывов мишени, и, как следствие, наблюдается устойчивое существование разряда и стабильно работающая магнетронная распылительная система с жидкофазной мишенью.

Конструкция МРС с жидкофазной мишенью, разработанной нами, показана на рис. 3.2.

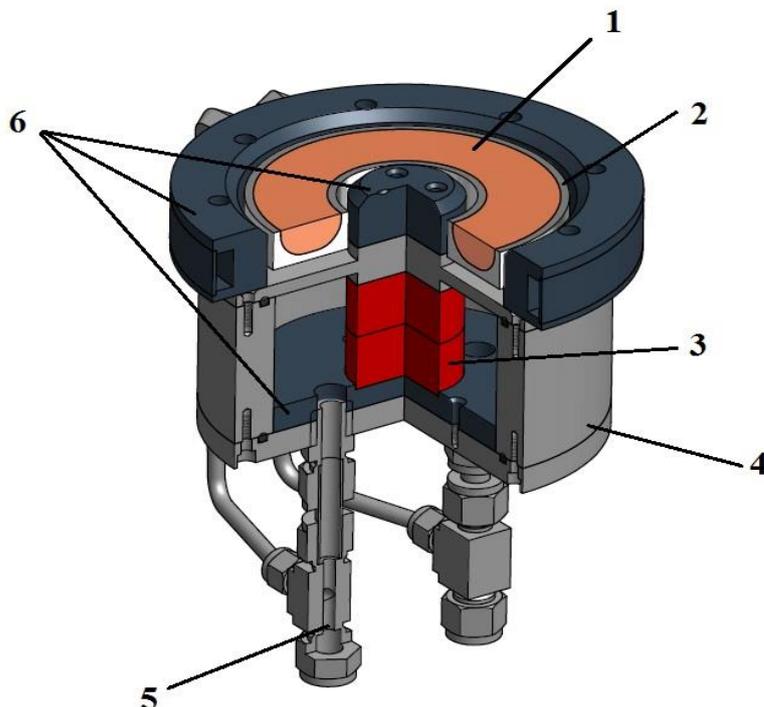


Рисунок 3.2. Конструкция МРС с жидкофазной мишенью: 1 – мишень; 2 – тигель; 3 – постоянные магниты; 4 – корпус магнетрона; 5 – трубки подачи воды; 6 – магнитопровод.

МРС представляет собой мишень 1, расположенную в кольцевом тигле 2. С помощью специальных керамических вставок он теплоизолируется от охлаждаемой магнитной системы 3. Это позволяет разогреть мишень до температуры, достаточной для плавления и испарения вещества. Тигель окружён полюсными наконечниками центрального и внешнего (6) магнитопроводов, предназначенных для концентрации магнитного поля у поверхности мишени.

Характеристики данной МРС с жидкофазной мишенью представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристики МРС с жидкофазной мишенью

Параметр	Значение
Внешний диаметр тигля, мм	110
Материал тигля	Молибден, графит

Площадь мишени, см ²	62
Материал мишеней	Немагнитные металлы с температурой плавления ниже 1600 °С (для Мо тигля)
Максимальная магнитная индукция на поверхности мишени, мТл	Не менее 50
Материал магнитов	Sm-Co
Диапазон рабочих напряжений, В	250 - 800
Диапазон рабочих токов, А	1 - 11

Важнейшими параметрами МРС, во многом определяющими характер разряда, являются геометрия и величина магнитного поля.

В пространстве над полюсами магнитов имеется область, где силовые линии магнитного поля почти ортогональны силовым линиям электрического поля, так называемая область пространства со скрещенными полями. В ней имеет место эффект магнитной ловушки для катодных электронов, которые двигаются по траекториям, похожим на циклоиды. В пределах ловушки вероятность ионизации рабочего газа электронами наиболее высока.

В тех местах, где силовые линии магнитного поля пересекают поверхность мишени (на оси и периферии магнитной системы), они параллельны силовым линиям электрического поля, и электроны имеют возможность быстро покинуть область локализации магнитного поля, уходя на анод. Соответственно, захват периферийных катодных электронов в ловушку маловероятен, как и ионизация ими газа при низких давлениях.

Очевидно, что для получения эффекта магнитной ловушки для катодных электронов необходима такая величина индукции магнитного поля, при которой их траектории не выходили бы за пределы области скрещенных электрического и магнитного полей. Анализ их распределения в различных конструкциях магнетронов показывает, что высота области ортогональности скрещенных полей над поверхностью мишени невелика – обычно до 0,5-1 см, а требуемая величина индукции на поверхности мишени составляет около 0,03-0,1 Тл, что обеспечивает стабильное горение разряда [42].

Чем выше значение горизонтальной составляющей магнитной индукции B_x , тем больше концентрация электронов у поверхности мишени и

степень ионизации газа. Следовательно, увеличение магнитной индукции вблизи поверхности мишени позволяет «зажигать» магнетронный разряд при гораздо меньших давлениях рабочего газа в камере. Это снижает степень загрязнённости вакуума и, соответственно, повышает чистоту осаждаемого покрытия.

На рис. 3.3 представлены экспериментальные результаты измерения горизонтальной составляющей магнитного поля вдоль поверхности мишени жидкофазной МРС, конструкция которой изображена на рис. 3.1.

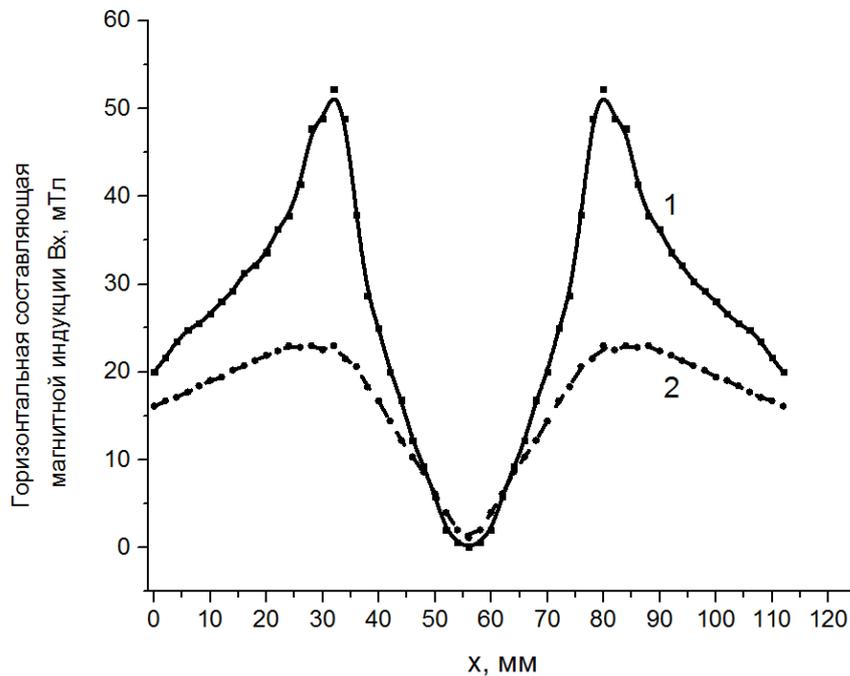


Рисунок 3.3. Распределение горизонтальной составляющей индукции магнитного поля в МРС с жидкофазной мишенью: 1 – при наличии центрального магнитопровода, 2 – без центрального магнитопровода.

Как видно из рис. 3.3, распределение горизонтальной составляющей индукции магнитного поля для обоих случаев является похожим на классическое. Однако есть и отличия. Распределение магнитного поля в МРС с жидкофазной мишенью без центрального магнитопровода в большей степени напоминает распределение магнитного поля в МРС с твёрдой мишенью (рис.3.3, кривая 2). Величина магнитного поля в этом случае будет напрямую зависеть от толщины мишени. С увеличением толщины мишени

магнитная индукция будет уменьшаться. Следовательно, рабочие характеристики магнетрона тоже будут изменяться.

В частности, рабочее давление и напряжение, при котором разряд будет стабильно гореть, должны возрасти. Кроме того, с увеличением давления мишень будет эффективней охлаждаться, что приведёт к увеличению времени перехода её в жидкое состояние.

Распределение магнитного поля в жидкофазной МРС с центральным магнитопроводом также имеет вид, близкий к классическому. Однако максимальное значение индукции сдвинуто ближе к её центру. Это происходит из-за того, что там установлены полюсные наконечники из магнитного материала. Они позволяют вывести силовые линии магнитного поля гораздо выше уровня магнитов.

Как видно на рис. 3.3 (кривая 1), индукция магнитного поля на поверхности кольцевой мишени в несколько раз выше, что понижает рабочее давление и напряжение МРС. Форма силовых линий магнитного поля здесь не имеет решающего значения, так как после расплавления мишени испарение происходит со всей её площади.

Кроме того, в случае кольцевой мишени её толщина может быть достаточно большой в связи с тем, что изменяя высоту полюсного наконечника, можно вывести силовые линии магнитного поля на достаточно большое расстояние от магнитов.

МРС, имеющая кольцевую мишень, решает большинство проблем, связанных с реализацией высокоскоростного осаждения из жидкой фазы. Позволяет повысить значение магнитной индукции вблизи поверхности мишени по сравнению с конструкцией, выполненной в виде диска, с аналогичной магнитной системой. Увеличение магнитной индукции вблизи поверхности мишени даёт возможность «зажигать» магнетронный разряд при гораздо меньших давлениях рабочего газа в камере.

Требования к материалам тигля и мишени

Поиск термически стабильных и незагрязнённых материалов должен проводиться очень тщательно. Материал тигля необходимо подбирать в зависимости от свойств испаряемого вещества на основе анализа его диаграммы состояния при условии малой взаимной растворимости и существования достаточно тугоплавких эвтектик.

Одним из важных требований является разница между температурой плавления тигля и мишени. Процесс работы МРС с жидкофазной мишенью сопровождается значительным нагревом этих компонент, при этом охлаждение отсутствует. Следовательно, необходимо использовать тугоплавкие материалы, обладающие стойкостью к изнашиванию. Обычно для их изготовления используют материалы, температуры плавления которых выше 2000 °С. Материал мишени выбирается в зависимости из поставленных задач, но чаще всего это относительно легкоплавкие металлы, с температурой плавления 300-1000 °С.

В производственных условиях для термического испарения в вакууме применяют тигли из тугоплавких металлов (Ta, Mo, Nb), окислов металлов (Al_2O_3 , BeO, ZrO_2), диэлектриков (SiO_2 , BN, TiB_2) и графита.

Наиболее технологичными в изготовлении являются металлические. Тигли из окислов металлов (керамические) должны обладать достаточно высокой теплопроводностью и стойкостью к воздействию высокой температуры, а также наименьшей пористостью (она затрудняет их использование в условиях вакуума). Кварцевое стекло (SiO_2) может быть использовано в качестве тигельного материала при температурах ниже температуры его размягчения и для ограниченного круга металлов, так как кварц способен отдавать кислород. Для изготовления тиглей также применяют графит, однако он при повышенной температуре образует карбиды со многими металлами, а также активно поглощает газы.

В работах [72-73] для осаждения нитрида галлия с помощью МРС с жидкой Ga мишенью в качестве материала тигля используется сталь марки AISI 321 (отечественным аналогом является сталь марки 12X18Н10Т). Температура её плавления составляет 1400°C [74], однако рекомендованными рабочими температурами являются $600-800^{\circ}\text{C}$. Поэтому из этого материала можно производить испарение галлия (температура плавления $\sim 30^{\circ}\text{C}$), но он не подходит для более тугоплавких металлов.

В таблице 3.2 представлены максимально допустимые (рабочие) температуры некоторых материалов тиглей.

Таблица 3.2 – Рекомендуемые пары «испаряемый металл-материал тигля» [17]

Материал мишени	$T_{\text{плав}}, ^{\circ}\text{C}$	Материал тигля	$T_{\text{раб}}, ^{\circ}\text{C}$	Примечания
Al	660	C, BN Ta	3000 2240	Легко смачивает все материалы и имеет тенденцию передвигаться по тиглю.
Cr	1800	W Ta	2410 2240	Высокие скорости испарения без расплавления
Cu	1083	Mo C Al_2O_3	1820 3000 1900	Практически не взаимодействует с тугоплавкими материалами
Au	1063	Mo C W	1820 3000 2410	Смачивает Mo, тигли из этого материала выдерживают несколько процессов испарения
Ni	1455	Тугоплавкие окислы	1400-2500	Образует сплавы с тугоплавкими металлами.
Ag	961	Mo C	1820 3000	Тигли из Mo наиболее долговечны
Zn	419	Mo C Al_2O_3	1820 3000 1900	Высокие скорости сублимации. Смачивает тугоплавкие металлы, не образуя сплавов

Помимо требований к температурным характеристикам, важным параметром является смачиваемость вещества мишени и тигля. Для хорошего теплового контакта материал тигля должен хорошо смачиваться расплавленной мишенью.

Как показывает практика, если расплав не будет смачивать стенки тигля, то происходит выплёскивание жидкости за его пределы. Но, несмотря на то, что материалы должны быть хорошо смачиваемыми, необходимо отсутствие их взаимной растворимости при больших температурах.

Выбор материала тигля и мишени осуществляется с учётом возможности образования сплавов и химических реакций между материалом тигля и мишени. Взаимодействие этих элементов может привести к образованию эвтектики и уменьшению температуры плавления с последующим разрушением тигля. В результате химических реакций образуются легко испаряющиеся соединения, которые могут загрязнять плёнку.

Проблемы поиска химически инертных тиглей для материалов, испаряющихся при температурах выше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, не возникает, когда температура испарения осаждаемого вещества, при которой давление паров составляет 10^{-2} мм рт. ст., близка к температуре его плавления. Такие металлы, как Cr, Zn, Ti, Mn, имеют склонность к сублимации и показывают давление паров на уровне 10^{-2} мм рт. ст. раньше, чем они плавятся.

В данной работе в качестве материала тигля использовались молибден (99,95 %) и графит марки МПГ-6. Структура графита типа МПГ-6 мелкозернистая, материал характеризуется хорошей эрозионной стойкостью и прочностью. По своим свойствам превосходит другие мелкозернистые графиты [75].

Выбор Mo и графита для изготовления тигля связан со следующими соображениями:

- они обладают высокой температурой плавления;
- слабо взаимодействуют с расплавленной медной мишенью;
- данные материалы имеют значительно отличающиеся теплофизические характеристики;
- технологичны, т.е. хорошо поддаются механической обработке;
- более доступны по цене по сравнению с проводящей керамикой.

В данной работе в качестве модельного материала мишени была выбрана бескислородная медь (чистота 99,997%). Сегодня она очень широко используется для металлизации микросхем (покрытия толщиной 6-9 мкм) [76-77]. А основной производственной технологией – магнетронное распыление, однако из-за низких скоростей осаждения процесс формирования такой плёнки происходит в течение 6-7 часов.

Поэтому высокоскоростное осаждение медных покрытий для использования их в качестве проводящих слоёв микросхем вызывает большой интерес. Ниже представлены наши результаты по исследованию медных плёнок, осаждённых с помощью МРС с жидкофазной мишенью.

3.2. Расчёт характеристик эмиссии атомов с поверхности жидкофазной мишени

Для успешного проектирования и создания реальных МРС с жидкофазной мишенью необходимо ясно представлять механизмы эрозии мишени, её закономерности в зависимости от плотности мощности разряда и свойств материала мишени и тигля.

Ниже представлены расчётные данные о тепломассообмене в теплоизолированной мишени МРС, переходящей из твёрдого в жидкофазное состояние. Определены характеристики распыления и испарения атомов с поверхности в зависимости от мощности разряда. Установлено влияние радиационных потерь энергии мишенного узла (тигля) на свойства эмиссии атомов.

Результаты получены с помощью методики, разработанной профессором кафедры экспериментальной физики ТПУ, д.ф.-м.н. Блейхер Г.А. [54]. Полученные данные позволили дать предварительные оценки

функциональных характеристик магнетронов с жидкофазной мишенью и уточнить план их экспериментальных исследований.

Баланс энергии на катодном узле МРС с жидкофазной мишенью

В работе [78] показано, что через некоторое время после включения МРС с жидкофазной мишенью на постоянном токе на катодном узле стабилизируется температурный режим. Для этого установившегося состояния баланс энергии на катодном узле может быть описан выражением [12]:

$$\sum_i^n W_i = \sum_i^m Q_i, \quad (3.1)$$

где W_i – источники энергии, выделяющиеся в системе «мишень в тигле», Q_i – её стоки.

Потоки энергии, поступающие на мишень

Во время работы МРС её мишень находится под действием плазмы газового разряда. Исследование баланса энергии [54, 78-79] показывает, что энергетические потоки, направленные на мишень со стороны плазмы, могут складываться из следующих компонентов:

- энергия ионов, ускоренных в прикатодном пространстве (ионный компонент тока разряда) – W_i ;
- излучение плазмы;
- энергия, передаваемая нейтральными атомами из плазмы – $W_{\text{нейт}}$;
- энергия электронов (электронная составляющая тока разряда).

В работе [49] показано, что доля плотности тока, вносимого ионной компонентой, для медного катода равна 0,92 - 0,97 от плотности тока разряда. Для катодов, изготовленных из других материалов, она будет примерно такой же [50].

При исследовании энергетических спектров ионов аргона, направленных на мишень, было показано [80], что средняя энергия ионов E_i составляет примерно 60% от напряжения на разрядном промежутке.

Следовательно, мощность ионного тока на поверхности мишени рассчитывается по следующей формуле:

$$W_i = 0,95 \cdot I_d \cdot 0,6 \cdot U_d = 0,57 \cdot P_d, \quad (3.2)$$

где P_d – мощность разряда.

Суммарная энергия, поступающая на поверхность мишени от нейтральных частиц из плазмы в единицу времени, может быть рассчитана по формуле:

$$W_{\text{нейт}} = \frac{0,25 \cdot P}{kT} \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cdot \frac{3}{2} kT = 0,375 \cdot P \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (3.3)$$

где T – ионная (атомная) температура плазмы (по данным авторов [81] она не превышает 600 К), k – постоянная Больцмана, m – атомная масса рабочего газа, P – давление.

Мощность потока тепла, поступающего на мишень за счёт светового излучения плазмы, составляет менее двух процентов от мощности разряда [82], поэтому в первом приближении она не учитывается.

Величина электронной составляющей тока разряда практически равна нулю [80]. По нашим расчётам, мощность тепловыделения от прохождения электрических через вещество мишени токов (ток электрической цепи и ток, возникающий в результате эффекта Холла) составляет менее одного процента. Поэтому этими компонентами тоже можно пренебречь.

При рассмотрении значений мощности источников энергии для свинцовой мишени в графитовом тигле при работе МРС (плотность мощности разряда на мишени 20 Вт/см^2), замечено значительное превышение мощности ионного тока над остальными источниками (рис. 3.4).

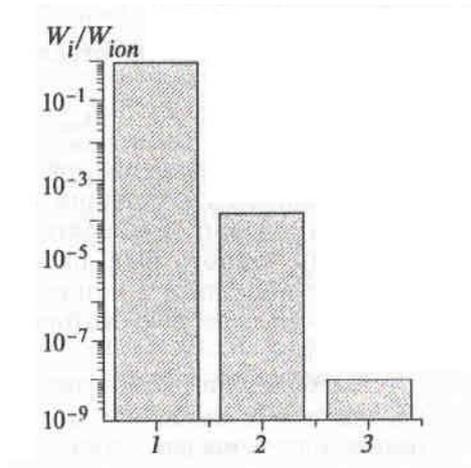


Рисунок 3.4. Соотношение мощности источников энергии в мишени из свинца, рассчитанных при мощности разряда 2 кВт, площади поверхности мишени $0,01 \text{ м}^2$, давлении в камере 0,1 Па, рабочий газ – аргон: 1 – мощность ионного тока, передаваемая поверхности мишени (1030 Вт); 2 – мощность нейтральных частиц; мощность энерговыделения в результате прохождения тока через мишень [54].

Для мишеней и тиглей из других материалов соотношение вкладов источников энергии в качественном отношении является аналогичным.

Таким образом, среди источников энерговыделения, поступающих на мишень МРС на постоянном токе, наиболее значимым является ионный компонент тока разряда.

Стоки энергии из мишени

Основными компонентами стока энергии являются:

- энергия, уносимая испарёнными частицами;
- энергия, уносимая расплывлёнными частицами;
- энергия теплового излучения с поверхности мишени и тигля;
- энергия, уносимая отражёнными частицами.

Энергия, уносимая с поверхности мишени площадью S испаряющимися атомами, равна:

$$Q_{evap} = V(T) \cdot q(T) \cdot S, \quad (3.4)$$

где $V(T)$ – массовая скорость испарения; $q(T)$ – удельная теплота испарения при температуре поверхности T .

Поток энергии, уносимой распылёнными атомами, рассчитывается по следующей формуле:

$$Q_{sput} = E_p \cdot V_{sput} \cdot S, \quad (3.5)$$

где E_p – наиболее вероятная энергия в спектре распылённых атомов, V_{sput} – скорость распыления.

Тепловой поток Q_{rad} с поверхности системы «мишень-тигель» равен сумме потока лучистой энергии с облучаемой поверхности мишени и наружной поверхности тигля.

$$Q_{rad} = \sigma \cdot T^4 (\varepsilon_b \cdot S_b + \varepsilon_t \cdot S_t), \quad (3.6)$$

где σ – постоянная Стефана-Больцмана; T – температура на поверхности мишени; $\varepsilon_b, \varepsilon_t$ – степень черноты материала тигля и мишени; S_b, S_t – площадь тигля и мишени.

Коэффициент отражения энергии ионов от поверхности мишени Q_{ref} является значительным лишь для тяжёлых мишеней (например, из свинца). При бомбардировке алюминиевой мишени ионами аргона он составляет не более 1% [83].

Таким образом, баланс энергии на катодном узле МРС с жидкофазной мишенью можно описать следующим выражением:

$$W_i(P_d) = Q_{rad}(T) + Q_{evap}(T) + Q_{sput}(P_d) + Q_{ref}(P_d). \quad (3.7)$$

При бомбардировке мишени магнетрона ионами рабочего газа с её поверхности выбивается поток распылённых атомов, который имеет ненулевое значение практически при любой мощности разряда. Распылительная компонента эрозионного потока зависит от характеристик

ионов, образующихся в плазме и ускоряемых в зоне прикатодного падения потенциала. Величина ионного тока определяется током в цепи, а энергия ионов зависит от напряжённости электрического поля.

При этом плазма также оказывает и тепловое воздействие на мишень, что при определённых условиях (мишень магнетрона теплоизолирована от охлаждаемой магнитной системы) приводит к её плавлению и испарению. Таким образом, в эрозионном потоке наряду с распылительной появляется и испарительная составляющая.

Механизмы распыления и испарения имеют разную физическую природу и не оказывают значительного влияния друг на друга. Поэтому можно предположить, что поток атомов с поверхности мишени жидкофазного магнетрона складывается из двух независимых составляющих: распылительной и испарительной [84]. Тогда скорость эмиссии атомов (под этим термином здесь понимается величина перемещения границы раздела фаз «пар-конденсат» в единицу времени) с поверхности мишени (V , м/с) равна:

$$V = V_{\text{исп}} + V_{\text{расп}}, \quad (3.8)$$

где $V_{\text{исп}}$ и $V_{\text{расп}}$ – скорости испарения и распыления, м/с.

Ниже приведены модельные представления, которые позволяют рассчитать скорость эмиссии атомов с поверхности мишени в зависимости от мощности разряда.

Расчёт скорости распыления

Скорость распыления $V_{\text{расп}}$ зависит от величины плотности ионного тока и коэффициента распыления. Для её расчёта при нормальном падении ионов на поверхность можно воспользоваться следующим выражением:

$$V_{\text{расп}} = \frac{j_{\text{ион}} \cdot Y \cdot m}{e \cdot \rho}, \quad (3.9)$$

где $j_{\text{ион}}$ – плотность ионного тока; Y – коэффициент распыления мишени; m – масса атомов мишени; e – заряд электрона; ρ – плотность материала мишени.

При распылении мишени в плазме магнетронного разряда характерны энергии ионов менее 1 кэВ. Тогда, согласно теории П. Зигмунда [85], для режима первичного выбивания коэффициент распыления определяется по формуле:

$$Y = \frac{3 \cdot \alpha}{\pi^2} \cdot \frac{M_{\text{и}} \cdot M_{\text{а}}}{(M_{\text{и}} + M_{\text{а}})^2} \cdot \frac{E_{\text{и}}}{U_{\text{с}}}, \quad (3.10)$$

где α – безразмерный множитель, зависящий от $M_{\text{и}} / M_{\text{а}}$; $M_{\text{и}}$, $M_{\text{а}}$ – атомные массы ионов и атомов мишени; $E_{\text{и}}$ – энергия падающих ионов; $U_{\text{с}}$ – поверхностная энергия связи атомов в мишени.

Коэффициент распыления зависит от энергии ионов. Поэтому необходимо знать значение энергии ионов, распыляющих поверхность мишени.

Плотность мощности ионного тока $P_{\text{ион}}$, направленного на мишень, приблизительно равна:

$$P_{\text{ион}} = 0,6 \cdot U \cdot 0,95 \cdot I = 0,57 \cdot P_d, \quad (3.11)$$

где U , I , P_d – напряжение, ток, мощность разряда, соответственно.

Тогда скорость распыления будет равна:

$$V_{\text{расп}} = \frac{3 \cdot \alpha \cdot M_{\text{и}} \cdot M_{\text{а}} \cdot m \cdot 0,57 \cdot P_d}{e \cdot \rho \cdot \pi^2 \cdot (M_{\text{и}} + M_{\text{а}})^2 \cdot U_{\text{с}}} \quad (3.12)$$

Расчёт скорости испарения

Скорость испарения зависит от температуры поверхности и рассчитывается из уравнения Герца-Кнудсена [17]

$$V_{\text{исп}} = \frac{P_{\text{нас}}(T) - P}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}}, \quad (3.13)$$

где m – масса испаряющегося атома; k – постоянная Больцмана; $P_{\text{нас}}$ – давление насыщенного пара при температуре поверхности T ; P – давление испарившегося вещества, находящегося над поверхностью.

При значительных скоростях испарения необходимо учитывать в расчётах давление испарившегося вещества над поверхностью P . Это требование имеет место, когда средняя длина свободного пробега молекул пара меньше расстояния между подложкой и поверхностью испарения. Тогда распространение атомов происходит в режиме течения сплошной среды [86]. Если же наблюдается превышение длины свободного пробега над расстоянием между мишенью и подложкой, то режим разлёта атомов – молекулярный.

Как показано в работе [54], длина свободного пробега намного меньше расстояния между подложкой и мишенью магнетрона, только если температура её поверхности значительно превышает температуру плавления. В этом случае вещество движется от поверхности испарения как поток сплошной среды.

При работе МРС с жидкофазными мишенями такого разогрева не происходит. Поэтому можно считать, что атомы распространяются от мишени в режиме свободного молекулярного течения, поэтому $P = 0$.

3.3. Расчёт интенсивности эмиссии атомов в зависимости от мощности разряда и свойств материала мишени и тигля

В данном разделе представлены рассчитанные по описанной выше методике значения стоков энергии из мишени, скоростей испарения, распыления и скорости эрозии для МРС с жидкофазной мишенью. Результаты приведены для разных плотностей мощности разряда, с тиглем из молибдена (степень черноты $\epsilon = 0,1$ [87]) и графита ($\epsilon = 0,9$ [87]), а также для мишеней из разных модельных материалов (медь, алюминий, серебро).

Расчёты проводились для МРС с кольцевой (или дисковой, с центральным отверстием) жидкофазной мишенью, расположенной в тигле. Конструкция её изображена на рис. 3.5. Более подробно данный магнетрон описан в разделе 3.1.

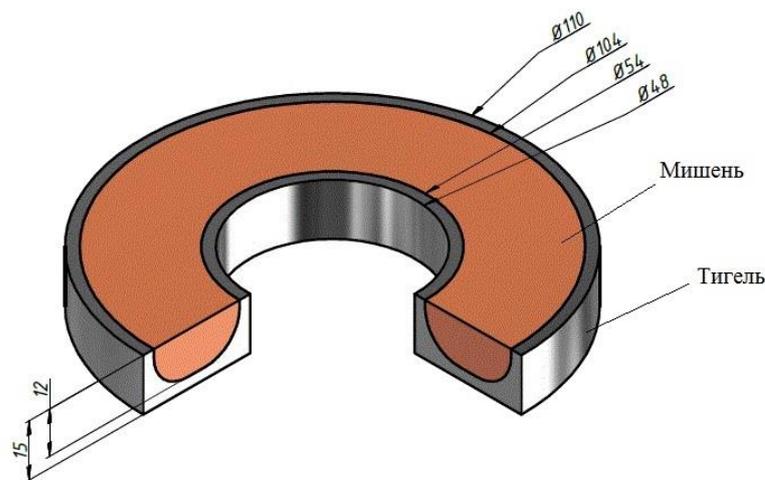


Рисунок 3.5. Магнетронная распылительная система с жидкофазной мишенью, расположенной в тигле.

На рис. 3.6 представлены стоки энергии из мишени, находящейся в тигле, в зависимости от плотности мощности разряда.

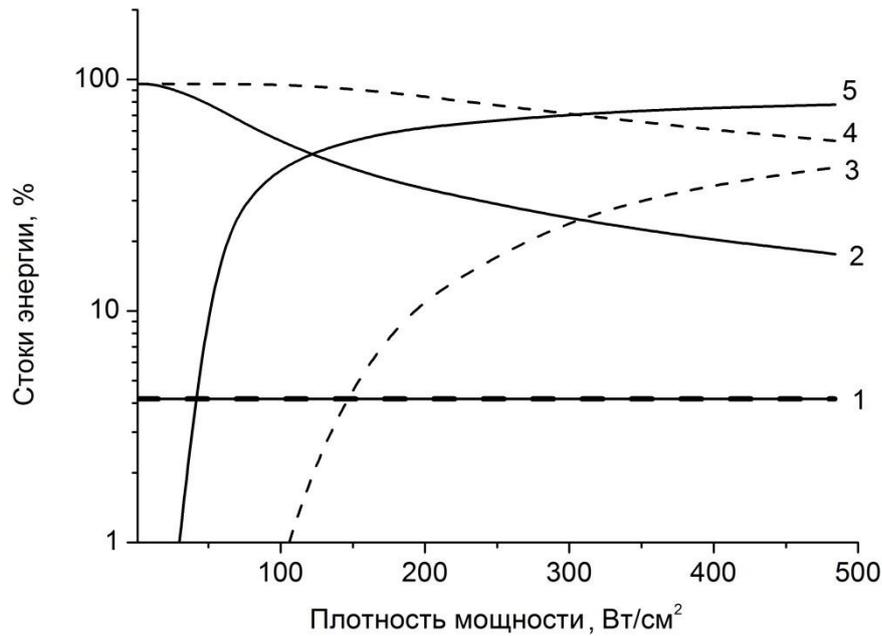


Рисунок 3.6. Зависимость вкладов стоков энергии из медной мишени от плотности мощности разряда: 1 – распыление (тигель из Мо и графита); 2 – тепловое излучение (тигель из Мо); 3 – испарение (тигель из графита); 4 – тепловое излучение (тигель из графита); 5 – испарение (тигель из Мо).

Энергия, уносимая распылёнными частицами (кривая 1), в суммарном потоке энергии с поверхности мишени не изменяется с увеличением плотности мощности разряда и не зависит от материала тигля.

При относительно невысоких значениях плотности мощности основной сток энергии происходит за счёт теплового излучения (кривые 2 и 4). По мере возрастания мощности доля энергии, уносимая тепловым излучением, уменьшается, одновременно с этим возрастает сток энергии за счёт испарения (кривые 3 и 5).

В случае молибденового тигля при одинаковых значениях плотности мощности разряда на испарение тратится гораздо большая доля энергии ионного тока по сравнению с тиглем из графита. Это обстоятельство обусловлено тем, что чем меньше значение степени черноты, тем меньше тепловой энергии, переданной мишени и тиглю, расходуется на тепловое излучение и, соответственно, тем больше энергии идёт на разогрев и фазовые превращения вещества мишени.

Использование тигля с более низким значением степени черноты позволяет существенно повысить долю энергии ионного тока, расходуемую на испарение, и тем самым увеличить производительность осаждения покрытия [88].

На рис. 3.7 представлена зависимость скорости эрозии поверхности медной мишени жидкофазной МРС от плотности мощности разряда (P_p).

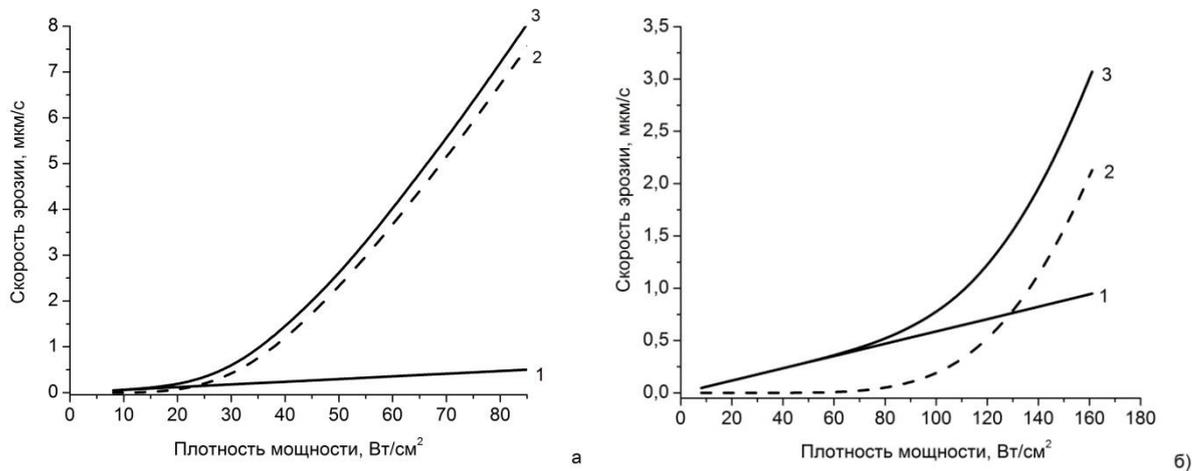


Рисунок 3.7. Зависимость скорости эрозии медной мишени от плотности мощности разряда (P_p) при использовании тигля из молибдена (а) и графита (б): 1 – составляющая скорости эрозии за счёт распыления; 2 – составляющая скорости эрозии за счёт испарения; 3 – суммарная скорость эрозии.

На графиках, представленных на рис. 3.7, можно выделить несколько участков изменения скоростей эрозии от плотности мощности разряда.

При некоторых значениях P_p мишень только распыляется, причём поток атомов с её поверхности за счёт распыления линейно увеличивается с ростом мощности разряда. В этом случае испарение практически незаметно на фоне распыления и скорость эрозии определяются только распылением.

По мере роста мощности мишень нагревается, и её температура увеличивается, значит, происходит и увеличение скорости испарения. При определённых значениях плотности мощности разряда мишень нагревается настолько сильно, что поток атомов за счёт распыления и испарения с её поверхности уравниваются. Причём в зависимости от материала тигля

величина мощности, при которой наблюдается равенство испарения и распыления, может отличаться в несколько раз.

Дальнейшее увеличение P_p приводит к значительному возрастанию испарительной составляющей в эрозионном потоке атомов с мишени. При этом скорость эрозии практически на порядок больше при использовании тигля с меньшей степенью черноты для одной и той же плотности мощности разряда. Это происходит из-за того, что при меньшей степени черноты тигля больше тепловой энергии расходуется на разогрев и плавление мишени и меньше на тепловое излучение.

В таблице 3.3 приведены рассчитанные значения плотности мощности разряда, при которых обеспечивается примерное равенство испарительной и распылительной составляющих эрозионного потока.

Таблица 3.3 – Значения плотности мощности разряда $P_{гр}$, при которой скорости испарения и распыления примерно равны.

Материал мишени	Материал тигля	$P_{гр}$, Вт/см ²	$V_{расп}$, мкм/с	$V_{исп}$, мкм/с
Cu	Mo ($\epsilon = 0,1$)	24	0,142	0,125
	C ($\epsilon = 0,9$)	129	0,759	0,750
Al	Mo ($\epsilon = 0,1$)	8	0,029	0,023
	C ($\epsilon = 0,9$)	105	0,38	0,42
Ag	Mo ($\epsilon = 0,1$)	2	0,0066	0,0066
	C ($\epsilon = 0,9$)	73	0,298	0,275

Степень черноты тигля играет важную роль для эрозии мишени жидкофазного магнетрона. Использование тигля с низкой степенью черноты позволяет в несколько раз понизить мощность разряда, при которой скорость испарения будет преобладать над скоростью распыления мишени. Это справедливо для любых материалов мишени.

Помимо материала тигля, на скорость эрозии, безусловно, влияют теплофизические характеристики мишени. На рис. 3.8 представлена

зависимость скорости эрозии некоторых металлических мишеней от плотности мощности разряда.

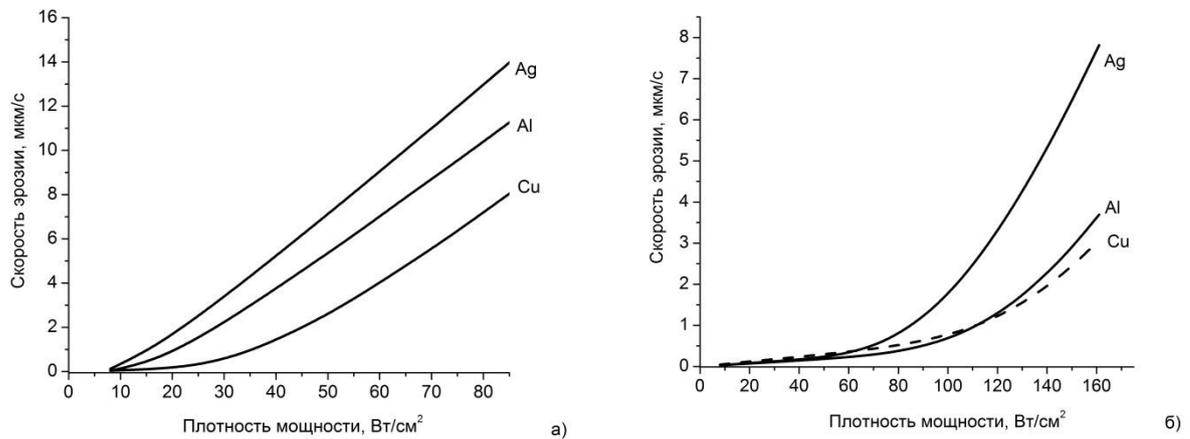


Рисунок 3.8. Зависимость скорости эрозии металлических мишеней от плотности мощности разряда при использовании тигля из молибдена (а) и графита (б). Поверхностная энергия связи атомов для: Ag – 2,96 эВ, Al – 3,23 эВ, Cu – 3,5 эВ [86].

В работе [54] проанализирована зависимость испарения и распыления от теплофизических свойств вещества мишени при облучении мощными пучками заряженных частиц. Замечено, что важным параметром является поверхностная энергия связи атомов: чем она меньше, тем интенсивнее происходит эрозия металла. При этом для облучения мощными ионными пучками характерна зависимость скорости испарения от коэффициента теплопроводности материала.

Для жидкофазного магнетрона влияние поверхностной энергии связи атомов на скорость испарения также имеет большое значение (рис. 3.8). Однако коэффициент теплопроводности не будет влиять, так как мишени прогреты практически равномерно.

В области плотности мощности большей, чем $P_{гр}$ (табл. 3.3), доминирует испарение. Здесь скорость эрозии нелинейно возрастает с увеличением плотности мощности разряда, и это связано с увеличением скорости испарения поверхности мишени жидкофазного магнетрона. При этом наблюдается уменьшение затрат энергии (E_a), которую необходимо вкладывать в разряд, чтобы удалить атомы с поверхности мишени (рис. 3.9).

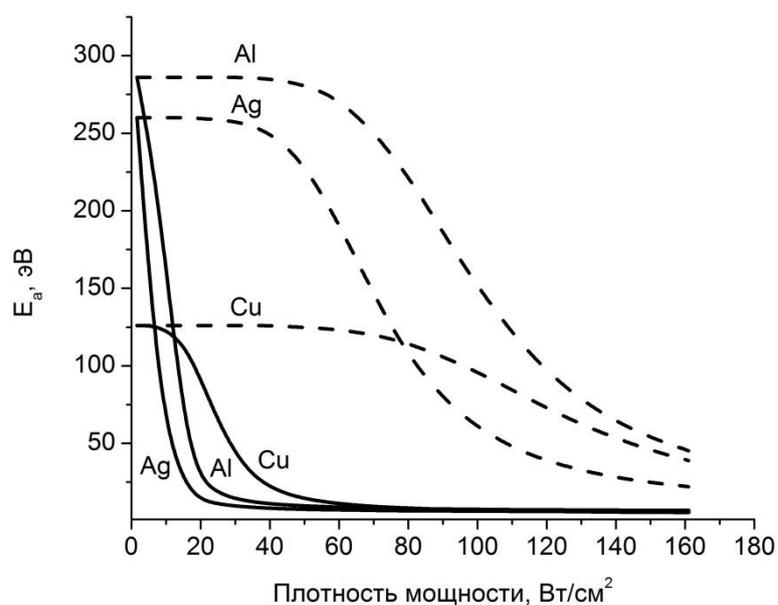


Рисунок 3.9. Энергия разряда, расходуемая на удаление одного атома, в зависимости от плотности мощности разряда, для мишеней, изготовленных из разных металлов и помещённых в графитовый (пунктирная линия) и молибденовый (сплошная линия) тигли.

При незначительном испарении величина E_a равна нескольким сотням электронвольт. Она соответствует затратам энергии на распыление и почти не изменяется с увеличением плотности мощности, пока испарение не станет интенсивным. По мере роста скорости испарения эта энергия уменьшается. Причём для тигля с меньшей степенью черноты происходит более резкое изменение этого параметра.

Таким образом, появление в эрозионном потоке испарительной компоненты приводит к уменьшению энергозатрат на формирование потоков атомов с мишени жидкофазного магнетрона. Надо отметить, что существенное влияние на неё оказывают теплофизические характеристики материалов мишени и тигля. Нагрев мишени до температуры плавления и перевод её в жидкую фазу позволяет в несколько раз увеличить интенсивность эрозии поверхности.

3.4. Расчёт скорости осаждения покрытий, полученных с помощью МРС с жидкофазной мишенью

Важной задачей, которую требуется решать в процессе разработки технологии осаждения тонких плёнок – научиться управлять их свойствами. Для этого необходимо знать оптимальные режимы осаждения и представлять взаимосвязь параметров работы МРС и свойств материалов мишени, а также тигля.

В данном разделе предложена методика расчёта скорости осаждения покрытий, полученных с помощью МРС с жидкофазной мишенью. Эта величина зависит от скорости эрозии мишени и является важным технологическим параметром, по которому судят о производительности процесса. Поэтому расчёт скорости осаждения в зависимости от режимов работы магнетрона и характеристик его конструкционных материалов является важным этапом проектирования подобных устройств и технологий.

При работе МРС с жидкофазной мишенью длина свободного пробега атомов больше расстояния между мишенью и подложкой, т.е. наблюдается свободное молекулярное течение паров от мишени к подложке. Здесь перенос атомов подчиняется законам Ламберта – Кнудсена, которые звучат так [89]:

1) число испарённых с точечного источника молекул, достигающих единицы поверхности подложки в секунду, обратно пропорционально квадрату расстояния от источника до подложки;

2) второй закон сформулирован для элементарной излучающей площадки поверхностного испарителя: интенсивность эмиссии молекул с поверхности испарителя пропорциональна косинусу угла между направлением движения частицы и нормалью к поверхности (рис. 3.10).

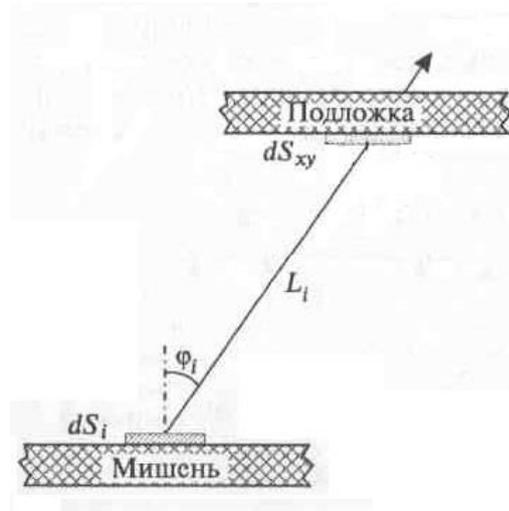


Рисунок 3.10. Схема осаждения в любой точке на подложке из элементарной площадки на мишени [54].

При параллельном расположении поверхностей мишени и подложки скорость осаждения покрытия может быть получена с помощью следующей формулы:

$$V_{ос\ i} = \frac{V_{эр} \cdot dS_i \cdot \cos^4 \varphi_i}{\pi \cdot L^2}, \quad (3.14)$$

где $V_{эр}$ – скорость эрозии с элементарной площадкой мишени dS_i , включая испарительную и распылительную компоненту; L – расстояние между мишенью и подложкой; φ_i – угол между нормалью к поверхности элементарной площадки dS_i на мишени и вектором, соединяющим центры элементарных площадок dS_i на мишени и dS_{xy} на подложке.

Интегрирование формулы (3.14) по всей поверхности мишени площадью G даёт выражение для скорости осаждения покрытия в любой точке на подложке с координатами $(x; y)$:

$$V_{ос}(x, y) = \frac{V_{эр} \cdot L^2}{\rho \cdot \pi} \iint \frac{dx_1 dy_1}{(L^2 + (x - x_1)^2 + (y - y_1)^2)^2}, \quad (3.15)$$

где (x_1, y_1) – координаты площадки эмиссии атомов; ρ – плотность покрытия (обычно принимают равной плотности материала мишени).

На рис. 3.11 представлена зависимость скорости осаждения медного покрытия от плотности мощности разряда. Мишень при каждой конкретной плотности мощности находится в состоянии теплового равновесия.

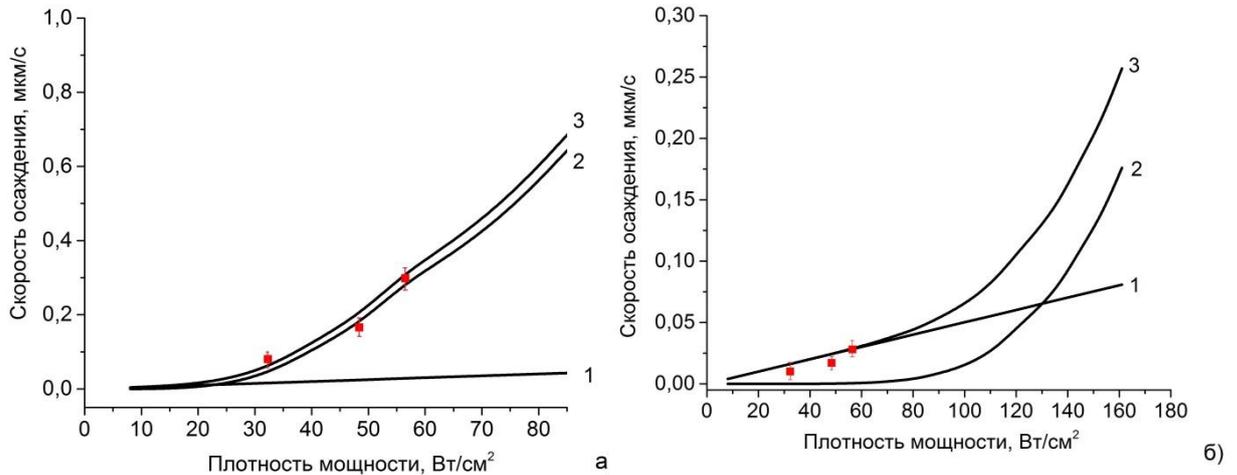


Рисунок 3.11. Зависимость скорости осаждения медной мишени от плотности мощности разряда (P_p) при использовании тигля из молибдена (а) и графита (б): 1 – составляющая скорости осаждения за счёт распыления; 2 – составляющая скорости осаждения за счёт испарения; 3 – суммарная скорость осаждения; точки – данные эксперимента.

Скорость осаждения рассчитана по формуле (3.15), скорость эрозии мишени получена с помощью выражений (3.8), (3.12) и (3.13).

При использовании молибденового тигля (рис. 3.11, а) и плотности мощности $\sim 25 \text{ Вт/см}^2$ скорость осаждения увеличивается нелинейно за счёт интенсивного испарения. Начиная с этого значения P_p , скорость роста покрытия за счёт испарения экспоненциально возрастает и в несколько раз превышает этот параметр за счёт распылительной компоненты.

В случае графитового тигля распылительная составляющая в потоке атомов, осаждаемых на подложку, является преимущественной даже при значительной плотности мощности на мишени ($\sim 130 \text{ Вт/см}^2$). Но при дальнейшем увеличении P_p доля испарённых частиц в формировании плёнки будет нелинейно возрастать.

Здесь экспериментальные и расчётные данные хорошо согласуются друг с другом, что может являться подтверждением правильности разработанной модели и проведённых расчётов.

На рис. 3.12 представлены зависимости скорости осаждения от плотности мощности разряда для меди, алюминия и серебра.

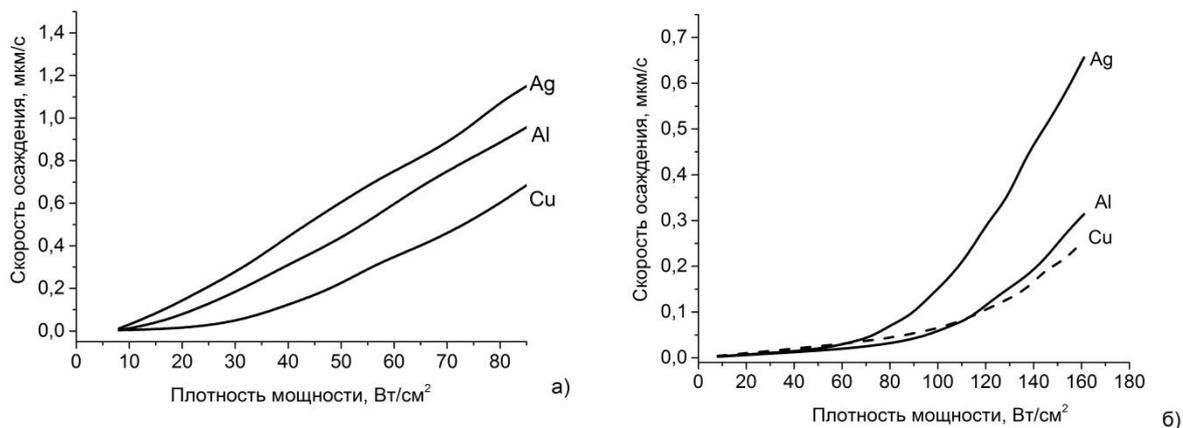


Рисунок 3.12. Зависимость скорости осаждения металлических мишеней от плотности мощности разряда при использовании тигля из молибдена (а) и графита (б).

Использование тигля с низкой степенью черноты (например, из молибдена) позволяет увеличить скорость осаждения более чем на порядок по сравнению с графитовым тиглем. Причём, данная зависимость наблюдается для любых металлических мишеней [90].

3.5. Эволюция параметров магнетронной распылительной системы с жидкофазной мишенью

Для разработки технологии высокоскоростного осаждения плёнок металлов с помощью МРС с жидкофазной мишенью недостаточно данных, об изменении рабочих параметров магнетрона и характеристики разряда при использовании различных конструкционных материалов.

Наши расчёты теплового баланса магнетрона [54, 78-79] показали, что в нём большое значение имеет ИК-излучение тигля, интенсивность которого определяет кинетику поведения температуры и временную шкалу фазовых превращений мишени.

В данном разделе представлено исследование электрических характеристик МРС с жидкофазной мишенью и её температуры в зависимости от режимов работы и конструкционных материалов магнетрона. Для сравнения были использованы тигли с большой (графит марки МПГ-6) и малой (технически чистый молибден, 99,95 %) степенью черноты. В качестве рабочего газа использован аргон.

Эксперимент выполнялся следующим образом: по мере достижения в рабочей камере остаточного давления не более $7 \cdot 10^{-3}$ Па производился напуск аргона до давления 0,18 Па и зажигался магнетронный разряд. После этого осуществлялось измерения тока, напряжения и давления в камере. Во время работы магнетрона фиксировалась температура мишени. Для её измерения использовался пирометр серии «Термикс» (точность $\pm 1^{\circ}\text{C}$) [91]. Источник питания работал в режиме ограничения мощности на уровне 2-3,5 кВт, ток и напряжение не ограничивались.

Данные значения были выбраны потому что при плотности мощности разряда менее 30 Вт/см^2 (полная мощность составляла 2 кВт) интенсивного испарения не происходит [78], следовательно, такой режим не может быть интересен для высокоскоростного осаждения покрытий. Верхняя граница мощности определяется возможностями источника питания (в нашем случае максимальный ток составлял 11 А и при 3,5 кВт МРС с жидкофазной мишенью и молибденовым тиглем легко достигает её).

Температура жидкофазной мишени является очень важным параметром, характеризующим работу таких МРС. На рис. 3.13 представлена полученная экспериментально эволюция температуры медной мишени после включения магнетрона.

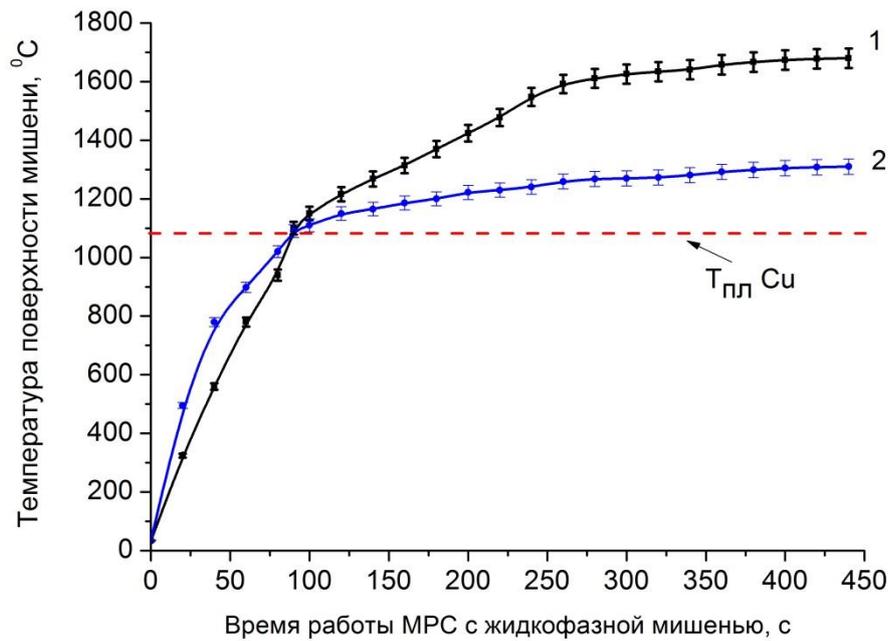


Рисунок 3.13. Изменение температуры мишени от времени при мощности 3 кВт для медной мишени: 1 – при использовании молибденового тигля, 2 – при использовании графитового тигля. Пунктиром показана температура плавления меди [92].

Существенное различие свойств материалов тигля значительно влияет на температуру мишени. Мишень нагревается до температуры плавления в тиглях из графита и молибдена практически одновременно (это согласуется с данными таблицы 3.4, представленной ниже). Однако в случае молибденового тигля температура разогрева мишени выше, чем в графитовом, так как при воздействии потока плазмы на мишень часть энергии уходит за счёт теплового излучения. Из-за низкой степени черноты молибдена мишень в таком тигле имеет температуру выше, чем в графитовом. Следовательно, можно ожидать значительного увеличения скорости испарения мишени в случае молибденового тигля, что подтверждается расчётными данными, приведёнными в работе [84] и разделах 3.3-3.4, а также экспериментальными результатами, представленными в разделе 3.7.

Время, необходимое для появления жидкой фазы и полного расплавления мишени, сильно зависит от её температуры плавления и материала тигля (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Время установления жидкой фазы при использовании медной мишени в графитовом и молибденовом тигле.

Мишень	Тигель	Мощность разряда 2 кВт		Мощность разряда 3 кВт	
		Время начала плавления, с	Время полного расплавления, с	Время начала плавления, с	Время полного расплавления, с
Cu	Графит	120	180	90	150
	Мо	150	210	90	150

При мощности разряда 3 кВт материал тигля не оказывает заметного влияния на момент начала плавления (90 секунд после включения) и полного расплавления меди (150 с). Однако при снижении её до 2 кВт начало плавления наступает после 120 и 150 с. соответственно для графитового и молибденового тиглей, а полностью жидкой мишень становится через 180 (графит) и 210 (Мо) секунд.

Различие в продолжительности нагревания до момента плавления можно объяснить разницей между коэффициентами теплопроводности графита и молибдена (78 и $138 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ соответственно [74]). Часть тепла, обусловленного плазмой, путём теплопроводности передаётся тиглю. Темп этого процесса сильно зависит от теплофизических свойств мишени и тигля. Поэтому момент наступления теплового равновесия с окружающей средой и, следовательно, продолжительность выхода МРС после старта на стационарный режим, могут изменяться в широких пределах.

Параметры магнетрона и эмиссионные характеристики его мишени должны изменяться по мере повышения температуры. Это может влиять на стабильность работы таких систем. Ниже будут представлены результаты исследования электрических характеристик МРС (тока и напряжения) по мере нагревания мишени и перехода её в расплавленное состояние.

Этот-же эксперимент демонстрирует и работу МРС в режиме самораспыления. Для этого во время работы магнетрона осуществлялось измерения давления в камере. При этом мощность разряда была постоянной (3 кВт). На рис. 3.14 представлены полученные результаты.

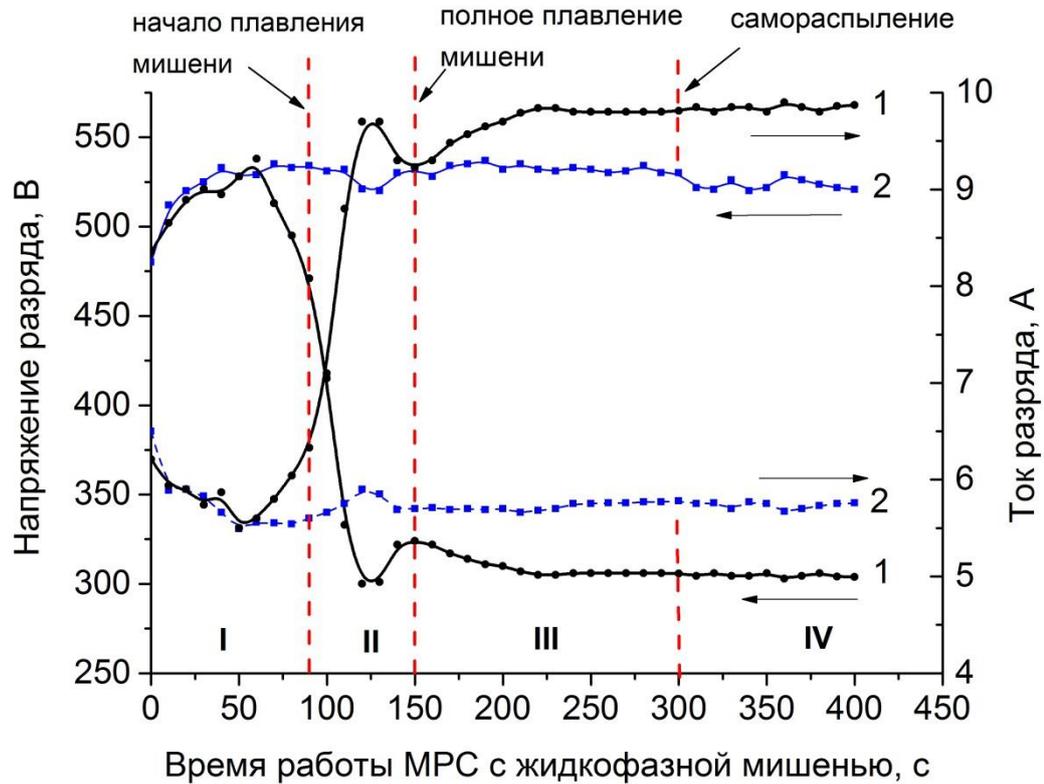


Рисунок 3.14. Изменение напряжения и тока разряда от времени работы МРС при мощности 3 кВт для медной мишени: 1 – при использовании молибденового тигля, 2 – при использовании графитового тигля.

На кривых можно выделить четыре характерных участка развития разряда (I-IV).

На участке I происходит распыление мишени, которая находится в этот момент в твёрдом состоянии, при высоком напряжении и относительно малом токе разряда (уход атомов с поверхности вызван только распылением вследствие столкновительных процессов). Из полученных результатов видно, что здесь материал тигля не оказывает существенного влияния на значения этих параметров (кривые для тока и напряжения почти совпадают).

Постепенно происходит нагревание мишени плазмой магнетронного разряда и её плавление (участок II). Начинается процесс испарения атомов. Здесь наблюдается увеличение тока разряда за счёт дополнительной ионизации паров распыляемого и испаряемого вещества и увеличения тока термоэмиссии из горячего расплава. В данном случае материал тигля оказывает заметное влияние на значения тока. Например, при использовании молибденового тигля ток разряда увеличивается примерно в 2 раза с момента включения магнетрона, тогда как в случае графитового тигля происходит лишь незначительный рост тока (на десятые доли ампера). На данном участке МРС работает нестабильно, процесс перехода в жидкую фазу сопровождается искрением.

На участке III мишень полностью переходит в жидкое состояние (об этом свидетельствует стабильность электрических параметров), на ней устанавливается равновесная температура в соответствии с подводимой мощностью, при этом разряд горит стабильно. Далее существенного изменения тока и напряжения разряда не происходит, и их значения практически сохраняются при прекращении напуска рабочего газа в камеру (участок IV).

В случае молибденового тигля плотность паров, эмитированных с мишени, значительно выше, чем при работе с тиглем из графита (об этом косвенно можно судить по значению тока разряда) и, следовательно, возможен переход в режим самораспыления, можно полностью отключить подачу рабочего газа (примерно после 300 секунд работы). То есть с середины участка III роль рабочего газа становится незначительной, и разряд может существовать без подачи аргона. Переход в данный режим МРС с графитовым тиглем также возможен при мощности 3 кВт, но при более продолжительной работе с рабочим газом.

На рис. 3.15 представлена временная зависимость сопротивления магнетронного диода с момента включения МРС с жидкофазной медной мишенью в молибденовом тигле.

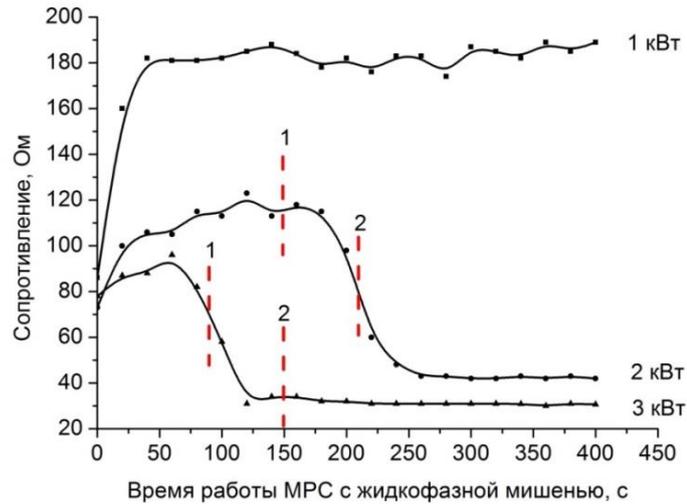


Рисунок 3.15. Изменение сопротивления диода после включения МРС при разной мощности для медной мишени в молибденовом тигле: 1 – начало плавления мишени, 2 – полное расплавление.

На рисунке видно, что при увеличении мощности разряда с 1 до 3 кВТ сопротивление диода уменьшается в шесть раз (с 180 до 30 Ом). Это происходит примерно на 300-й секунде работы МРС с жидкофазной мишенью (в это время наблюдается полное расплавление мишени для мощности соответственно 2 и 3 кВТ). При 1 кВТ этого явления не происходит. Сопротивление разрядного промежутка практически не изменяется. Появление жидкой фазы приводит к интенсивному испарению мишени и уменьшению сопротивления разрядного промежутка. Видимо, это связано с более интенсивной ионизацией распыляемых и/или испаряемых атомов и увеличением тока термоэмиссии из расплава. Причём, по мере роста мощности, при которой наблюдается более интенсивное испарение, сопротивление заметно уменьшается. Похожая картина имеет место и при использовании тигля из графита.

Для всех вакуумных технологий получения покрытий важным параметром является рабочее давление в камере, при котором осуществляется процесс. Оно оказывает значительное влияние на характер распространения потока испарённых и распылённых атомов. Столкновение с молекулами рабочего газа изменяет их энергию и траекторию движения.

Существует угроза загрязнения получаемых покрытий газовыми примесями при работе в среде аргона и давлении, характерном для обычного магнетронного разряда (0,1-1 Па). Поэтому очень важно знать и контролировать состояние газовой среды в рабочей камере.

Во время работы МРС мы изучали изменения электрических характеристик (рис. 3.15) и рабочего давления в камере для оценки влияния фазового превращения мишени на эти характеристики.

На рис. 3.16 показана зависимость тока разряда и давления в вакуумной камере от продолжительности работы МРС с жидкофазной мишенью.

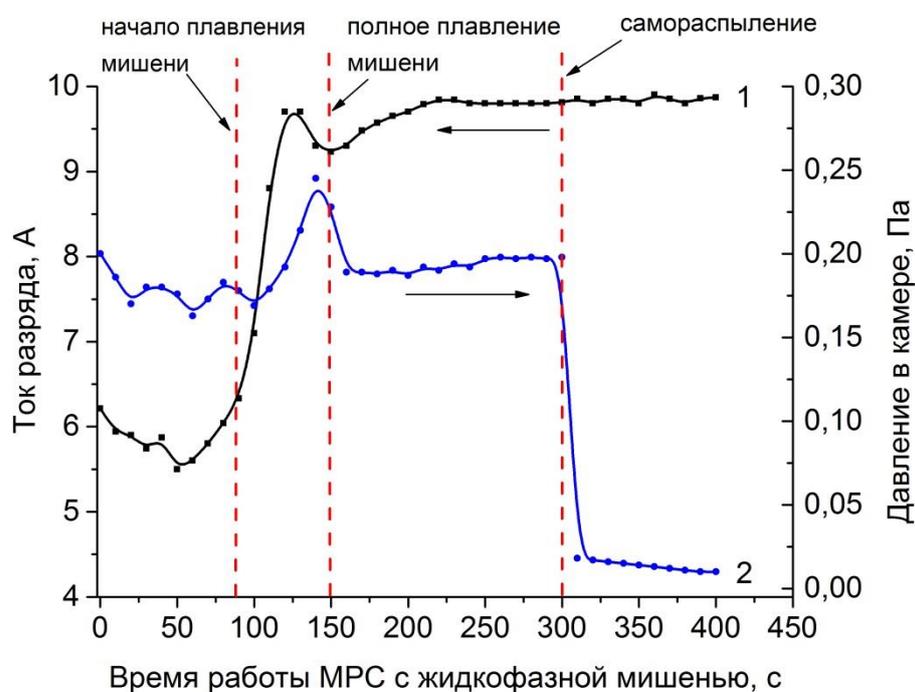


Рисунок 3.16. Изменение тока (1) и давления в камере (2) в зависимости от продолжительности работы магнетрона после включения. Мощность разряда 3 кВт, медная мишень, молибденовый тигель.

Как было сказано выше, при появлении жидкой фазы в мишени происходит увеличение тока разряда и вместе с этим наблюдается повышение давления в рабочей камере из-за присутствия в разрядном промежутке большого количества испарившихся атомов. Однако после установления стационарного режима (полного расплавления мишени) давление в камере также стабилизируется. При отключении подачи рабочего

газа (режим самораспыления) давление резко падает до 0,01 Па и дальше изменяется незначительно [93].

Отсюда следует, что плавление мишени позволяет увеличить ток разряда примерно в 2 раза по сравнению с распылением из твёрдой фазы. Интенсивное испарение приводит к росту количества атомов мишени в разрядном промежутке, что позволяет существенно снизить или отключить подачу рабочего газа. МРС с жидкофазной мишенью может работать при давлении 0,01 Па, что на порядок ниже типичного для магнетронов значения. Это имеет большое практическое значение для получения чистых металлических плёнок с высокими функциональными характеристиками.

Сравнивая работу жидкофазного магнетрона, оборудованного тиглями из разных материалов, можно отметить, что МРС с жидкофазной мишенью и молибденовым тиглем работает стабильно. Температура мишени выше, чем при использовании графитового тигля, что приводит к увеличению скорости испарения и распыления. Следовательно, и к ускорению роста покрытия.

3.6. Исследование плазмы жидкофазного магнетрона

Как было сказано выше, МРС с жидкофазной мишенью способна перейти в режим самораспыления, при котором в качестве рабочего газа выступают испарившиеся атомы. Однако это возможно только при их определённой концентрации в разрядном промежутке.

Для получения данных о наличии атомов и ионов меди в составе плазмы нашей МРС проводился оптико-эмиссионный анализ магнетронного разряда оптическим спектрометром Avaspec. В ходе эксперимента осуществлялась регистрация интегрального излучения плазмы в области её локализации (на расстоянии ~ 1 см от мишени) в диапазоне длины волны 220-905 нм. Измерения осуществлялись каждые 30 секунд в течение 5 минут

при использовании медной мишени в тиглях из молибдена и графита (мощность 2 и 3 кВт соответственно). Расшифровка спектров проводилась с использованием данных [94-95]. Результаты этих измерений представлены на рис. 3.17 – 3.19.

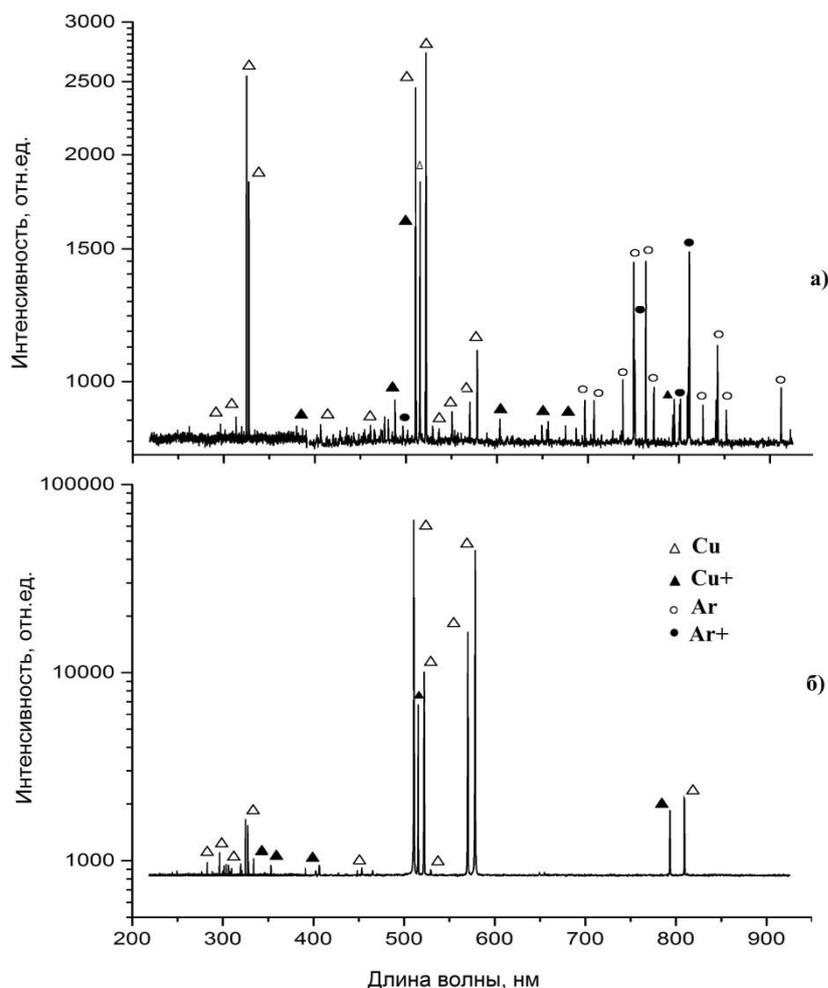


Рисунок 3.17. Спектр излучения плазмы МРС с жидкофазной медной мишенью в молибденовом тигле при мощности разряда 3 кВт: а – в режиме распыления (через 30 секунд после включения магнетрона), б – в режиме самораспыления (через 300 секунд).

Сравнение экспериментальных данных с эталонными спектрами нейтральных и ионизированных аргона и меди показали наличие в плазме МРС с жидкофазной мишенью Cu , Cu^+ , Ar , Ar^+ . Из рис. 3.17 следует, что при работе магнетрона в режиме самораспыления (без подачи Ar) спектральные линии атомов и ионов аргона отсутствуют, но при этом значительно увеличивается концентрация меди.

Значения интенсивностей полученных спектров оптической эмиссии плазмы магнетронного разряда были просуммированы для отображения процессов, происходящих в диодном промежутке. Интегральные интенсивности спектральных линий ионов и атомов меди при использовании подобного магнетрона с разными тиглями и различной мощностью разряда представлены на рис. 3.18.

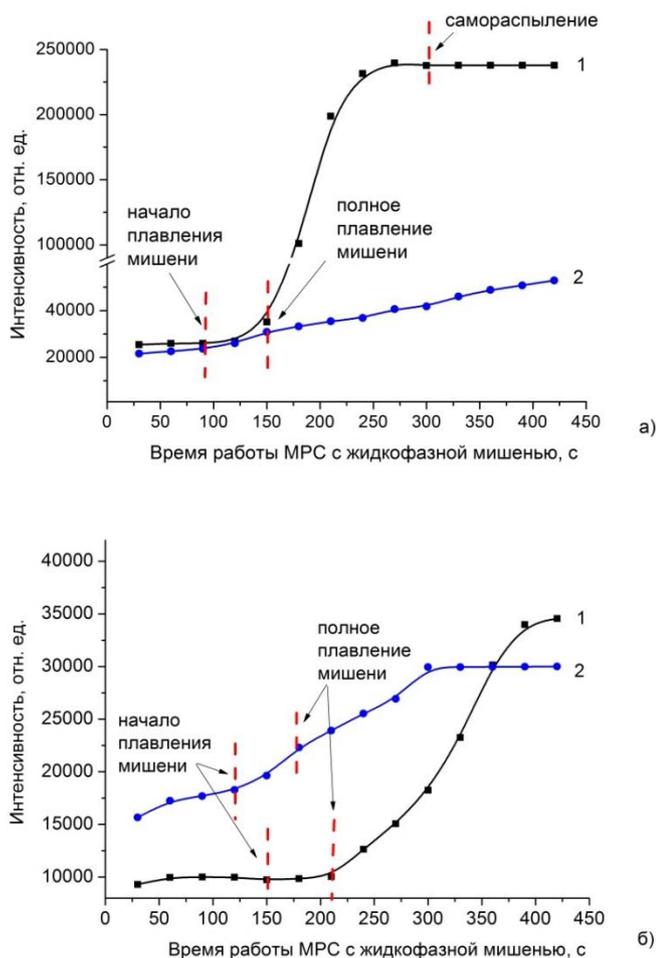


Рисунок 3.18. Эволюция интегральных интенсивностей излучения ионов и атомов меди при мощности разряда 3 кВт (а) и 2 кВт (б): 1 – для молибденового тигля, 2 – для графитового тигля.

При увеличении мощности разряда интенсивность спектральных линий меди возрастает независимо от материала тигля. Это связано с увеличением числа распылённых и испарённых частиц при большей мощности. При этом материал тигля оказывает заметное влияние на их количество.

Например, после 200 секунд наблюдается резкий рост интенсивности меди в случае использования молибденового тигля при мощности 3 кВт (рис. 3.18 а, кривая 1), что свидетельствует о благоприятных условиях для инициации режима самораспыления. В случае графитового тигля (рис. 3.18 а, кривая 2) за данный промежуток времени не происходит значительного увеличения ионов и атомов меди, несмотря на то, что медная мишень полностью плавится после 150 секунд, как и в тигле из молибдена.

При мощности разряда 2 кВт (рис. 3.18, б) наблюдается увеличение интенсивности излучения меди при использовании графитового тигля по сравнению с молибденовым. Однако в дальнейшем количество меди значительно не увеличивается при работе с графитовым тиглем, тогда как в молибденовом тигле продолжается интенсивное испарение, что приводит к увеличению концентрации меди, достаточной для перехода в режим самораспыления.

Для более точной оценки возможности перехода МРС с жидкофазной мишенью в режим самораспыления были просуммированы интенсивности спектральных линий ионов меди (рис. 3.19).

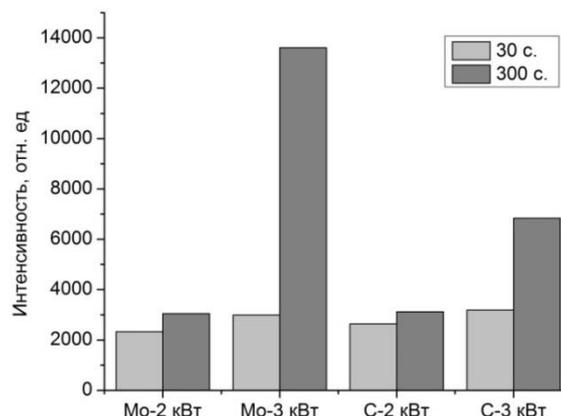


Рисунок 3.19. Интегральная интенсивность излучения ионов меди при использовании молибденового и графитового тиглей через 30 и 300 секунд после включения МРС с жидкофазной мишенью.

При мощности 3 кВт через 300 секунд (рис. 3.19) наблюдается резкий рост интенсивности излучения ионов меди, что свидетельствует о

значительной скорости испарения мишени при данной мощности и подтверждает возможность работы МРС с жидкофазной мишенью на собственных парах, т.е. в режиме самораспыления.

При мощности 2 кВт интенсивности спектральных линий ионов меди для графитового и молибденового тигля близки. Однако экспериментально было установлено, что при дальнейшем продолжении работы магнетрона с молибденовым тиглем происходит значительное увеличение количества ионов меди в разрядном промежутке и возможен переход в режим самораспыления, тогда как с графитовым тиглем этого достигнуто не было. Это происходит потому, что у магнетрона с графитовым тиглем из-за больших потерь тепла в результате излучения поверхности не наблюдается интенсивного испарения атомов меди.

Для исследования состава атмосферы в вакуумной камере при работе МРС с жидкофазной мишенью производилась масс-спектрометрия откачиваемого объема с помощью масс-спектрометра HPQ2.

Измерения осуществлялись с выполнением следующих условий:

- остаточное давление атмосферы в камере при достижении вакуума не превышало $7 \cdot 10^{-3}$ Па (таким образом, можно утверждать, что она не вносила значительных загрязнений в паровую фазу);
- при распылении жидкофазной медной мишени в молибденовом или графитовом тиглях и подаче аргона начальное давление не превышало 0,18 Па (стандартный режим классического DC-магнетрона);
- при использовании жидкофазной медной мишени в молибденовом тигле без подачи аргона давление в камере было не более 0,01 Па (режим самораспыления).

Расшифровка полученных масс-спектров производилась с помощью данных [5]. Результаты представлены на рис. 3.20.

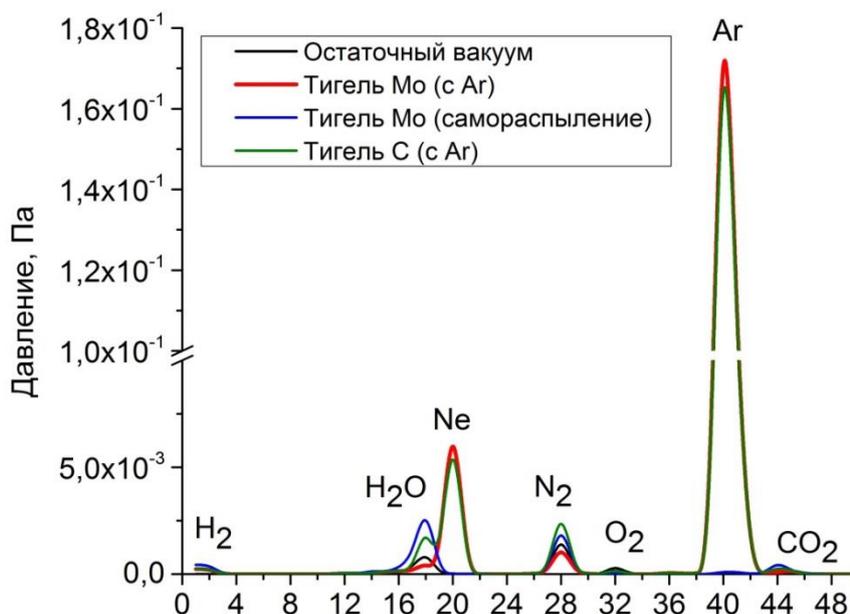


Рисунок 3.20. Масс-спектры остаточных газов в вакуумной камере при разных режимах работы МРС с жидкофазной мишенью.

Анализ полученных результатов показал, что в вакуумной камере присутствует небольшое количество водорода, кислорода, углекислого газа, азота и водяного пара. Это соответствует химическому составу остаточной атмосферы. При работе МРС наблюдается увеличение пиков неона и аргона (здесь он используется в качестве рабочего газа). Присутствие неона может быть связано с наличием примесей в рабочем газе.

Данные масс-спектрометрии подтверждают отсутствие аргона при работе МРС в режиме самораспыления. Результаты, представленные на рис. 3.20, свидетельствуют об исключении загрязнения вакуумной камеры конструктивными элементами МРС с жидкофазной мишенью.

Таким образом, жидкофазный магнетрон способен работать при пониженном давлении в режиме самораспыления, т.е. без подачи рабочего газа, на парах меди. Использование тигля с низкой степенью черноты (Mo) позволяет осуществлять переход в этот режим при относительно малой плотности мощности разряда.

3.7. Скорость осаждения покрытий

МРС с жидкофазной мишенью в первую очередь вызывает интерес, как инструмент высокоскоростного осаждения металлических покрытий. Поэтому необходимо оценить как влияют режимы его работы на производительность.

Мы исследовали этот параметр для плёнок меди в сравнении с классической МРС с твёрдой мишенью на постоянном токе. Измерения проводились для различных плотностей мощности разряда, при наличии аргона или его отсутствии (режим самораспыления, $P = 0,01$ Па), использовании разных тиглей.

На рис. 3.21 представлена зависимость скорости осаждения медных покрытий от плотности мощности МРС. Из этих результатов видно, что производительность классической распылительной системы (кривая 1, скорость роста составляет единицы нм/с) всегда существенно меньше, чем МРС с жидкофазной мишенью во всём рассмотренном диапазоне плотностей мощности.

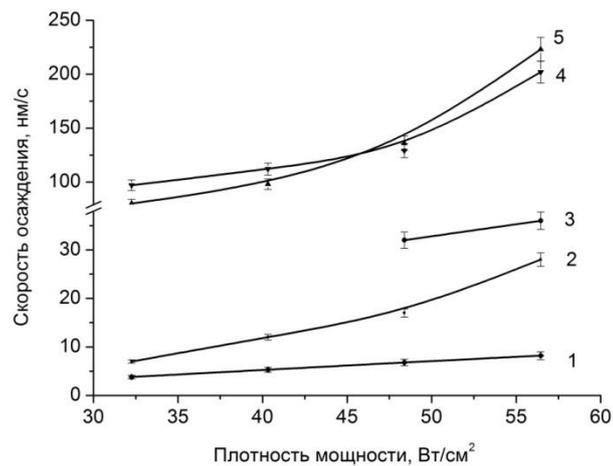


Рисунок 3.21. Зависимость скорости осаждения медных покрытий от плотности мощности МРС: 1 – МРС с твёрдой мишенью ($P = 0,18$ Па), 2 – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля при работе с Ar ($P = 0,18$ Па), 3 – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля в режиме самораспыления ($P = 0,01$ Па), 4 – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля в режиме самораспыления ($P = 0,01$ Па), 5 – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля при работе с Ar ($P = 0,18$ Па).

При плавлении мишени (кривые 2-5) скорость роста покрытий можно значительно (в десятки раз) увеличить за счёт использования интенсивного потока атомов, испарившихся с поверхности мишени и конденсирующихся на подложке. При использовании МРС с жидкофазной мишенью и графитового тигля она составляет десятки нм/с, причём рабочее давление в камере оказывает существенное влияние на неё.

Для медных покрытий при плотности мощности 32-56 Вт/см² и давлении 0,18 Па она составляет 7-28 нм/с (кривая 2). В случае самораспыления ($P = 0,01$ Па) – 34-36 нм/с (кривая 3).

Уменьшение её при давлении 0,18 Па может быть связано с рассеянием эмитируемых атомов мишени на атомах и ионах рабочего газа.

В случае молибденового тигля происходит значительное увеличение скорости осаждения покрытий вне зависимости от наличия аргона. Например, для плотности мощности 56 Вт/см² скорость роста медных покрытий (рис. 3.21, кривые 4 и 5) составляет 220 и 205 нм/с при осаждении с аргоном и в режиме самораспыления соответственно.

В разделе 3.5 было показано, что теплофизические свойства материалов тигля значительно влияют на температуру мишени. При использовании молибдена она выше, чем при работе с тиглем из графита, так как при воздействии потока плазмы на мишень часть энергии уходит за счёт теплового излучения. Значит, испарение из молибденового тигля происходит значительно интенсивнее.

Следовательно, применение тигля из молибдена позволяет увеличить скорость осаждения медных покрытий в 6 раз по сравнению с результатами, полученными при работе с графитом, и в 20 раз при работе МРС с твёрдой мишенью для плотности мощности разряда 30-60 Вт/см².

1. Результаты, приведённые в данной главе, подтверждают, что суммарный поток атомов с поверхности жидкофазной мишени состоит из двух компонент, возникающих за счёт испарения и распыления. С увеличением плотности мощности разряда, доля испарительной составляющей нелинейно возрастает и становится доминирующей: при плотности мощности $\sim 25 \text{ Вт/см}^2$ при использовании молибденового тигля и $\sim 130 \text{ Вт/см}^2$ для тигля, изготовленного из графита.

2. Скорости осаждения металлических покрытий при использовании МРС с жидкофазной мишенью достигают сотен нанометров в секунду, что на 1-2 порядка больше, чем для магнетрона с твердотельной мишенью.

3. При интенсивном испарении с поверхности мишени в разрядном промежутке наблюдается резкое увеличение количества атомов и ионов меди, что свидетельствует о возможности работы МРС с жидкофазной мишенью на собственных парах, т.е. в режиме самораспыления при пониженном давлении (0,01 Па).

4. Степень черноты материала тигля оказывает существенное влияние на создание эмиссионного потока атомов с поверхности мишени в режимах с интенсивным испарением и на скорость осаждения покрытий. Использование тигля с низкой степенью черноты позволяет примерно на порядок увеличить скорость осаждения покрытий при одном и том же значении плотности мощности разряда.

Глава 4. Исследование свойств медных покрытий

Параметры МРС влияют на свойства потока частиц, направленных к подложке (распылённых атомов с нетепловыми энергиями, испарённых атомов, ионов и др.). От этого будут зависеть такие характеристики плёнок, как микроструктура, кристаллографическая ориентация, стехиометрия, плотность и т.д. Поэтому цель данной главы – показать связь параметров осаждения с макроскопическими свойствами получаемых покрытий.

Для этого был выполнен ряд экспериментов, в частности, изучена микроструктура и состав медных покрытий, их адгезия к подложке, морфология поверхности, электропроводность и т.д.

Эксперименты по получению образцов меди выполнялись следующим образом: вакуумный объем откачивался до остаточного давления не более $7 \cdot 10^{-3}$ Па, затем производился напуск аргона до давления 0,04 Па и осуществлялась ионная очистка подложек при следующих параметрах: ток – 38 мА, напряжение – 2800 В, продолжительность – 20 минут.

Далее в вакуумную камеру напускался аргон до давления 0,18 Па и зажигался магнетронный разряд. После выхода МРС в рабочий режим (мишень расплавилась, стабилизировались электрические параметры) производилось осаждение медных покрытий толщиной ~ 6 мкм. Параметры экспериментов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Режимы осаждения металлических покрытий с помощью МРС с жидкофазной мишенью и стандартного магнетрона.

Материал мишени	Материал тигля	Давление, Па	Мощность, Вт	Плотность мощности, Вт/см ²
МРС с жидкофазной мишенью				
Медь	Молибден	0,18	2000-3500	30-56
		0,01	2000-3500	30-56
	Графит	0,18	2000-3500	30-56
		0,01	3000-3500	45-56
МРС с твёрдой мишенью				
Медь		0,18	2000-3500	30-56

Эксперименты выполнялись при использовании разных тиглей (молибден, графит), для различной мощности разряда, в зависимости от наличия и состава рабочего газа (аргон, пары металла, т.е. самораспыления).

4.1. Результаты измерения адгезии

Важной характеристикой практически любых покрытий является их адгезия к подложке. Результаты её измерений (методика, представлена в разделе 2.5.) показаны на рис. 4.1.

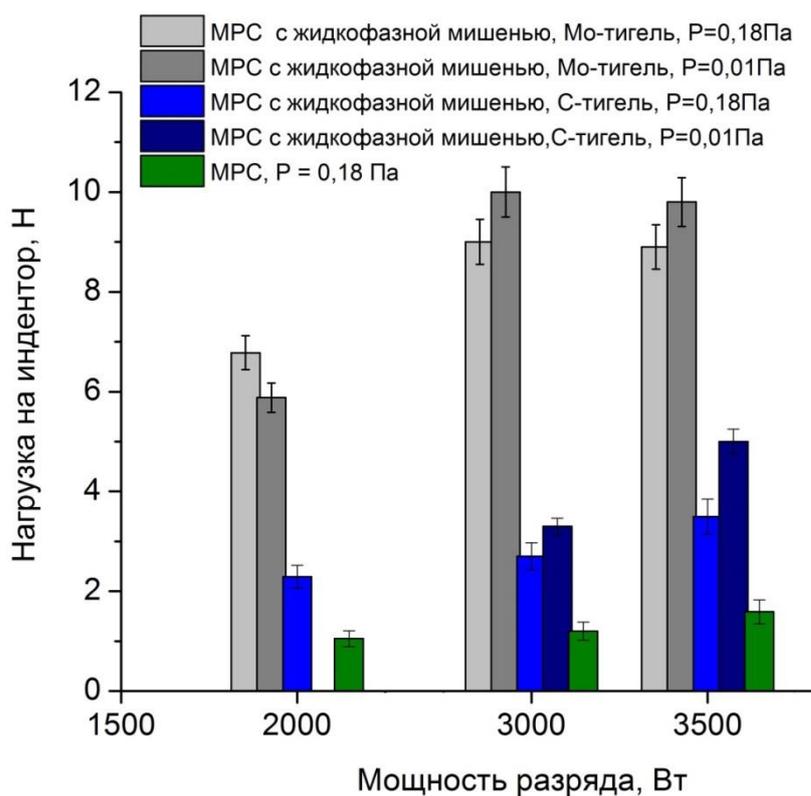


Рисунок 4.1. Адгезия медных покрытий относительно стеклянной подложки, полученных при разных режимах работы МРС с жидкофазной мишенью, в зависимости от мощности разряда.

Образцы покрытий, полученные при использовании молибденового тигля, обладают хорошей адгезией: даже при нагрузке на индентор 10 Н

(максимальное значение для данного прибора) отслоения плёнок от подложки не происходит. Имеет место только пластическая деформация покрытий. Это наблюдается вне зависимости от режимов работы МРС с жидкофазной мишенью (мощность разряда, наличие или отсутствие аргона).

Медные плёнки, осаждённые из графитового тигля, начинают отслаиваться от подложки при меньших нагрузках на индентор. Покрытия, полученные в режиме самораспыления, имеют лучшую адгезию к подложке. Наличие аргона в рабочей камере ухудшает данную характеристику. Сравнение производилось для мощности разряда 3 и 3,5 кВт, так как при меньшей мощности переход в режим самораспыления при работе с графитовым тиглем не происходит.

Образцы медных покрытий, полученные с помощью стандартной МРС, обладают самой слабой адгезией.

Разницу в значении адгезии можно объяснить следующим образом. При работе МРС с молибденовым тиглем происходит значительный нагрев меди (а значит и нагрев подложки) и её интенсивное испарение. В случае графитового тигля тепловой поток от мишени и скорость её эрозии значительно меньше.

Для стандартного магнетрона тепловое излучение со стороны мишени на подложку практически отсутствует. При этом скорость осаждения тоже невелика. Но в случае МРС с жидкофазной мишенью температура подложки и покрытия весьма значительна [96]. Это видимо стимулирует интенсивный диффузионный перенос атомов и адгезия улучшается.

4.2. Шероховатость поверхности

Шероховатость является важнейшим параметром покрытий и в значительной степени определяет их эксплуатационные свойства. Её

измерение выполнялось по методике, изложенной в разделе 2.7. Исходная шероховатость подложек, изготовленных из стекла, составляла 14 нм. Результаты исследования представлены на рис. 4.2.

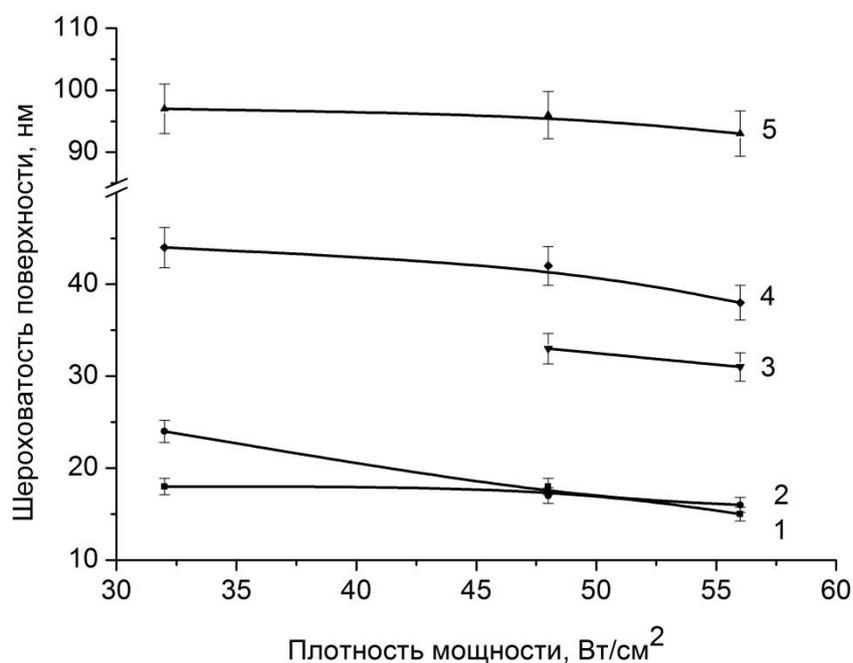


Рисунок 4.2. Зависимость шероховатости поверхности медных покрытий от плотности мощности на мишени: 1 – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля при работе с Ar ($P = 0,18$ Па); 2 – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля в режиме самораспыления ($P = 0,01$ Па); 3 – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля в режиме самораспыления ($P = 0,01$ Па); 4 – МРС с твёрдой мишенью ($P = 0,18$ Па), 5 – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля при работе с Ar ($P = 0,18$ Па).

Из них видно, что все покрытия увеличивают шероховатость исходной поверхности (R_a подложки составляет 14 нм).

Однако осаждение из молибденового тигля позволяет получать покрытия с меньшей шероховатостью (рис. 4.2, кривые 1 и 2), при этом режим работы МРС с жидкофазной мишенью не оказывает заметного влияния на этот параметр.

При использовании графитового тигля она увеличивается. В режиме работы с аргоном (рис. 4.2, кривая 5) возрастает в 3 раза по сравнению со случаем самораспыления (рис. 4.2, кривая 3).

Шероховатость образцов, полученных при осаждении из твёрдой мишени, примерно в 2 раза превышает данную характеристику для плёнок, осаждённых из жидкофазной мишени с молибденовым тиглем при любом режиме (38-44 нм – 15-24 нм). Незначительное увеличение её наблюдается и по сравнению с покрытиями, полученными из графитового тигля в режиме самораспыления (38-44 нм – 31-33 нм). Однако при осаждении из твёрдой фазы получают более гладкие покрытия, чем из графитового тигля в режиме работы с аргоном (38-44 нм – 93-97 нм).

Вероятно, здесь большую роль играет тепловое излучение со стороны мишени. Применение тигля с низкой степенью черноты (M_0) позволяет разогреть мишень до большей температуры (рис. 3.13), следовательно, поток тепла, поступающий на подложку, будет выше, чем из графитового тигля. На подложке будет происходить поверхностная диффузия атомов, что позволит им образовать плёнку с более гладким рельефом.

4.3. Элементный состав покрытий

Примеси, попадающие в плёнки при конденсации, могут привести к ухудшению их функциональных свойств (например, уменьшению электропроводности). Источниками примесей могут быть мишень в виде расплава, который взаимодействует с тиглем, собственно тигель или конструкционные элементы, распыляемые ионами.

Для выяснения наличия загрязнения осаждаемых покрытий проводился следующий эксперимент. На подложку из стали марки 12X18H10T осаждались медные плёнки толщиной 6 мкм. Затем с помощью высокочастотной газоразрядной оптической спектрометрии (спектрометр тлеющего разряда GD-Profilер 2) определялся состав полученных плёнок.

Эта сталь была выбрана, так как по ней был откалиброван спектрометр. В этом случае можно преобразовать качественный профиль в

количественный, т.е. построить пространственное распределение концентрации примесей.

Исследование состава медных покрытий проводилось по методике, описанной в разделе 2.8. Результаты представлены на рис. 4.3.

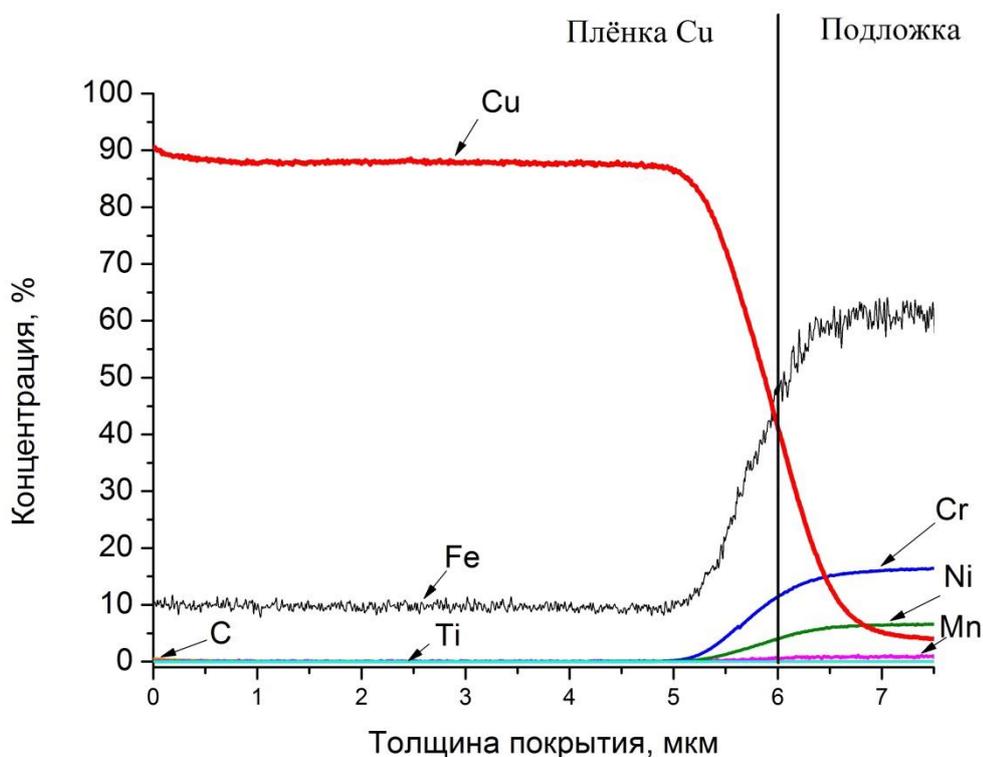


Рисунок 4.3. Зависимость концентрации примесей от толщины медных покрытий, полученных при использовании МРС с жидкофазной мишенью в молибденовом тигле при мощности 3 кВт и давлении 0,18 Па.

Из них видно, что в покрытиях практически нет примесей. После распыления медной плѐнки толщиной 6 мкм появляются элементы, содержащиеся в подложке в концентрации, характерной для стали данной марки. Такое распределение элементов в медных плѐнках наблюдается для образцов, полученных как из молибденового тигля, так и при работе с тиглем из графита.

Дополнительно, с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС-приставка для сканирующего электронного микроскопа), проводился элементный анализ медных покрытий на подложке из кремния, полученных с

помощью МРС с жидкофазной мишенью и разными тиглями, а также с МРС с твёрдой мишенью (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Элементный состав медных покрытий.

Метод получения покрытий	Содержание элементов, %		
	Медь	Углерод	Кислород
МРС с твёрдой мишенью	96,58	2,22	1,2
МРС с жидкофазной мишенью и Мо тиглем	97,1	1,78	1,12
МРС с жидкофазной мишенью и тиглем из графита	97,4	1,77	0,83

Данный метод также подтверждает отсутствие загрязнения. Из этих результатов следует, что присутствие тиглей никак не отразилось на составе медных покрытий.

4.4. Микроструктура и морфология поверхности покрытий

В настоящее время зависимость свойств покрытий от параметров их получения довольно подробно изучена для обычного распыления из твёрдой фазы и термического испарения [97]. Например, описано влияние параметров осаждения на морфологию и микроструктуру плёнки посредством диаграммы, известной как "структурная зонная модель" (SZMs) [98-100]. В ней представлены микроструктура и морфология поверхности как функции от давления и температурыложки.

Мы исследовали микроструктуру и морфологию поверхности медных покрытий, полученных при разных режимах работы МРС.

На рис. 4.4 представлены результаты, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии.

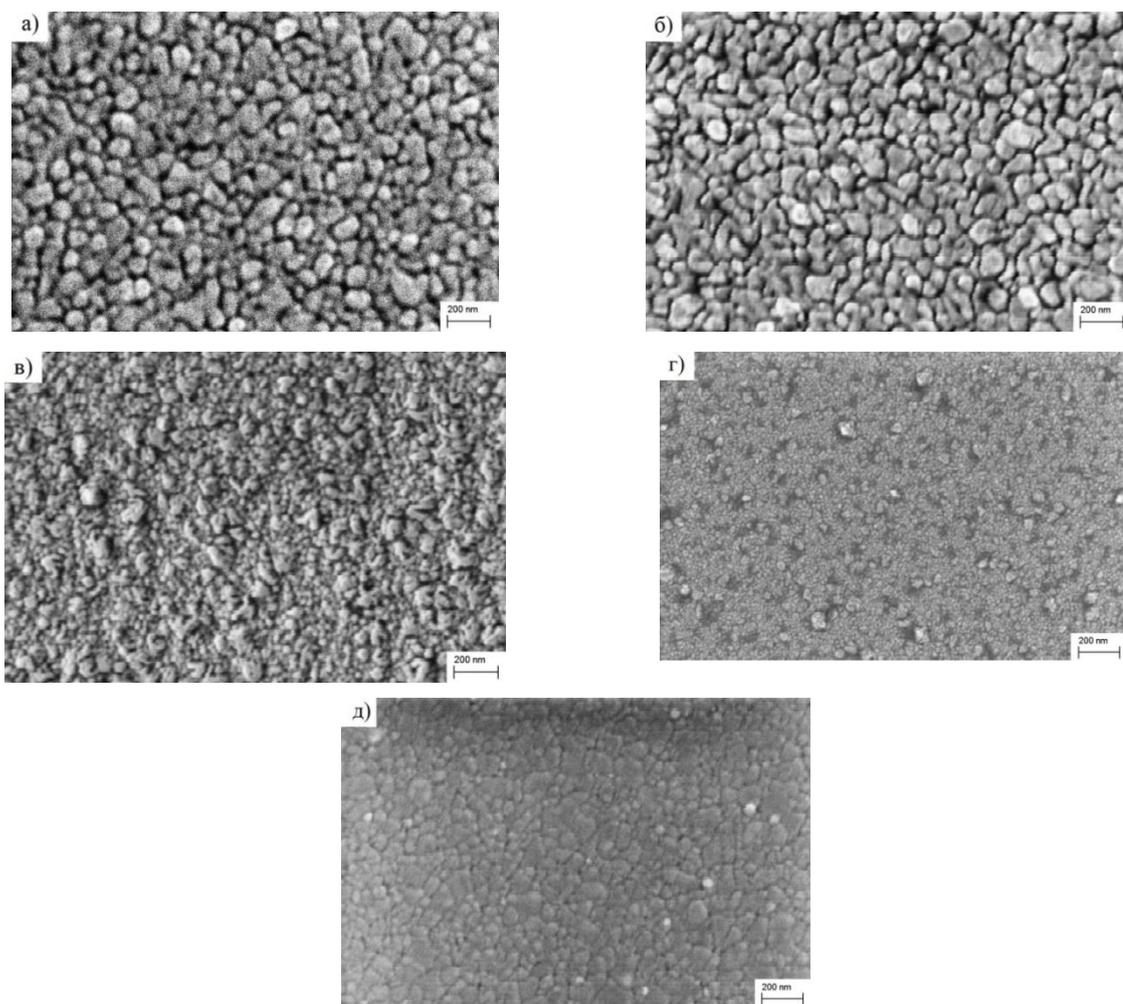


Рисунок 4.4. Морфология поверхности медных плёнок, полученных при использовании: а) – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля при работе с Ag ($P = 0,18$ Па); б) – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля в режиме самораспыления ($P = 0,01$ Па); в) – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля при работе с Ag ($P = 0,18$ Па); г) – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля в режиме самораспыления ($P = 0,01$ Па), д) – МРС с твёрдой мишенью ($P = 0,18$ Па). Мощность разряда 3 кВт.

Они хорошо согласуются с результатами исследований шероховатости поверхности. Наиболее гладкими ($R_a=18$ нм) получились медные покрытия, осаждённые с помощью МРС с жидкофазной мишенью из молибденового тигля (рис. 4.4, а-б): поверхность ровная, упорядоченная.

При работе с графитовым тиглем (рис. 4.4, в-г) на поверхности плёнок наблюдаются крупные включения и происходит увеличение шероховатости ($R_a=96$ нм). Несмотря на то, что медные покрытия, полученные с помощью МРС с твёрдой мишенью (рис. 4.4, д), обладают меньшей шероховатостью ($R_a=42$ нм), чем образцы, осаждённые из графитового тигля, на их

поверхности наблюдаются неровности, что тоже приводит к ухудшению эксплуатационных свойств.

На рис. 4.5 представлены результаты исследования структуры медных покрытий.

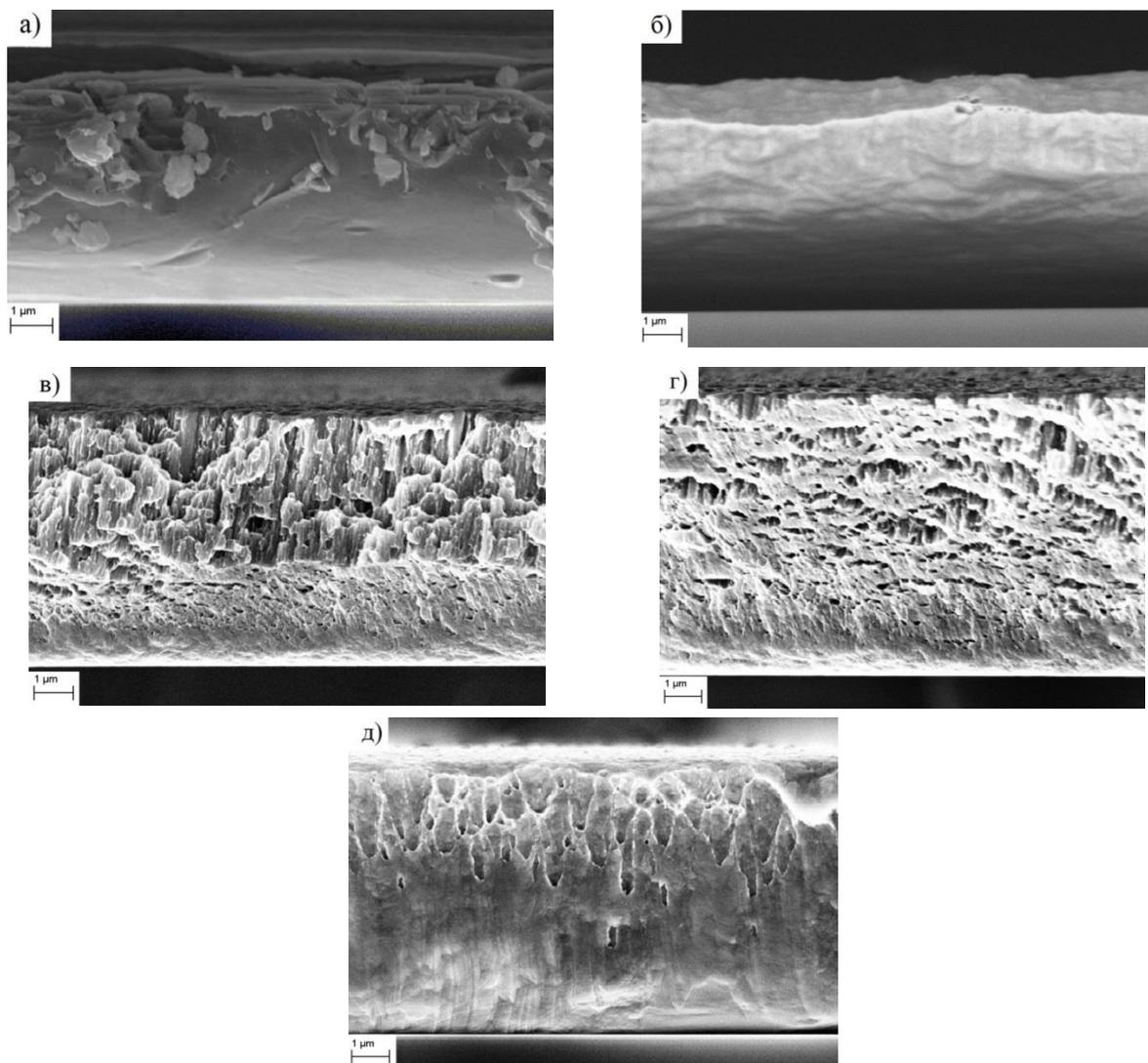


Рисунок 4.5. Структура медных плёнок, полученных при использовании: а) – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля при работе с Ar ($P = 0,18$ Па); б) – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля в режиме самораспыления ($P = 0,01$ Па); в) – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля при работе с Ar ($P = 0,18$ Па); г) – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля в режиме самораспыления ($P = 0,01$ Па), д) – МРС с твёрдой мишенью ($P = 0,18$ Па). Мощность разряда 3 кВт.

Здесь можно наблюдать заметное отличие структуры медных покрытий, полученных с помощью МРС с жидкофазной мишенью и стандартного магнетрона.

Плѐнки, полученные при осаждении из твердотельной мишени магнетрона (рис. 4.5, д), имеют столбчатую структуру, которая становится пористой в слое толщиной 3,5-4 мкм. В случае работы с жидкофазной мишенью, помещѐнной в графитовый тигель (рис. 4.5, в-г), осаждаются покрытия, пористые по всей толщине. Возможно, пористые покрытия были сформированы из-за незначительной температуры подложки и отсутствия дополнительного воздействия на неё (например, подачи отрицательного смещения). Что наблюдается в обоих этих случаях.

Покрyтия, в случае использования молибденового тигля (рис. 4.5, а-б), имеют более плотную упорядоченную структуру по сравнению с осаждением из графитового тигля и работой с твёрдой мишенью. Вероятно, совокупность высокой скорости осаждения и потока тепла, поступающего на подложку во время роста покрытия, привела к формированию более регулярной структуры.

4.5. Результаты рентгенографического исследования плѐнок меди

Рентгеновская дифрактометрия позволяет узнать присутствующие фазы, размер кристаллитов, деформацию решѐтки, кристаллографическая текстура (ориентация кристаллов) и дефекты.

В нашей работе мы исследовали плѐнки меди толщиной 6 мкм, полученные с помощью МРС с жидкофазной и твердотельной мишенями, и осаждѐнные на стеклянные подложки.

Данные о параметрах решѐтки и микронапряжениях, полученные при выполнении рентгеноструктурного анализа, представлены ниже.

Таблица 4.3 – Данные рентгеноструктурного анализа медных покрытий.

Метод получения покрытий	Мощность разряда, Вт	P, Па	Обнаруженные фазы	Параметры решетки, Å	Микронапряжения
МРС с жидкофазной	2000	0,18	Cu	a = 3,6118	$9,4 \cdot 10^{-4}$

мишенью и тиглем из графита			44% по (111)		
	3000		Cu 49% по (111)	a = 3,6157	$58 \cdot 10^{-4}$
	3500		Cu 46% по (111)	a = 3,5959	$15 \cdot 10^{-4}$
	3000	0,01	Cu 48% по (111)	a = 3,5968	$54 \cdot 10^{-4}$
	3500		Cu 44% по (111)	a = 3,5861	$14 \cdot 10^{-4}$
МРС с жидкофазной мишенью и Мо тиглем	2000	0,18	Cu 46% по (111)	a = 3,6089	$8,7 \cdot 10^{-4}$
	3000		Cu 45% по (111)	a = 3,5985	$1 \cdot 10^{-4}$
	3500		Cu 43% по (111)	a = 3,5978	$12 \cdot 10^{-4}$
	2000	0,01	Cu 47% по (111)	a = 3,5744	$12 \cdot 10^{-4}$
	3000		Cu 44% по (111)	a = 3,5954	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	3500		Cu 43% по (111)	a = 3,6008	$1 \cdot 10^{-4}$
МРС с твёрдой мишенью	2000	0,18	Cu 50% по (111)	a = 3,5821	$8,6 \cdot 10^{-4}$
	3000		Cu 48% по (111)	a = 3,5914	$31 \cdot 10^{-4}$
	3500		Cu 47% по (111)	a = 3,5945	$43 \cdot 10^{-4}$

Все покрытия имеют кристаллическую структуру, параметры решётки близки к значению объёмной меди ($a = 3,615 \text{ \AA}$).

Во всех образцах наблюдается смешанные кристаллические ориентации (111), (200), (220) и (311) с преимущественной ориентацией роста кристаллов в направлении (111) вдоль нормали к поверхности.

Наименьшими микронапряжениями (обусловленными наличием дефектов решётки [101]) обладают плёнки, полученные с помощью МРС с жидкофазной мишенью и молибденовым тиглем.

Рентгеноструктурный метод исследования также использовался для оценки размеров структурных элементов. Он основан на том, что ширина дифракционной линии зависит от среднего размера области когерентного рассеяния (размера кристаллитов). Результаты представлены на рис. 4.6.

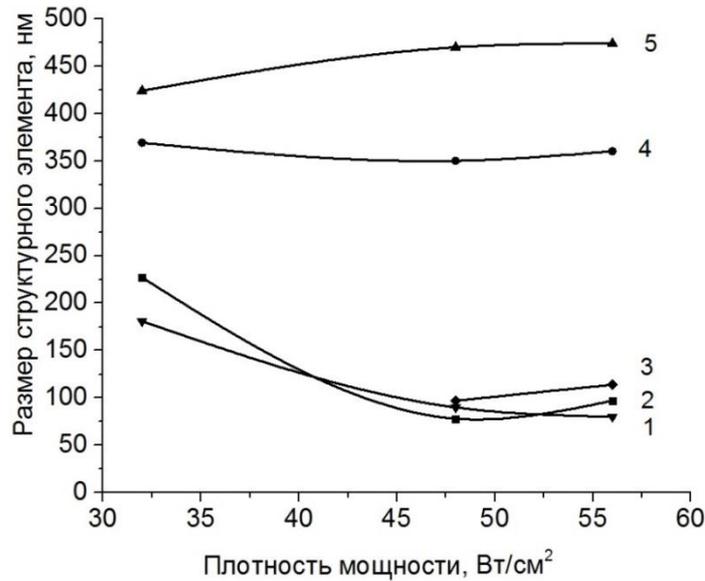


Рисунок 4.6. Зависимость размера структурных элементов медных плёнок, полученных при использовании: 1) – МРС с твёрдой мишенью ($P = 0,18$ Па); 2) – МРС с жидкофазной мишенью в графитовом тигле при работе с Ar ($P = 0,18$ Па); 3) – МРС с жидкофазной мишенью в графитовом тигле в режиме самораспыления ($P = 0,01$ Па), 4) – МРС с жидкофазной мишенью в молибденовом тигле при работе с Ar ($P = 0,18$ Па); 5) – МРС с жидкофазной мишенью в молибденовом тигле в режиме самораспыления ($P = 0,01$ Па).

Наибольшим размером кристаллитов обладают покрытия, полученные с использованием жидкофазной мишени в молибденовом тигле (рис. 4.6, кривые 4-5). Их значения в 3-4 раза больше, чем в случае распыления твердотельной охлаждаемой мишени (кривая 1) и при осаждении из расплавленной мишени в графитовом тигле (рис. 4.6, кривые 2-3). В работах [102-104] показано, что размер зерна увеличивается с увеличением температуры подложки, что подтверждается нашими данными о покрытиях, осаждённых при распылении жидкофазной мишени в молибденовом тигле.

4.6. Электропроводность медных покрытий

В качестве материалов электропроводящих контактов тонкоплёночных элементов микросхем используют в основном чистые металлы с высокой проводимостью – золото, медь, серебро, алюминий [105].

В современной кремниевой микроэлектронике главным материалом межэлементной металлизации является медь.

Медные покрытия должны обладать высокой электропроводностью. Поэтому одним из важных функциональных свойств, определяющих их качество, является удельное сопротивление.

Мы провели измерение удельного сопротивления медных покрытий (толщина 6 мкм), полученных при разных режимах осаждения. Методика его измерения описана в разделе 2.6. Результаты представлены на рис. 4.7.

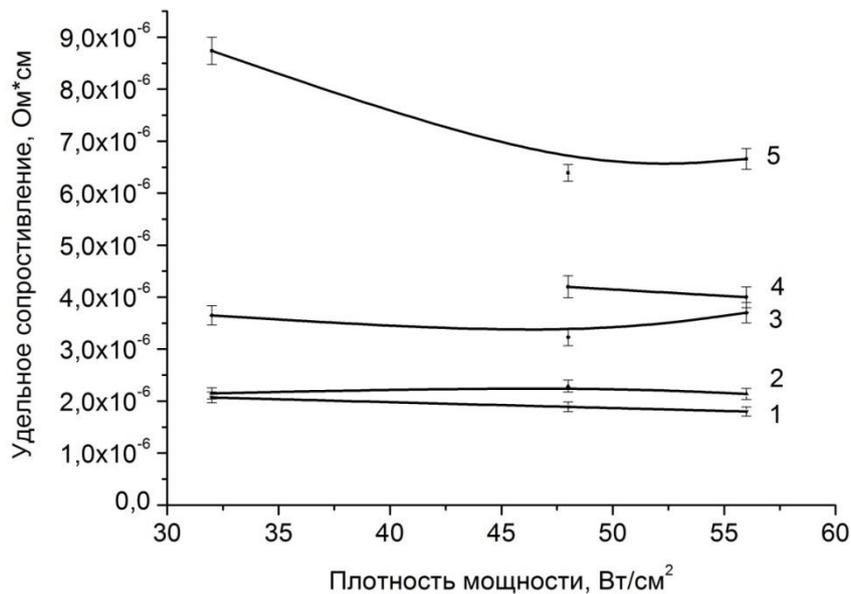


Рисунок 4.7. Зависимость удельного сопротивления медных покрытий от плотности мощности: 1 – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля в режиме самораспыления ($P = 0,01$ Па), 2 – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля при работе с Ar ($P = 0,18$ Па); 3 – МРС с твёрдой мишенью ($P = 0,18$ Па); 4 – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля в режиме самораспыления ($P = 0,01$ Па); 5 – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля при работе с Ar ($P = 0,18$ Па).

Как видно на рис. 4.7, режим осаждения плёнок оказывает заметное влияние на значение удельного сопротивления (ρ). Однако для всех полученных покрытий оно выше, чем объёмное удельное сопротивление чистой меди – $1,72 \cdot 10^{-6}$ Ом·см [74].

Минимальной электропроводностью обладают покрытия, полученные из графитового тигля. При этом наблюдается уменьшение удельного сопротивления в 1,5 раза при изменении рабочего давления с 0,18 до 0,01 Па и переходе в режим самораспыления (рис. 4.7, кривые 5 и 4).

В случае использования молибденового тигля покрытия имеют максимальную электропроводность (рис. 4.7, кривые 1 и 2), причём отсутствие аргона в процессе осаждения также приводит к уменьшению удельного сопротивления с $2,4 \cdot 10^{-6}$ до $1,8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см.

Следует отметить, что увеличение скорости осаждения при работе с жидкофазным магнетроном приводит к уменьшению удельного сопротивления. Так для молибденового тигля она составляет 220 нм/с при этом $\rho = 1,8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, а при использовании тигля из графита – 40 нм/с ($\rho = 4 \cdot 10^{-6}$ Ом·см).

Однако образцы, полученные при распылении охлаждаемой мишени (рис. 4.7, кривая 3, скорость роста покрытия 8 нм/с), обладают меньшим сопротивлением по сравнению с осаждаемыми из жидкофазной мишени в графитовом тигле (кривая 5, соответственно 40 нм/с). При этом скорости роста покрытий отличаются в несколько раз. Это обстоятельство может быть связано со структурой полученных покрытий. Из результатов сканирующей электронной микроскопии (рис. 4.5) видно, что плёнки меди, полученные из жидкофазной мишени в графитовом тигле, обладают пористой и дефектной структурой по всей толщине. Высокая плотность структурных дефектов может привести к уменьшению электропроводности.

По-видимому, значительную роль в различиях сопротивления плёнок играет и температура подложки. Применение молибденового тигля разогревает её до большей температуры [106], так как тепловое излучение со стороны мишени и плотность потока осаждаемых частиц выше, чем при использовании графитового тигля или твердотельной мишени. В таких условиях осаждения покрытия имеют большие размеры структурных элементов (кристаллитов), что подтверждается результатами

рентгеноструктурного анализа (рис. 4.6). Известно, что поликристаллическая плёнка содержит большое количество кристаллитов, разделённых межкристаллической фазой. Дефекты в покрытиях обычно появляются на этих границах и действуют как ловушки для электронов, уменьшая проводимость плёнок [107,108]. Поэтому наименьшим удельным сопротивлением обладают медные покрытия, имеющие наибольшие размеры кристаллитов.

Таким образом, наилучшими характеристиками с точки зрения электропроводности обладают медные покрытия, полученные при помощи МРС с жидкофазной мишенью и молибденовым тиглем в режиме самораспыления.

Выводы к главе 4 приведены ниже.

1. Материал тигля, имеющий низкий коэффициент излучения, позволяет получать медные покрытия с наименьшей шероховатостью и большей адгезией.

2. Нанесение плёнок с высокой скоростью осаждения и при наличии потока тепла, поступающего на подложку во время роста покрытия, приводит к образованию плотной упорядоченной структуры с крупными кристаллитами (350-450 нм).

3. Медные покрытия, полученные путём осаждения с помощью МРС с жидкофазной мишенью в режиме самораспыления, обладают относительно низким удельным сопротивлением ($1,8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см), близким к массивным образцам меди.

Основные выводы

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы.

1. Магнетронная распылительная система с жидкофазной мишенью позволяет существенно повысить производительность процесса осаждения качественных металлических покрытий (на 1-2 порядка относительно стандартного магнетрона).

2. Такие устройства способны работать при пониженном давлении (0,01 Па) в режиме самораспыления, что на порядок меньше по сравнению с обычным магнетроном.

3. На примере меди доказано, что использование тигля с низкой степенью черноты позволяет увеличить скорость осаждения покрытия в несколько раз при одном и том же значении плотности мощности разряда. В данной работе максимальное значение скорости составило 220 нм/с.

4. Теплофизические характеристики конструкционных материалов жидкофазного магнетрона оказывают существенное влияние на свойства получаемых плёнок. Плёнки меди, полученные с помощью МРС с жидкофазной мишенью и молибденовым тиглем, имеют меньшую шероховатость поверхности, лучшую адгезию и плотную структуру, чем образцы, напылённые с использованием графитового тигля или с помощью обычного магнетрона с твердотельной мишенью.

5. Медные покрытия, полученные путём скоростного осаждения с помощью МРС с жидкофазной мишенью в режиме самораспыления и максимально большой долей испарившихся атомов (т.е. с использованием металлического тигля), обладают относительно высокой удельной электропроводностью (удельное сопротивление составляет $1,8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см), близкой к массивным образцам меди.

В результате проделанной работы были выявлены некоторые проблемы МРС с жидкофазной мишенью, требующие дальнейших исследований:

- невысокий срок службы металлических тиглей при напылении алюминия. Так как горячий жидкий алюминий образует интерметаллиды практически со всеми металлами (такая же проблема характерна для термического испарения);
- при достаточно высокой плотности мощности, в потоке осаждаемых частиц, видимо, может присутствовать капельная фракция;
- трудности связаны с изготовлением тиглей больших размеров.

Наши результаты подтверждают, что в целом МРС с жидкофазной мишенью имеют большой потенциал промышленного применения как средство высокоскоростного осаждения качественных металлических покрытий.

Благодарности

В заключении автор выражает благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору кафедры экспериментальной физики НИ ТПУ Кривобокову Валерию Павловичу, а также сотрудникам кафедры экспериментальной физики НИ ТПУ, в особенности профессору Блейхер Галине Алексеевне и инженеру Шабунину Артёму Сергеевичу за помощь в проведении экспериментов и расчётов и обсуждении полученных результатов.

Список литературы

1. Шульц-Хардер Ю. Медно-керамические подложки ДВС: новые возможности, перспективы и проблемы создания нового поколения изделий силовой электроники // Компоненты и технологии. – 2005. – №3. – С.72-75;
2. Гюнтер М., Ритгнер М., Нюхтер В., Вольтер К., Новиков А.А. Поведение керамических ДВС-субстратов при повреждении: иллюстрация дефектов, характеристики и факторы влияния // Технологии в электронной промышленности. – 2008. – №7. – С. 56-59;
3. Непочатов Ю.К., Дейс Г., Богаев А.А., Каширин А.И., Шкодкин А.В. Разработка технологии изготовления металлизированных подложек для изделий силовой электроники // Современные технологии. – 2010. – №9. – С.12-15;
4. Smith D. Thin-Film Deposition: Principles and Practice. – Boston: McGraw Hill, 1995. – 616 p.;
5. Справочник по вакуумной технике и технологиям / под ред. Д. Хоффман, Б. Снгла, Дж. Томаса III. – М.: Техносфера, 2011. – 736 с.
6. Chapin J.S. Sputtering process and apparatus: United State Patent № 4.166.018; заявл. 3.01.1974; опубл. 28.08.1979;
7. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио и связь, 1982. – 72 с.;
8. Rosnagel S.M. Deposition and redeposition in magnetrons // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1988. – V.6. – P. 3049-3054;
9. Class W.H. Performance characteristics of a new high rate magnetron sputtering cathode // Thin Solid Films. – 1983. – V. 107. – № 4. – P. 379-385;
10. Krutenat R.C. Vapor deposition by liquid-phase sputtering/ Krutenat R.C., Jesick W.R. // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1970. – V.7. – №1. – P.40-44;

11. Данилин Б.С. Осаждение металлических плёнок путем распыления из жидкой фазы/ Какурин М.В., Минайчев В.Е., Одинокое В.В., Сырчин В.К. // Электронная техника. Сер. Микроэлектроника.- 1978.- В. 2(24). – С. 84-87;
12. Блейхер Г.А. Модель эрозии поверхности жидкофазных мишеней магнетронных распылительных систем/ Блейхер Г.А., Кривобоков В.П., Третьяков Р.С. // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – № 11/2. – С. 148-153;
13. Юрьева А.В. Магнетронное осаждение покрытий с испарением мишени / Юрьева А.В., Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. // Журнал технической физики. –2015. – Т.85 – вып. 12. – С. 56-61;
14. Юрьева А.В. Анализ возможностей магнетронных распылительных систем для высокоскоростного осаждения функциональных покрытий / Блейхер Г.А., Кривобоков В.П., Юрьева А.В. // Известия ВУЗов. Физика. – 2014. - №57. – С. 104-108;
15. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – 263 с.;
16. Туренко Е.А., Яценко О.Б. Особенности магнетронного разряда в парах материала катода // Письма в ЖТФ. – 1989. – Т.15, вып. 13. – С. 55-58
17. Технология тонких плёнок: Справочник. Т.1. / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. М.: Сов. радио, 1977. – 664 с.;
18. Минайчев В.Е. Нанесение тонких плёнок в вакууме. – М: Высшая школа, 1989. – 110 с.;
19. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме / А.И. Костржицкий, В.Ф. Карпов и др. – М.: Машиностроение, 1991.– 176 с.;
20. Smith H. M., Turner A.F. Vacuum deposited thin films using a ruby laser // Applied Optics. – 1965. – V. 4. – P. 147-148;
21. Singh, K.S., Sharma, A.K. Melt ejection from copper target in air in the presence of magnetic field using nanosecond pulsed laser ablation // Journal

- of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films. – 2017. – V.35. – №3, DOI: 10.1116/1.4979663;
22. Gontad F., Lorusso A., Klini A., Broitman E., Perrone A., Fotakis C. Fabrication of Nb/Pb structures through ultrashort pulsed laser deposition // Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films. – 2016. – V. 34. – № 4, DOI: 10.1116/1.4948529;
23. Lorusso A., Gontad F., Caricato A.P., Chiadroni E., Broitman E., Perrone A. Structural and morphological properties of metallic thin films grown by pulsed laser deposition for photocathode application // Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2016. – V. 122. – № 3, DOI: 10.1007/s00339-016-9717-3;
24. Закутаев А.И. Осаждение тонких плёнок из абляционной плазмы, генерируемой на мишени при воздействии мощного ионного пучка: дис. ... канд. физ.- мат. наук. – Томск, 1998.–162 с.;
25. Ремнев Г.Е. Осаждение тонких металлических плёнок при воздействии мощных ионных пучков на металлы / Ремнев Г.Е., Закутаев А.Н., Иванов Ю.Ф., Матвиенко М.В., Потёмкин А.В. // Письма в ЖТФ. – 1996. –Т.22.–№8. – С. 68-72;
26. Yatsui K. Preparation of thin films of dielectric materials using high-density ablation plasma produced by intense pulsed ion beams / Yatsui K., Sonogawa T., Ohtomo K., Jiang W. // Meter.Chem. Phys. –1998. – V.54. – P. 219-223;
27. Yatsui K. Applications of intense pulsed ion beam to materials science / Yatsui K., Kang X. D., Sonogawa T., Matsuoka T., Masugata K., Shimotori Y., Satoh T., Furuuchi S., Ohuchi Y., Takeshita T., Yamamoto H. // Phys. Plasmas. – 1994. – V.1. – №5. – P. 1730-1737;
28. Блейхер Г.А., Кривобоков В.П., Пашенко О.В. Тепломассоперенос в твёрдом теле под действием мощных пучков заряженных частиц. – Новосибирск: Наука, 1999. – 176 с.;

29. Ремнев Г.Е. Модификация материалов с использованием мощных ионных пучков // Известия ТПУ. – 2000. – Т. 303.–№2. – С. 59-70;
30. Бойко В.И. Модификация металлических материалов импульсными мощными ионными пучками частиц / Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. // УФН. – 1999. –Т.169.– №11. – С. 1243-1271;
31. Блейхер Г.А. Сравнительный анализ производительности и энергоэффективности получения металлических покрытий с использованием мощных импульсных ионных пучков и плазмы магнетронного разряда / Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. // Изв. ВУЗов. Физика. – 2012. – Т. 55. – №11/2. – С. 183-188;
32. Диденко А.Н., Лигачёв А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 184 с.;
33. Осаждение из газовой фазы / Под ред. К. Пауэлла. М.: Атомиздат, 1970 – 450 с.;
34. Физика тонких плёнок: сборник статей. Т.3 / Под ред. Г. Хасса, Р.Э. Туна. М.: Мир, 1968 – 330 с.;
35. Brauer G. Magnetron sputtering – Milestones of 30 years / Brauer G., Szyszka B., Vergohl M., Bendorf R.// Vacuum. – 2010. – №84. – P. 1354-1359;
36. Kelly P.J. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications/ Kelly P.J., Arnell R.D. // Vacuum. – 2000. – №56. – P.159-172;
37. Musil J. Recent advances in magnetron sputtering technology // Surface and Coatings Technology. – 1998. – №100-101. – P. 280-286
38. Wu Z. et al. Al-Mg-B thin films prepared by magnetron sputtering // Vacuum. – 2010. – V. 85. – P.541-545;
39. Wu B.H. et al. Plasma characteristics and properties of Cu films prepared by high power pulsed magnetron sputtering // Vacuum. – 2017. – V. 135. – P. 93-100;

40. Boo J.-H., et al. High-rate deposition of copper thin films using newly designed high-power magnetron sputtering source // Surf. Coat. Technol. – 2004. – V. 188-189. – P. 721-727;
41. Духопельников Д.В. Магнетронные распылительные системы: устройство, принцип работы, применение. – М.: изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 54 с.;
42. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн.1. Введение в физику и технику магнетронного распыления.– К.: Аверс, 2008.–277 с.;
43. Соловьев А.А. Устройства со скрещенными электрическими и магнитными полями для нанесения тонкоплёночных покрытий на подложки большой площади: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2007.– 218 с.;
44. Свадковский И.В. Направления развития магнетронных распылительных систем // Доклады БГУИР.–2007.–№2.–С. 112-121.
45. Юрьева А.В. Дуальная магнетронная распылительная система / Юрьева А.В., Кривобоков В.П., Юрьев Ю.Н., Янин С.Н. Патент РФ № 2371514. Опубл. 27.10.2009. Бюлл. № 30;
46. Musil J. Discharge in Dual Magnetron Sputtering System / Musil J., Baroch P. // IEEE Transactions on Plasma Science.–2005. – V.33.–N.2.–P. 338-339;
47. Сиделёв Д.В., Юрьев Ю.Н. Влияние конфигурации магнитного поля дуальной МРС на свойства тонких плёнок диоксида титана // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57.– №. 3/3. – С. 248-252;
48. Sidelyov D. V., Yurjev Y. N. The reactive deposition of TiO_x thin films // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1040. – P. 748-7524
49. Гвоздев В.В. Ионный токоперенос с магнетронных распылительных системах / Гвоздев В.В., Курзанов М.А., Марахтанов А.М. // Физика плазмы.–1999.–Т. 25.– №5.–С.488-492;

50. Марахтанов М.К. Магнетронные системы ионного распыления. – Изд. МГТУ, 1990. – 76 с.;
51. Solovjev A.A, Oskirko V. O., Semenov V. A., Oskomov K. V., Rabotkin S. V. Comparative study of Cu films prepared by DC, high power pulsed and burst magnetron sputtering // Journal of Electronic Materials. – 2016. – V. 45. – №8. – P. 4052-4060;
52. Depla D. Magnetrons, reactive gases and sputtering. – Diederik Depla, 2015. – 302 p.;
53. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкоплёночной технологии. – М.: Техносфера, 2010. – 528 с.;
54. Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. Эрозия поверхности твёрдого тела под действием мощных пучков заряженных частиц – Новосибирск: Наука, 2014. – 248 с.;
55. Тумаркин А.В. Магнетронный разряд с расплавленным катодом / Тумаркин А.В., Ходаченко Г.В., Казиев А.В., Щелканов И.А., Степанова Т.В. // Успехи прикладной физики. – 2013. – Т.1. – №3. – С.276-281;
56. Tumarkin A.V. Deposition of copper coatings in a magnetron with liquid target / Tumarkin A.V., Kaziev A.V., Kolodko D.V., Pisarev A.A., Kharkov M.M., Khodachenko G.V. // Physics of Atomic Nuclei. – 2015. – V. 78. – № 14. – P. 1674-1676;
57. Третьяков Р.С. Эрозия жидкофазной мишени в плазме магнетронного разряда / Третьяков Р.С., Кривобоков В.П., Янин С.Н. // Известия ВУЗов. Физика. – 2007.- Т.50 - № 9. – С. 487-490;
58. Гвоздев В.В. Исследование магнетронных распылительных систем с жидкометаллическим катодом с целью увеличения производительности и снижения энергозатрат процесса катодного распыления: дис. ...канд. техн. наук. – Москва, 1999. –131 с.;
59. Жуков В.В. Исследование процесса перехода магнетронного диода в режим распыления из жидкой фазы/ Жуков В.В., Кривобоков В.П.,

- Янин С.Н. // Proc. 6th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk. – 2002. – P.129-131;
60. Установка для нанесения плазменных модифицирующих покрытий на поверхность твёрдых тел // Инструкция по эксплуатации. – Томск. – 2008. – 13 с.;
61. Оптоволоконный спектрометр AvaSpec [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.avantes.ru/spectrometer/tec/avaspec2048.php> (Дата обращения 15.10.2016);
62. Масс-спектрометры HPQ2 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://blms.ru/hpq_2 (Дата обращения 10.06.2016);
63. Calotest // Technical Features 2011. – Kent. – 2011. – 13 p.;
64. Vickers indentation using CSM's Micro Scratch Tester // Company «Anton Paar»: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.csm-instruments.com/Vickers-indentation-using-CSMs-Micro-Scratch-Tester>;
65. Keithley Instruments official site [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.keithley.com/>;
66. Трёхмерный бесконтактный профилометр (Micro Measure 3D Station) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://portal.main.tpu.ru/departments/centre/cism/prib/measure-3d>;
67. GD-Profiler 2 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.horiba.com/semiconductor/products/processes/photovoltaic-process/material-analysis/details/gd-profiler-2-tm-562/>;
68. Нехин М. Спектрометр тлеющего разряда Profiler-2 – мощный аналитический инструмент послойного анализа материалов / Нехин М., Кузнецов А., Шапон П. // Аналитика. – 2012. – №4. – С. 34-42;
69. Аналитический электронный микроскоп Zeiss Supra 55/55VP [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.rusnanonet.ru/equipment/zeiss_supra55/;
70. Системы энергодисперсионного анализа [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://emicroscope.ru/microscopes/microanaliz/eds/>;

71. The International Centre for Diffraction Data [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.icdd.com/translation/rus/pdf4.htm>;
72. Junaid M. Liquid-target reactive magnetron sputter epitaxy of high quality GaN (0001) nanorods on Si (111) / Junaid M., Chen Y-T., Palisaitis J., Garbrecht M., Hsiao C-L., Persson P.O.A., Hultman L., Birch J. // *Materials science in semiconductor processing*. – 2015. – V. 39. – P. 702-710;
73. Junaid M. Electronic-grade GaN (0001) / Al₂O₃ (0001) grow by reactive DC-magnetron sputter epitaxy using a liquid Ga target / Junaid M., Hsiao C-L., Palisaitis J., Persson P.O.A., Hultman L., Birch J., Jensen J. // *Applied Physics Letter*. – 2011. – V. 98. – № 14; DOI: 10.1063/1.3576912;
74. Физические величины: справочник / под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.;
75. ТУ 1915-109-081-2004. Графит мелкий зернистый плотный. Заготовки и изделия, 2004. – 64 с.;
76. Ишуткин С.В. Разработка технологии и создание монолитного GaAs СВЧ маломощного усилителя с металлизацией на основе плёнок Al и Cu: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2016.– 207 с.;
77. Yuryeva A.V. High Voltage MIS-gated GaN Transistors / Erofeev E.V., Fedin I.V., Fedina V.V, Stepanenko M.V, Yuryeva A.V. // *Semiconductors*, 2017. – V. 51. – №9. – P. 1229-1232;
78. Юрьева А.В. Тепловые и эрозионные процессы при работе магнетронных распылительных систем с неохлаждаемыми мишенями/ Юрьева А.В., Блейхер Г.А., Третьяков Р.С., Кривобоков В.П. // *Известия ВУЗов. Физика*. – 2009. – Т.52. – № 11/2. – С. 180-185;
79. Юрьева А.В. Баланс энергии на катодном узле магнетронной распылительной системы с жидкофазной мишенью/ Юрьева А.В., Блейхер Г.А., Степанова О.М., Юрьев Ю.Н. // *Известия ВУЗов. Физика*. – 2014. – Т.57. – № 3/3. – С. 283-287;

80. Янин С.Н. Свойства магнетронного разряда на постоянном токе. Ч.1. Механизм распыления мишени / Янин С.Н., Жуков В.В., Кривобоков В.П., Пацевич В.В. // Изв. ТПУ. – 2005. – Т.308. – №6. – С. 69-74;
81. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986.–231 с.;
82. Zhukov V. K. Sputtering of the magnetron diode target in the presence of an external ion / Zhukov V. K., Krivobokov V. P., Yanin S. N. // Technical Physics. – 2006. – V. 51, №4. – P. 453-458;
83. Плешивцев Н.В., Бажин А.И. Физика воздействия ионных пучков на материалы. – М.: Вузовская книга. – 1998. – 392;
84. Юрьева А.В. Тепловые процессы и эмиссия атомов с поверхности жидкофазной мишени магнетронной распылительной системы / Блейхер Г.А., Кривобоков В.П., Юрьева А.В. // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Т.58. – № 4. – С. 3-8;
85. Распыление твёрдых тел ионной бомбардировкой. Вып. 1: Физическое распыление одноэлементных твёрдых тел / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1984. – 336 с.;
86. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. – М.: Наука, 1970. – 272 с.;
87. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. – М.: ООО «ИД «Бастет», 2010. – 344 с.;
88. Yuryeva A. V. Thermal processes and emission of atoms from the liquid phase target surface of a magnetron sputtering system/ Yuryeva A. V., Bleykher G. A., Krivobokov V. P. // Russian Physics Journal: Scientific Journal. – 2015. –V. 58, iss. 4. – P. 431-437;
89. Парфенов О.Д. Технология микросхем. – М.: Высшая школа, 1986. – 320 с.;
90. Yuryeva A.V. Magnetron deposition of coatings with evaporation of the target / Bleykher G. A., Krivobokov V. P., Yuryeva A.V. // Technical Physics. – 2015. – V. 60. – № 12. – P. 1790-1795;

91. Инфракрасные термометры (пирометры) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://timol.ru/km2termix.html>;
92. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник / Зиновьев В.Е. – М.: Metallurgy, 1989. – 384 с.;
93. Yuryeva A. V. Effect of material of the crucible on operation of magnetron sputtering system with liquid-phase target / Yuryeva A. V., Shabunin A. S., Korzhenko D. V., Korneva O. S., Nikolaev M. V. // Vacuum. – 2017. – V. 141. – P. 135-138;
94. Таблицы спектральных линий: справочник / А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный. – М.: Наука, 1977. – 800 с.;
95. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3);, [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://physics.nist.gov/asd> (Дата обращения 16.09.2016);
96. Yuryeva A.V. Features of copper coatings growth at high-rate deposition using magnetron sputtering systems with a liquid metal target / Bleykher G.A., Borduleva A.O., Yuryeva A.V., Krivobokov V.P., Lančok J., Bulíř J., Drahoukoupil J., Klimša L., Kopeček J., Fekete L., Čtvrtlík R., Tomaštik J. // Surface & Coatings Technology – 2017. – V. 324. – P. 111-120;
97. Кукушкин С.А. Процессы конденсации тонких плёнок / Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Успехи физических наук – 1998. – Т.168. – №10. – С.1083-1116;
98. Movchan B. A. Study of the Structure and Properties of Dioxide thin / Movchan B. A., Demchishin A. V. // Fiz. Met. Metalloved. -1969. - Vol. 28. – P. 83-90.;
99. Messier, R. Revised structure zone model for thin film physical structure / Messier, R., Giri, A.P., Roy, R.A. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1984. - Vol. 2, No. 2. – P. 500-503.;
100. Thornton, J. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coating // J. Vac. Sci. Technol. – 1974. - Vol. 11. – P. 666-670;

101. Ягодкин Ю.Д., Добаткин С.В. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т.73. – №1. – С. 38-49;
102. Grovenor C. R. M., Hentzell H. T. G., Smith D. A. The development of grain structure during growth of metallic films // Acta metallurgica. – 1984. – Vol. 32. – № 5. – P. 773-781.;
103. Barna P.B., Adamik M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models // Thin Solid Films. – 1998. – V. 317. – № 1-2. – P.27-33;
104. Metallic films for electronic, optical and magnetic applications: Structure, processing and properties / Edited by: K. Barmak and K. Coffey. – Woodhead Publishing Limited, 2014. – 634 p.;
105. Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких плёнок. – М.: Техносфера, 2007. – 176 с.;
106. Yurjeva A.V. Energy and substance transfer in magnetron sputtering systems with liquid-phase target / Yurjeva A.V., Bleykher G.A., Krivobokov V.P., Sadykova I. // Vacuum. – 2016. – №124. – P.11-17;
107. Антонец И.В. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких плёнок различных металлов / Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Голубев Е.А. // Журнал технической физики. – 2004. – Т.74. – вып. 3. – С. 24-27;
108. Chopra K.L. Thin Film Phenomena. – Huntington: Krieger, 1979. – 844 p.