На правах рукописи

Юрьева Алёна Викторовна

Осаждение металлических покрытий с помощью магнетрона с жидкофазной мишенью

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Томск – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ
Кривобоков Валерий Павлович

Официальные оппоненты: **Волков Николай Викторович**
доктор физико-математических наук, доцент
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (г. Москва), доцент кафедры физических проблем материаловедения

Работкин Сергей Викторович
кандидат технических наук,
Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск), научный сотрудник лаборатории прикладной электроники

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт физики прочности и материаловедения** Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск

Защита диссертации состоится «27» декабря 2017 года в 10 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ) по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30

С диссертацией можно ознакомиться в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте диссертационного совета Д 212.269.02: http://portal.tpu.ru/council/909/worklist

Автореферат разослан: «___» _____ 2017 г.

Учёный секретарь диссертационного совета Д 212.269.02
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник Коровкин М. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Постоянно возрастающие потребности в покрытиях различного назначения 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.

Среди множеств методов нанесения покрытий особое место занимают вакуумные ионно-плазменные технологии. 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. 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. 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. 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 классических магнетронных распылительных систем (МРС) можно отнести относительно невысокую скорость осаждения покрытий – несколько нанометров в секунду. Лимитирующим фактором здесь являются распылительные процессы на поверхности мишени, сечение которых ограничено.

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 в вакууме приводят к значительному росту скорости осаждения покрытий, но их инициация создаёт большие технические трудности при практическом воплощении этой технологии.

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 как из распылённых, так и из испарённых частиц.

Соотношение вкладов распылительной и испарительной компонент в осаждаемый поток зависит от температуры мишени, которая определяется мощностью потока энергии из плазмы, давлением насыщенных паров вещества мишени и свойствами тигля. Такая схема МРС позволяет повысить скорость осаждения покрытий в 10-100 раз. 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 [1,2]. 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 ~ 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведен обзор литературы по теме работы. Приведены основные сведения о современном состоянии исследований в области осаждения плёнок с помощью термического испарения и плазмы магнетронного разряда. На базе анализа этой информации определены пути дальнейших теоретических и практических изысканий.

Во второй главе кратко описано экспериментальное и аналитическое оборудование, а также методики изучения свойств покрытий, использованные в данной работе.

Третья глава посвящена изучению процессов эрозии поверхности жидкофазной мишени магнетрона и исследованию параметров таких МРС в зависимости от их режимов работы и конструкционных материалов.

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:

$$\sum_i^n W_i = \sum_i^m Q_i, \quad (1)$$

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

Во время работы МРС её мишень находится под действием плазмы газового разряда. Исследование баланса энергии 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); излучение

плазмы; энергия, передаваемая нейтральными атомами из плазмы; энергия электронов (электронная составляющая тока разряда).

При рассмотрении значений мощности источников энергии для свинцовой мишени в графитовом тигле при работе МРС, замечено значительное превышение мощности ионного тока над остальными источниками. Для мишеней и тиглей из других материалов соотношение вкладов источников энергии в качественном отношении является аналогичным.

Основными компонентами стока энергии являются: энергия, уносимая испарёнными, распылёнными и отражёнными частицами; энергия теплового излучения с поверхности мишени и тигля.

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

$$W_i(P_d) = Q_{rad}(T) + Q_{evap}(T) + Q_{sput}(P_d) + Q_{ref}(P_d). \qquad (2)$$

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. 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:

$$V = V_{\text{исп}} + V_{\text{расп}}, \qquad (3)$$

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

Скорость распыления $V_{\text{расп}}$ зависит от величины плотности ионного тока и коэффициента распыления. Скорость испарения зависит от температуры поверхности мишени.

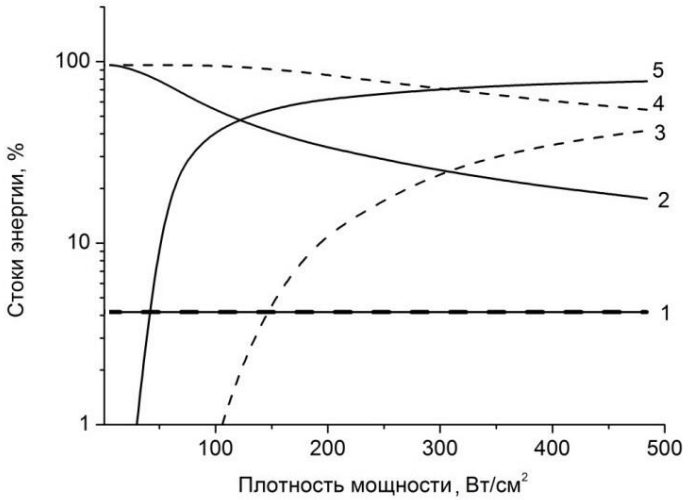

Рисунок 1. Зависимость вкладов стоков энергии из медной мишени от плотности мощности разряда: 1 – распыление (тигель из Mo и графита); 2 – тепловое излучение (тигель из Mo); 3 – испарение (тигель из графита); 4 – тепловое излучение (тигель из графита); 5 – испарение (тигель из Mo).

На рис. 1 представлены стоки энергии из мишени, находящейся в тигле, в зависимости от плотности мощности разряда.

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 (ε=0,1) при одинаковых значениях плотности мощности разряда на испарение тратится гораздо большая доля энергии ионного тока по сравнению с тиглем из графита (ε=0,9). 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.

На рис. 2 представлена зависимость скорости эрозии поверхности медной мишени жидкофазной МРС от плотности мощности разряда (P_p).

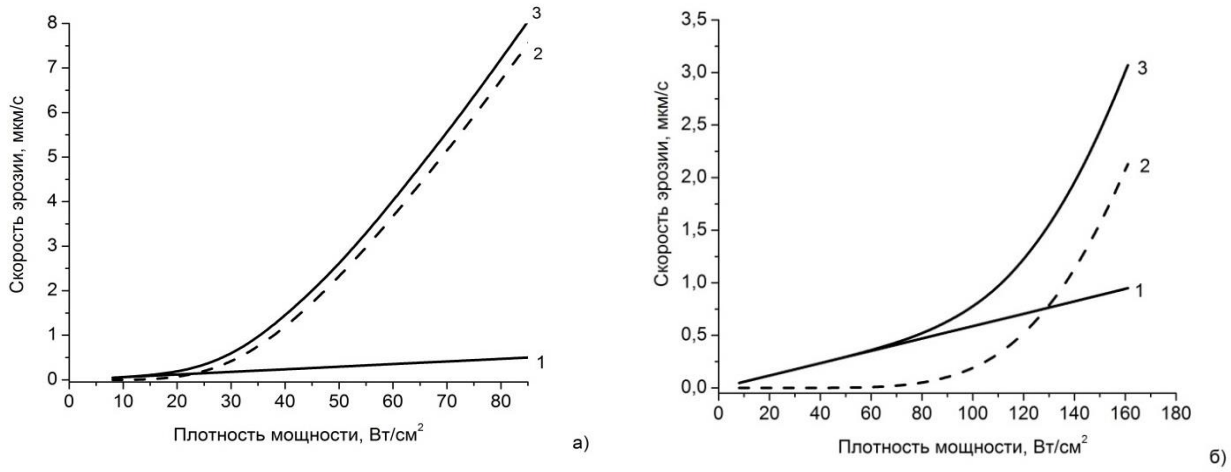

Рисунок 2. Зависимость скорости эрозии медной мишени от плотности мощности разряда (P_p) при использовании тигля из молибдена (а) и графита (б): 1 – составляющая скорости эрозии за счёт распыления; 2 – составляющая скорости эрозии за счёт испарения; 3 – суммарная скорость эрозии.

На графиках, представленных на рис. 2, 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 определятся 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.

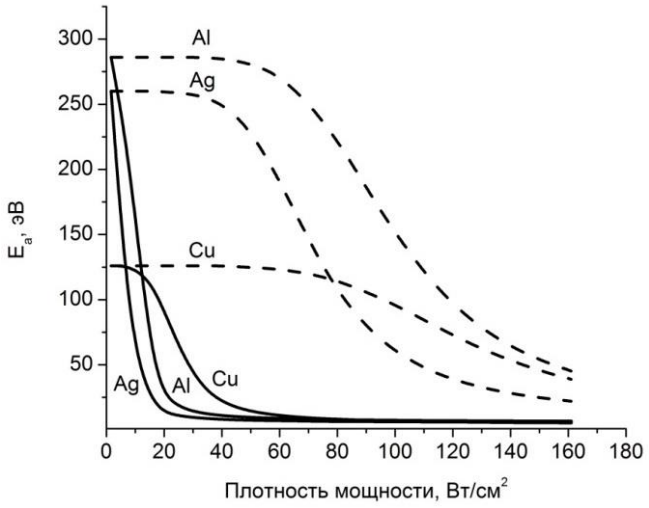

Рисунок 3. Энергия разряда, расходуемая на удаление одного атома, в зависимости от плотности мощности разряда, для мишеней, изготовленных из разных металлов и помещённых в графитовый (пунктирная линия) и молибденовый (сплошная линия) тигли.

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.

В области плотности мощности, где доминирует испарение наблюдается уменьшение затрат энергии (E_a), которую необходимо вкладывать в разряд, чтобы удалить атомы с поверхности мишени (рис. 3).

При незначительном испарении величина E_a равна нескольким сотням электронвольт. Она соответствует затратам энергии на распыление. 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.

Расчёт скорости осаждения в зависимости от режимов работы магнетрона и характеристик его конструкционных материалов является важным этапом проектирования подобных устройств и технологий.

При параллельном расположении поверхностей мишени и подложки скорость осаждения покрытия в любой точке на подложке с координатами (x;y) может быть получена с помощью следующей формулы:

$$V_{oc}(x,y) = \frac{V_{эр} \cdot L^2}{\rho \cdot \pi} \iint \frac{dx_1 dy_1}{(L^2+(x-x_1)^2+(y-y_1)^2)^2}, \qquad (4)$$

где $V_{эр}$ – скорость эрозии с элементарной площадки мишени, включая испарительную и распылительную компоненту; L – расстояние между мишенью и подложкой; (x_1, y_1) – координаты площадки эмиссии атомов; ρ – плотность покрытия.

На рис. 4 представлена зависимость скорости осаждения медного покрытия от плотности мощности разряда. Мишень при каждой конкретной плотности мощности находится в состоянии теплового равновесия.

При использовании молибденового тигля (рис. 4, а) и плотности мощности ~ 25 Вт/см^2 скорость осаждения увеличивается нелинейно за счёт интенсивного испарения. В случае графитового тигля распылительная составляющая в потоке атомов, осаждаемых на подложку, является

преимущественной даже при значительной плотности мощности на мишени (~ 130 Вт/см^2).

Но при дальнейшем увеличении P_p доля испарённых частиц в формировании плёнки будет нелинейно возрастать.

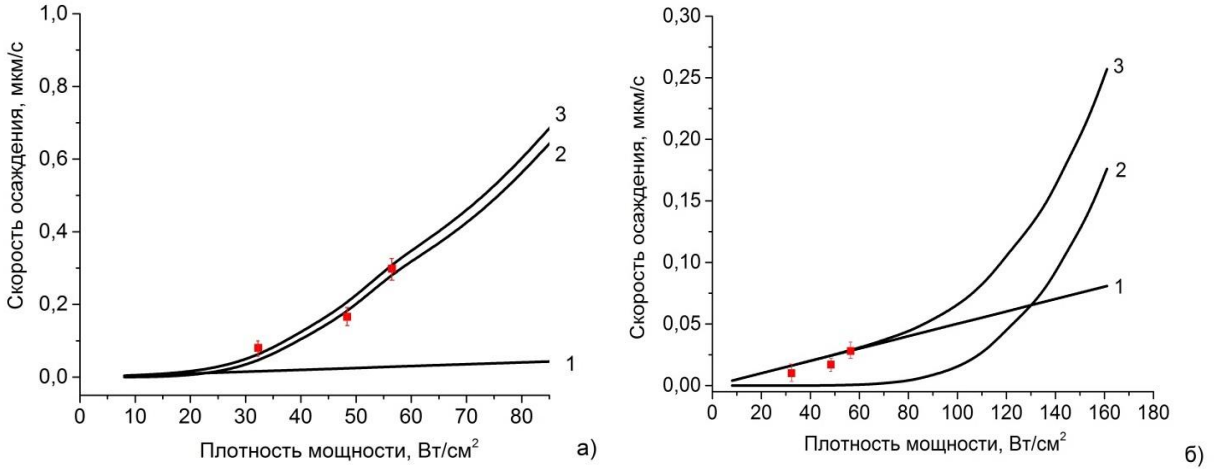

Рисунок 4. Зависимость скорости осаждения медной мишени от плотности мощности разряда (P_p) при использовании тигля из молибдена (а) и графита (б): 1 – составляющая скорости осаждения за счёт распыления; 2 – составляющая скорости осаждения за счёт испарения; 3 – суммарная скорость осаждения; точки – данные эксперимента.

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

Использование тигля с низкой степенью черноты (например, из молибдена) позволяет увеличить скорость осаждения более чем на порядок по сравнению с графитовым тиглем.

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 показали, что в нём большое значение имеет ИК-излучение тигля, интенсивность которого определяет кинетику поведения температуры и временную шкалу фазовых превращений мишени.

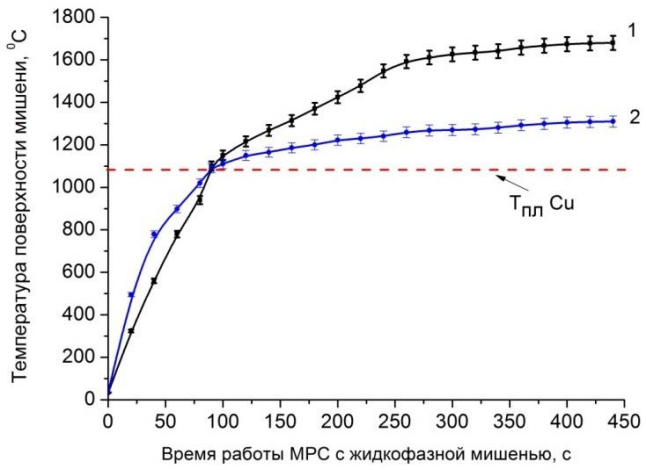

Рисунок 5. Изменение температуры мишени от времени при мощности 3 кВт для медной мишени: 1 – при использовании молибденового тигля, 2 – при использовании графитового тигля. Пунктиром показана температура плавления меди.

Температура жидкофазной мишени является очень важным параметром, характеризующим работу таких МРС.

На рис. 5 представлена полученная экспериментально эволюция температуры медной мишени после включения магнетрона. Существенное

различие свойств материалов тигля значительно влияет на температуру мишени. Мишень нагревается до температуры плавления в тиглях из графита и молибдена практически одновременно. 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. Параметры магнетрона и эмиссионные характеристики его мишени должны изменяться по мере повышения температуры.

Это может влиять на стабильность работы таких систем. На рис. 6 представлены результаты исследования электрических характеристик МРС по мере нагревания мишени и перехода её в расплавленное состояние.

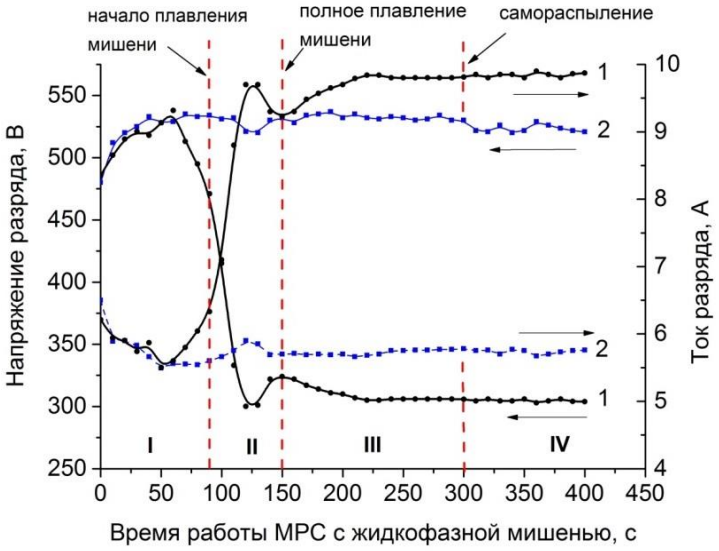

Рисунок 6. Изменение напряжения и тока разряда от времени работы МРС при мощности 3 кВт для медной мишени: 1 – при использовании молибденового тигля, 2 – при использовании графитового тигля.

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. 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.

На участке III мишень полностью переходит в жидкое состояние, 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).

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 и рабочего давления

в камере для оценки влияния фазового превращения мишени на эти характеристики.

На рис. 7 показана зависимость тока разряда и давления в вакуумной камере от продолжительности работы МРС с жидкофазной мишенью.

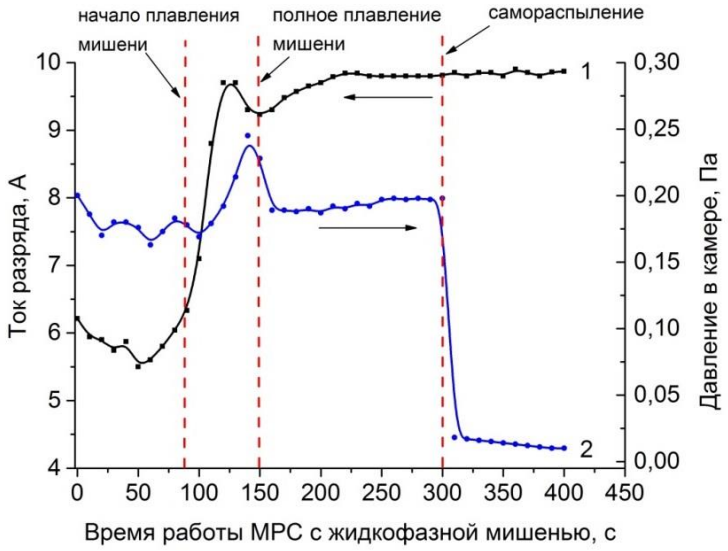

Рисунок 7. Изменение тока (1) и давления в камере (2) в зависимости от продолжительности работы магнетрона после включения. Мощность разряда 3 кВт, медная мишень, молибденовый тигель.

При появлении жидкой фазы в мишени 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 стабилизируется. При отключении подачи рабочего газа (режим самораспыления) давление резко падает до 0,01 Па и дальше изменяется незначительно.

Отсюда следует, что 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.

Для получения данных о наличии атомов и ионов меди в составе плазмы нашей МРС проводился оптико-эмиссионный анализ магнетронного разряда оптическим спектрометром Avaspec. Результаты этих измерений представлены на рис. 8-9.

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. 8 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.

Интегральные интенсивности спектральных линий ионов и атомов меди при использовании подобного магнетрона с разными тиглями и различной мощностью разряда представлены на рис. 9.

При увеличении мощности разряда интенсивность спектральных линий меди возрастает независимо от материала тигля.

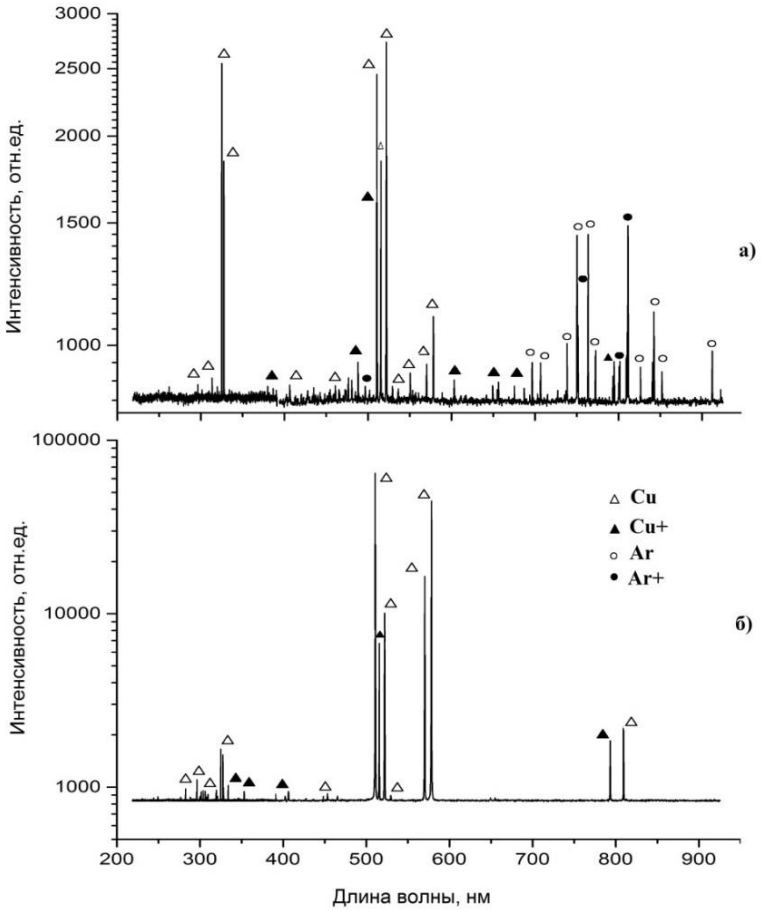

Рисунок 8. Спектр излучения плазмы МРС с жидкофазной медной мишенью в молибденовом тигле при мощности разряда 3 кВт: а – в режиме распыления (через 30 секунд после включения магнетрона), б – в режиме самораспыления (через 300 секунд).

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. 9, кривая 1), что свидетельствует о благоприятных условиях для инициации режима самораспыления.

В случае графитового тигля (рис. 9, 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.

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.

На рис. 10 представлена зависимость скорости осаждения медных покрытий от плотности мощности МРС. Из этих результатов видно, что производительность классической распылительной

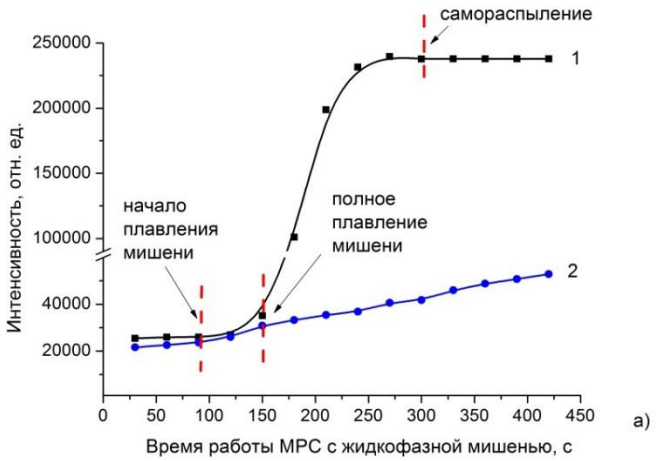

Рисунок 9. Эволюция интегральных интенсивностей излучения ионов и атомов меди при мощности разряда 3 кВт: 1 – для молибденового тигля, 2 – для графитового тигля.

системы (кривая 1, скорость роста составляет единицы нм/с) всегда существенно меньше, чем МРС с жидкофазной мишенью во всём рассмотренном диапазоне плотностей мощности.

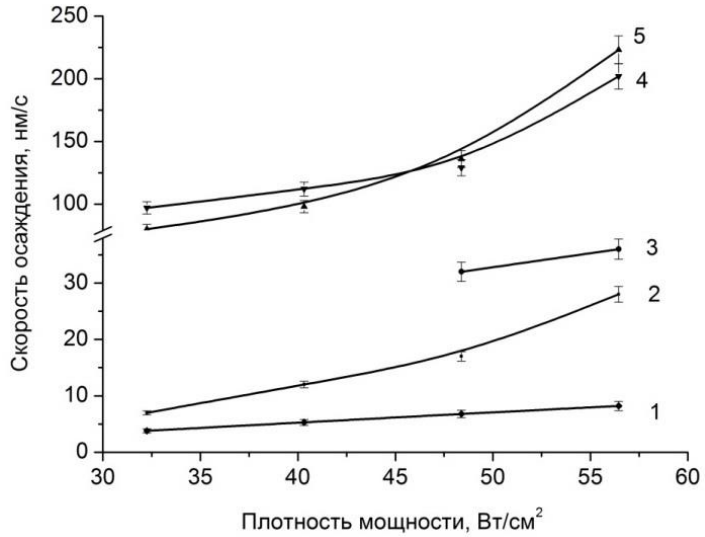

Рисунок 10. Зависимость скорости осаждения медных покрытий от плотности мощности МРС: 1 – МРС с твёрдой мишенью (P = 0,18 Па), 2 – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля при работе с Ar (P = 0,18 Па), 3 – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля в режиме самораспыления (P = 0,01 Па), 4 – МРС с жидкофазной мишенью для Mo тигля в режиме самораспыления (P = 0,01 Па), 5 – МРС с жидкофазной мишенью для Mo 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/см^2 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/см^2 скорость роста медных покрытий (рис. 10, кривые 4 и 5) составляет 220 и 205 нм/с при осаждении с аргоном и в режиме самораспыления соответственно.

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/см^2.

В четвертой главе приведено исследование свойств медных покрытий, полученных с помощью МРС с жидкофазной и твердотельной мишенями. На первом этапе была исследована адгезия плёнок к стеклянной подложке в зависимости от режимов получения (рис. 11). Образцы покрытий, полученные при использовании молибденового тигля, обладают максимальной адгезией.

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.

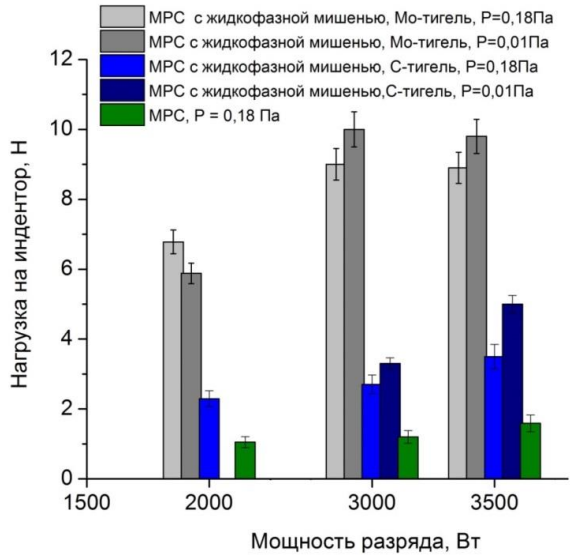

Рисунок 11. Адгезия медных покрытий относительно стеклянной подложки, полученных при разных режимах работы МРС с жидкофазной мишенью, в зависимости от мощности разряда.

Наличие аргона в рабочей камере ухудшает данную характеристику. 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. Это видимо стимулирует интенсивный диффузионный перенос атомов и адгезия улучшается.

Шероховатость является важнейшим параметром покрытий и в значительной степени определяет их эксплуатационные свойства. Исходная шероховатость подложек, изготовленных из стекла, составляла 14 нм. Результаты исследования представлены на рис. 12. Осаждение из молибденового тигля позволяет получать покрытия с меньшей шероховатостью (рис. 12, кривые 1 и 2), при этом режим работы МРС с жидкофазной мишенью не оказывает заметного влияния на этот параметр. При использовании графитового тигля она

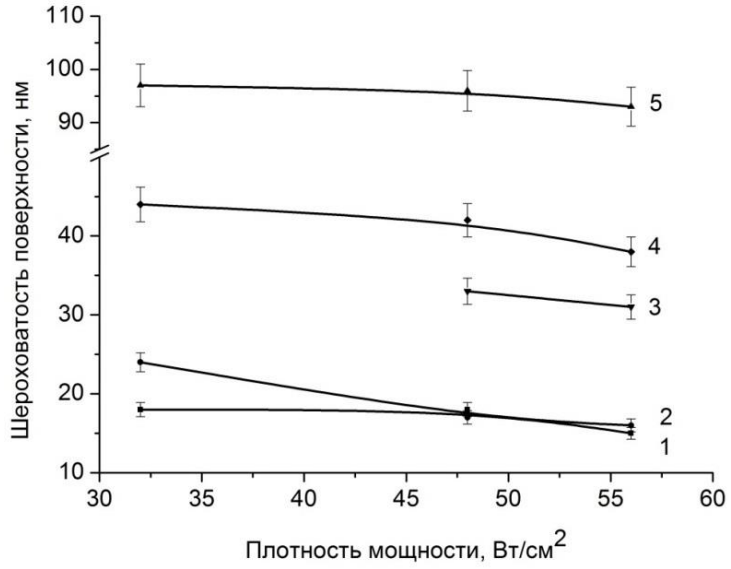

Рисунок 12. Зависимость шероховатости поверхности медных покрытий от плотности мощности на мишени: 1 – МРС с жидкофазной мишенью для Мо тигля при работе с Ar (Р = 0,18 Па); 2 – МРС с жидкофазной мишенью для Мо тигля в режиме самораспыления (Р = 0,01 Па); 3 – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля в режиме самораспыления (Р = 0,01 Па); 4 – МРС с твёрдой мишенью (Р = 0,18 Па), 5 – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля при работе с Ar (Р = 0,18 Па).

увеличивается. В режиме работы с аргоном (рис. 12, кривая 5) возрастает в 3 раза по сравнению со случаем самораспыления (рис. 12, 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 получаются 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 (Mo) позволяет разогреть мишень до большей температуры (рис. 5), 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.

В нашей работе с помощью рентгенографического исследования, мы изучили плёнки меди толщиной 6 мкм, полученные с помощью МРС с жидкофазной и твердотельной мишенями, и осаждённые на стеклянные подложки.

Данные по размерам структурных элементов представлены на рис. 13. Наибольшим размером кристаллитов обладают покрытия, полученные с использованием жидкофазной мишени в молибденовом тигле (рис. 13, 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. 13, кривые 2-3). Размер зерна увеличивается с увеличением температуры подложки, что подтверждается нашими данными о покрытиях, осаждённых при распылении жидкофазной мишени в молибденовом тигле.

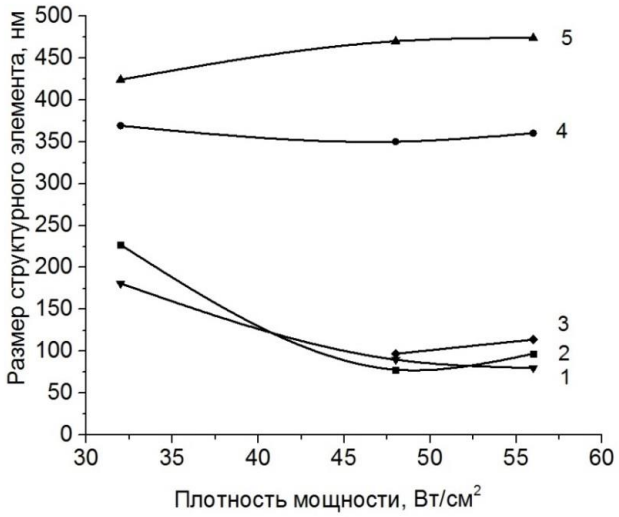

Рисунок 13. Зависимость размера структурных элементов медных плёнок, полученных при использовании: 1) – МРС с твёрдой мишенью (P = 0,18 Па); 2) – МРС с жидкофазной мишенью в графитовом тигле при работе с Ar (P = 0,18 Па); 3) – МРС с жидкофазной мишенью в графитовом тигле в режиме самораспыления (P = 0,01 Па), 4) – МРС с жидкофазной мишенью в Mo тигле при работе с Ar (P = 0,18 Па); 5) – МРС с жидкофазной мишенью в Mo тигле в режиме самораспыления (P = 0,01 Па).

Все покрытия имеют кристаллическую структуру, параметры решётки близки к значению объёмной меди (а = 3,615 Å). 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 обладают плёнки, полученные с помощью МРС с жидкофазной мишенью и молибденовым тиглем.

На рис. 14 представлены результаты исследования структуры медных покрытий. Здесь можно наблюдать заметное отличие структуры медных покрытий, полученных с помощью МРС с жидкофазной мишенью и стандартного магнетрона. Плёнки, полученные при осаждении из твердотельной мишени магнетрона (рис. 14, д), имеют столбчатую структуру, которая становится пористой в слое толщиной 3,5-4 мкм.

В случае работы с жидкофазной мишенью, помещённой в графитовый тигель (рис. 14, в-г), осаждаются покрытия, пористые по всей толщине. Возможно, пористые покрытия были сформированы из-за незначительной температуры подложки, что наблюдается в обоих этих случаях.

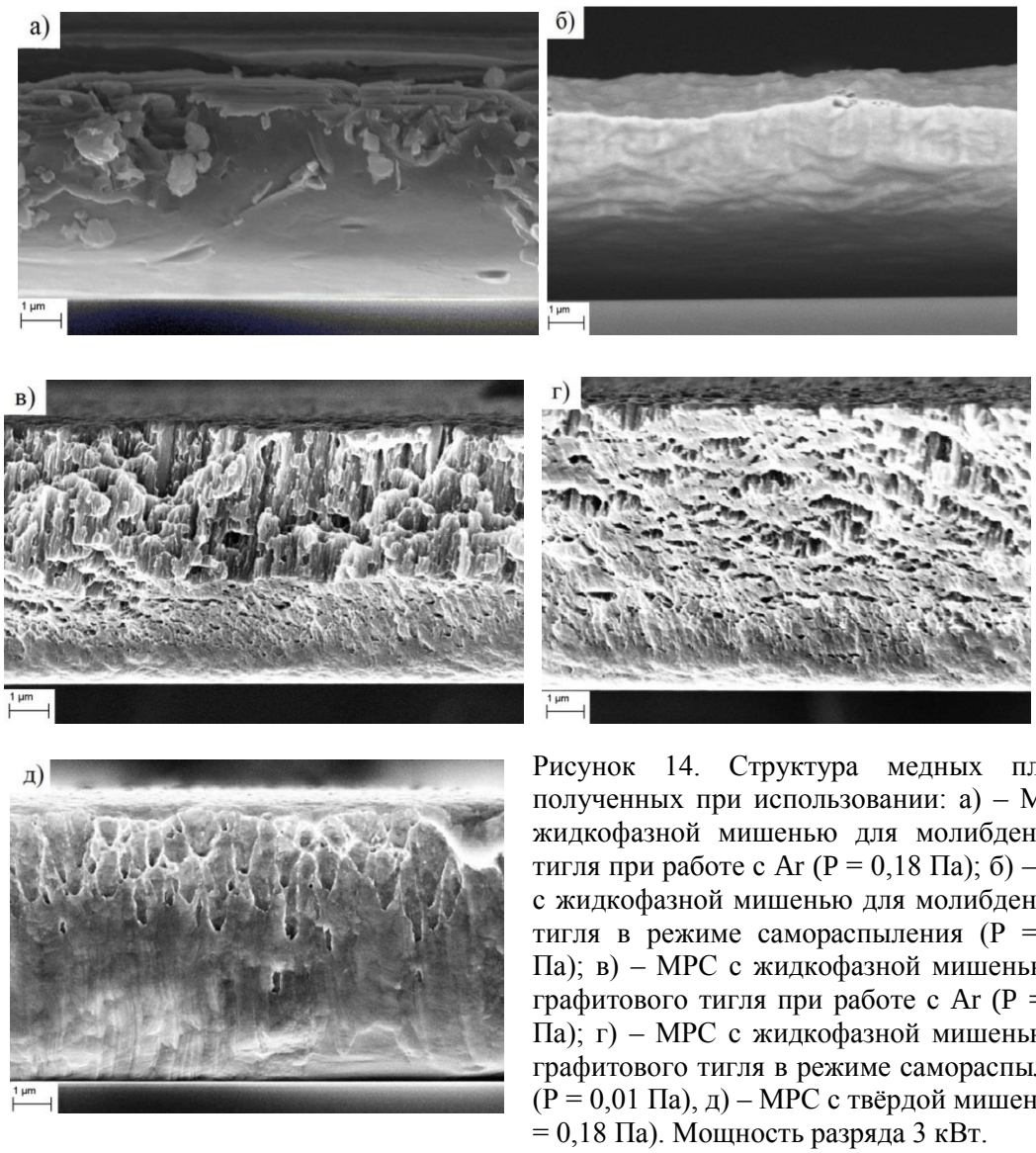

Рисунок 14. Структура медных плёнок, полученных при использовании: а) – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля при работе с Ar (P = 0,18 Па); б) – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля в режиме самораспыления (P = 0,01 Па); в) – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля при 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.

Покрытия, в случае использования молибденового тигля (рис. 14, 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.

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. Результаты представлены на рис. 15.

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. 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. 15, кривые 5 и 4).

В случае использования молибденового тигля покрытия имеют максимальную электропроводность (рис. 15, 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).

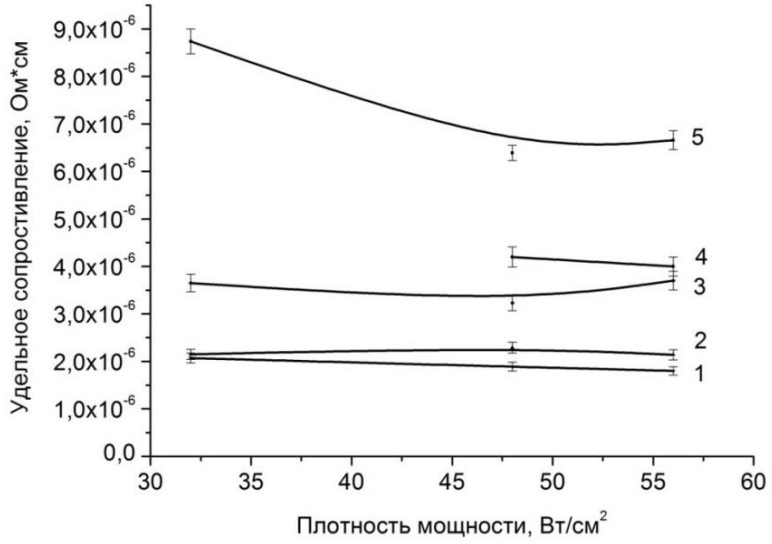

Рисунок 15. Зависимость удельного сопротивления медных покрытий от плотности мощности: 1 – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля в режиме самораспыления (Р = 0,01 Па), 2 – МРС с жидкофазной мишенью для молибденового тигля при работе с Ar (Р = 0,18 Па); 3 – МРС с твёрдой мишенью (Р = 0,18 Па); 4 – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля в режиме самораспыления (Р = 0,01 Па); 5 – МРС с жидкофазной мишенью для графитового тигля при работе с Ar (Р = 0,18 Па).

Однако образцы, полученные при распылении охлаждаемой мишени (рис. 15, 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. 14) 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, 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. 13). 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. 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.

Основные выводы по диссертации.

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.

Основные работы, опубликованные по теме диссертации

1. 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;

2. 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;

3. 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;

4. 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;

5. 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;

6. 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;

7. 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;

8. 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;

9. 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;

10. 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;

11. 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., Drahokoupil J.,

Klimša L., Kopeček J., Fekete L., Čtvrtlik R., Tomaštik J. // Surface & Coatings Technology – 2017. – V. 324. – P. 111-120.

Список цитированной литературы

1. 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;

2. Данилин Б.С. Осаждение металлических плёнок путем распыления из жидкой фазы/ Какурин М.В., Минайчев В.Е., Одиноков В.В., Сырчин В.К. // Электронная техника. Сер. Микроэлектроника.- 1978.- В. 2(24). – С. 84-87;