

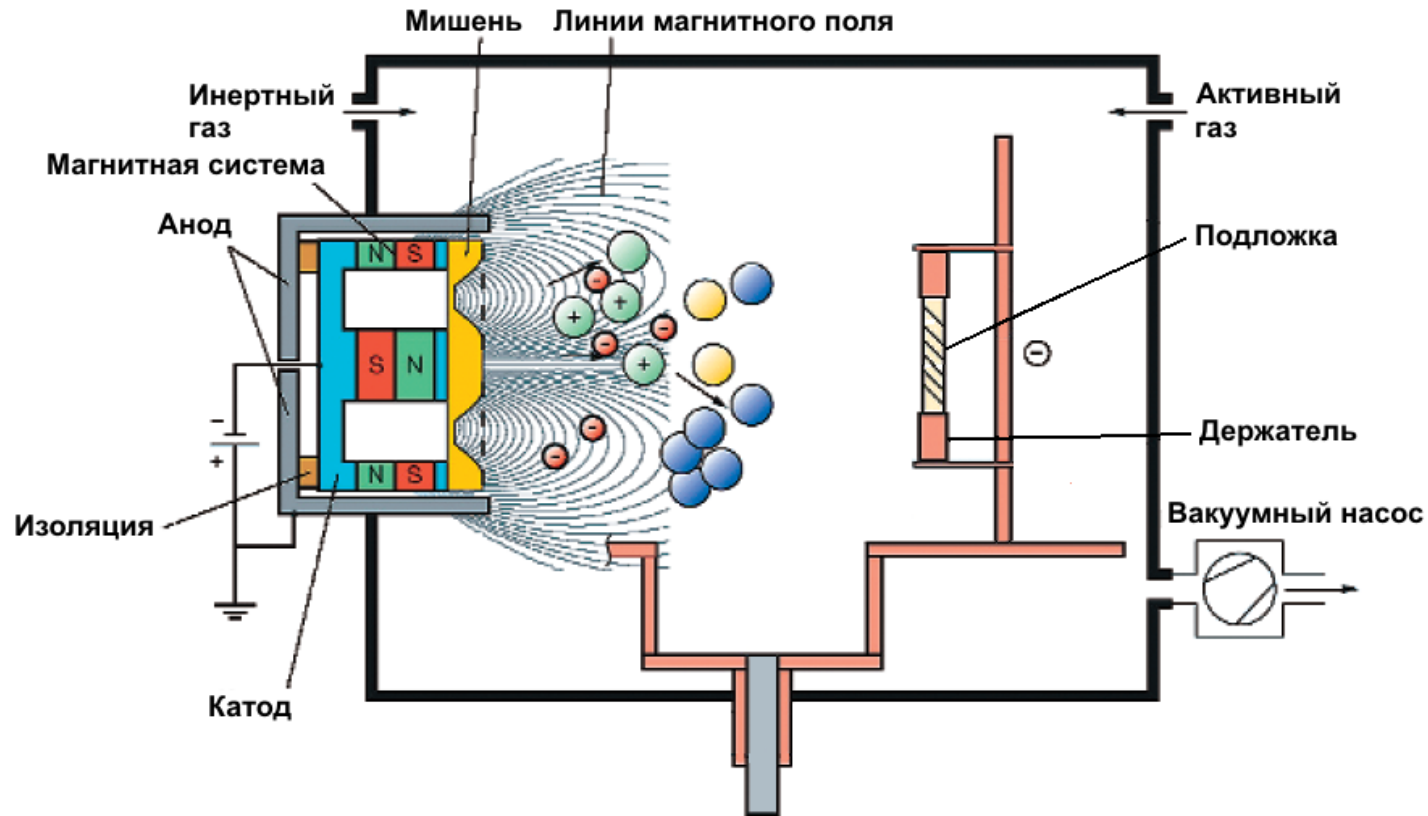
# МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОЦЕССЫ

## МОДУЛЬ 3. Тонкие пленки и покрытия

### Лекция 12

Магнетронное распыление. Электролитическое осаждение.

## Магнетронное распыление (*magnetron sputtering*)



Чтобы значительно увеличить число электронов, которые ионизируют газ, и тем самым повысить скорость осаждения пленки, применяется метод **магнетронного распыления**.

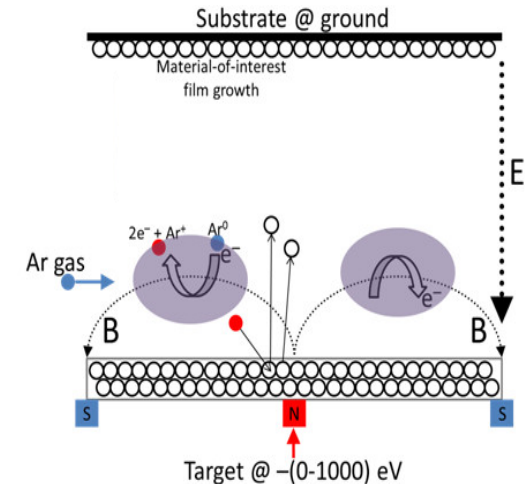
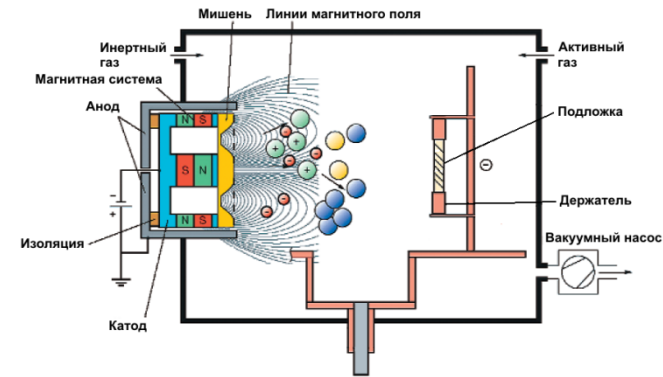
## Магнетронное распыление

Чтобы увеличить **интенсивность ионной бомбардировки** поверхности мишени, а, следовательно, увеличить **скорость распыления** и, соответственно, увеличить **скорость осаждения** пленки необходимо увеличить **эффективность процесса ионизации** рабочего газа (Ar), то есть увеличить **концентрацию положительных ионов** у поверхности катода.

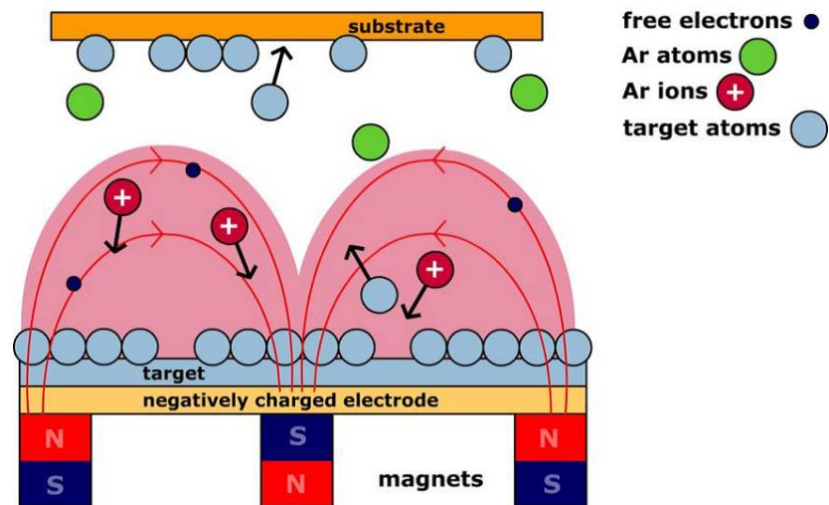
Для этого необходимо перпендикулярно электрическому полю наложить магнитное поле, которое, в свою очередь, будет ориентировано параллельно катоду!

В результате электроны, эмитируемые катодом, не смогут двигаться к аноду в перпендикулярном направлении, так как они оказываются в своеобразной ловушке, создаваемой с одной стороны магнитным полем, возвращаемым электроны на катод, а с другой стороны – поверхностью мишени, отталкивающей электроны.

**Имеет место циклоидальное движение электронов по замкнутым траекториям у поверхности мишени!**



Электроны циклируют в этой ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон потеряет полученную от электрического поля энергию.



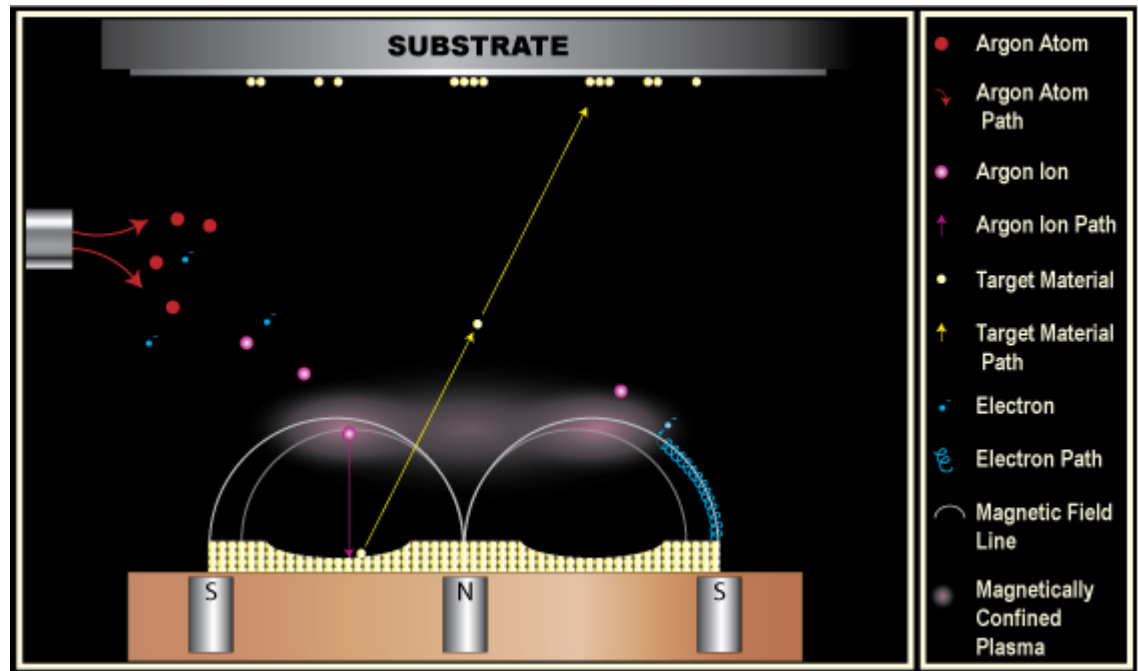
Таким образом, большая часть энергии электрона, прежде чем он попадет на анод, используется на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности катода.

Бомбардируя поверхность катода, эти ионы осуществляют его распыление. За счет локализации плазмы у поверхности катода достигается высокая плотность ионного тока и большая удельная мощность, рассеиваемая на мишени.

Увеличение скорости распыления с одновременным снижением рабочего давления позволяет значительно снизить загрязнения пленок посторонними включениями.

Локализация электронов вблизи мишени предотвращает бомбардировку подложек, что снижает температуру и радиационные дефекты в создаваемых структурах.

Однако главными достоинствами магнетронных распылительных систем являются относительно высокие скорости осаждения и возможность получения равномерных по толщине пленок на подложках большой площади.



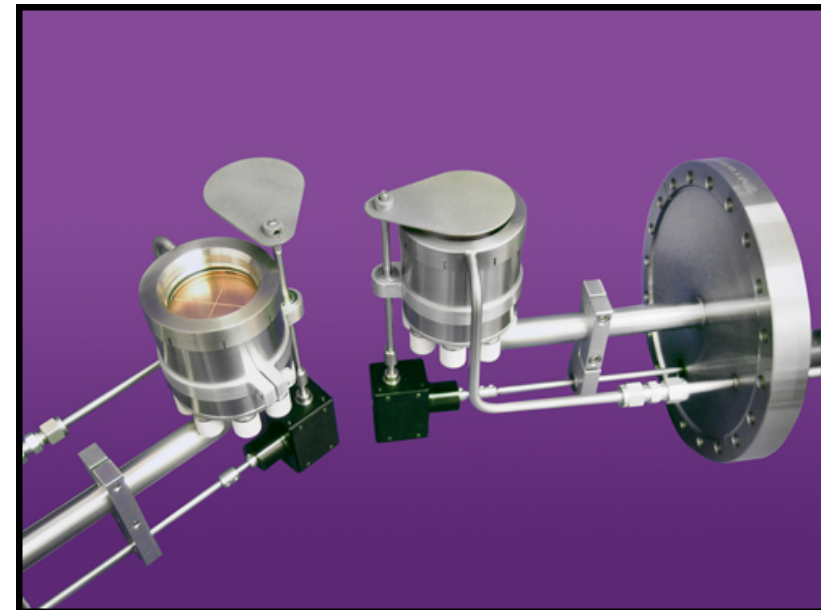
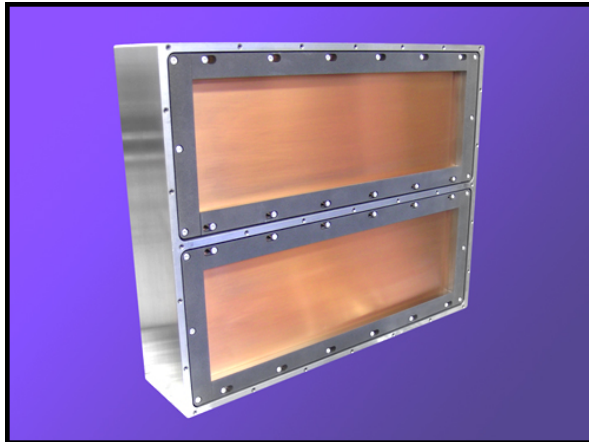
Силловые линии магнитного поля замыкаются между полюсами магнитной системы. **Поверхность мишени**, расположенная между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно **распыляется** и имеет вид замкнутой **дорожки**, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы.

## Магнетронное распыление

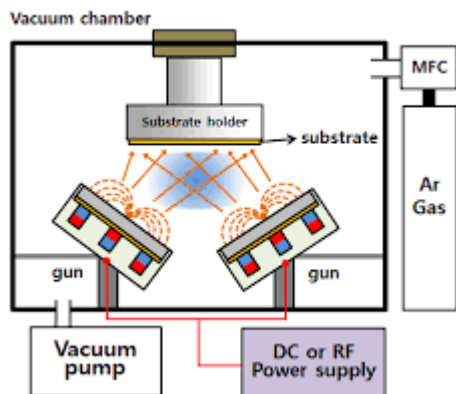
Магнетронные распылительные системы можно разделить на несколько типов, в зависимости от:

- вида мишени (планарные, цилиндрические, конические),
- степени ионного воздействия на подложку (сбалансированные и несбалансированные),
- магнитной системы (стационарной или перемещаемой),
- источника питания (постоянным, импульсным, переменным или высокочастотным током).

# Планарные, цилиндрические и конические мишени для магнетронного распыления



# Нанесение многокомпонентных покрытий методом магнетронного распыления

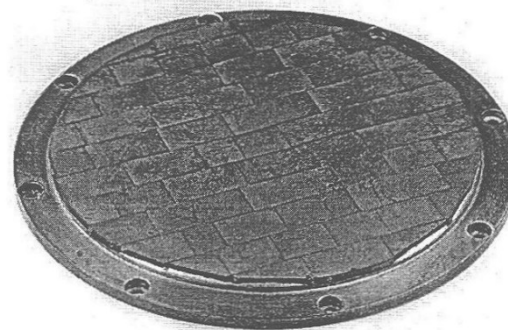


Путем одновременного распыления из нескольких магнетронов



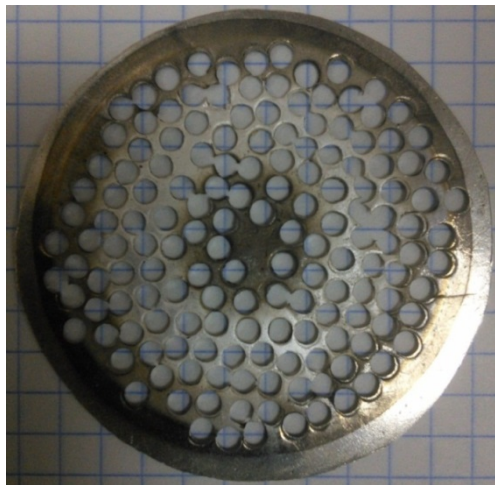
Путем использования мозаичных мишеней

Путем использования композиционных (сплавных) мишеней

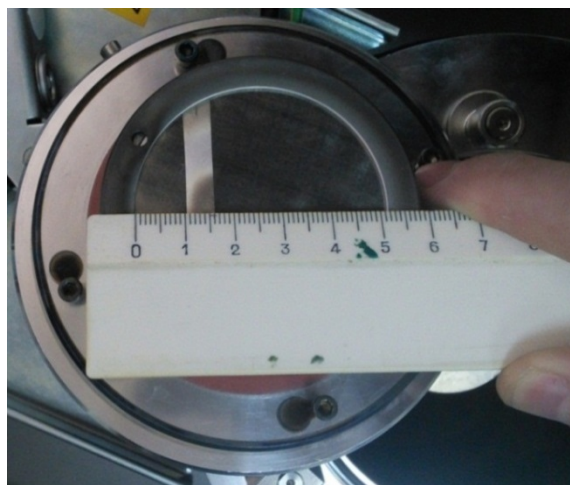


Магнетронная мишень из литого дисилицида вольфрама, диаметр 152 мм.

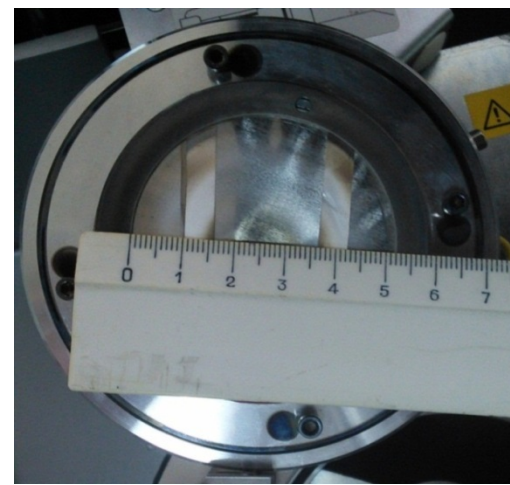




Фотография Ag мишени с круглыми вставками Pd, площадь которых составляет 53,6 % от общей площади мишени



Фотография составной Pd / Ag мишени с **одной** Ag полоской, размещенной на расстоянии 1 см от анода магнетрона



Фотография составной Pd / Ag мишени с **двумя** Ag полосками, размещенных на расстоянии 1 см от анода магнетрона

**При использовании мозаичных мишеней необходимо учитывать не только площадь вставок, но и скорость распыления каждого из материалов!**

Средние **скорости осаждения** различных материалов с помощью магнетронной распылительной системы, имеющей плоскую дисковую мишень диаметром 150 мм, при мощности источника 4 кВт и расположении подложки на расстоянии 60 мм от источника

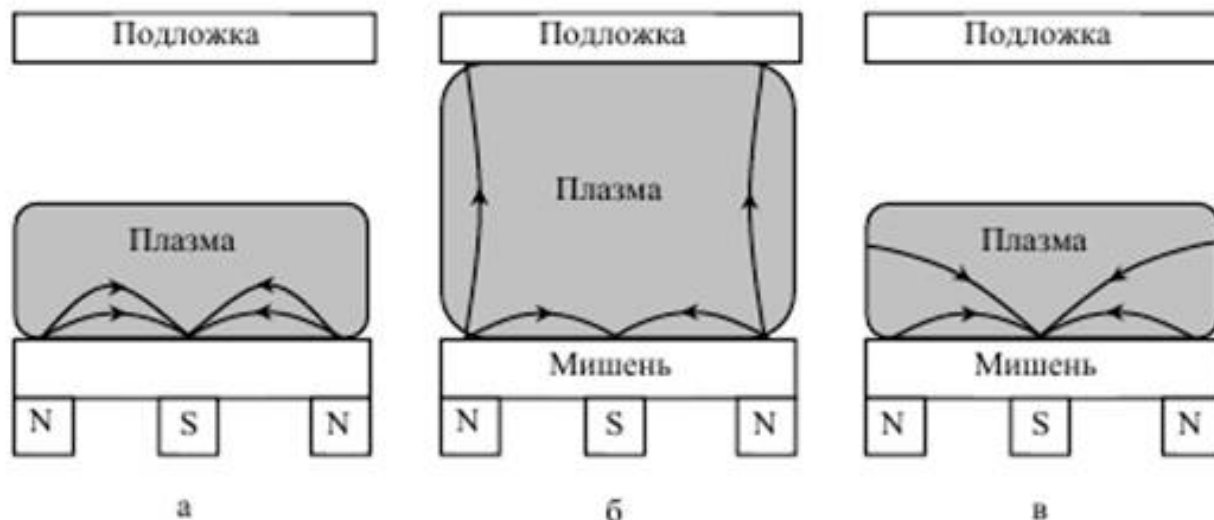
Материал	Si	Ti	Ta	W	Nb	Mo	Al	Cr	Pt	Cu	Au	Ag
Скорость осаждения, нм/с	7	8	8	8	8,5	12	13	17	21	30	37	44

Нанесение покрытий с **повышенной твёрдостью** и износостойчивостью требует

- максимального приближения подложки к плазменной области,
- либо
- повышения плотности ионного тока на подложку.

Кардинально повысить плотность ионного тока на подложку можно при использовании **несбалансированной магнетронной распылительной системы (МРС) с вертикальной составляющей магнитного поля, направленной к подложке (рис. б).**

В МРС данного типа магнитное поле создаётся не только у поверхности мишени, но и в пространстве между мишенью и подложкой.



Магнетронная распылительная система с плоской мишенью и различными конфигурациями магнитного поля

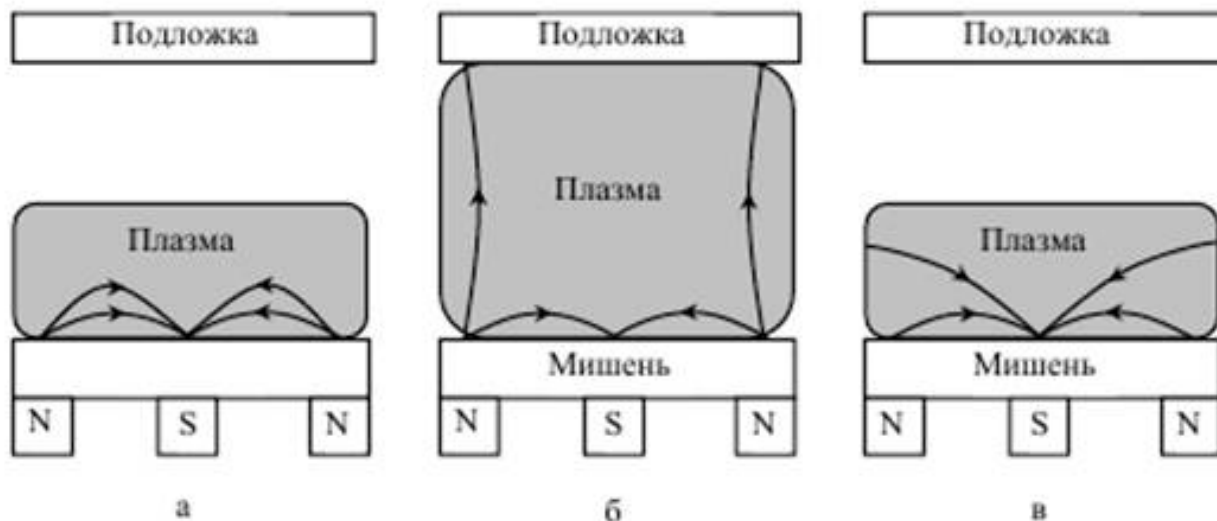
а – сбалансированная магнитная система; б – **несбалансированная с вертикальной составляющей поля, направленной к подложке;**

в – несбалансированная с рассеиванием магнитного поля в сторону от подложки.

В этой системе генерируются боковые вертикальные силовые линии, идущие к подложке, что позволяет увеличить поток заряженных частиц и плазмы в целом на неё. Однако у подобных несбалансированных МРС есть существенный **недостаток**, связанный с тем, что распределение **концентрации** заряженных частиц около поверхности подложки определяется распределением магнитного поля и может быть неоднородным.

Это обстоятельство сказывается на **равномерности** наносимого покрытия!

Для повышения однородности объёмной плазмы было предложено применить многополюсную магнитную систему, сильное магнитное поле в которой создаётся только около стенок камеры, внутри же камеры и около подложки поле слабое (**рис. в**).



Магнетронная распылительная система с плоской мишенью и различными конфигурациями магнитного поля

а – сбалансированная магнитная система; б – несбалансированная с вертикальной составляющей поля, направленной к подложке;

в – несбалансированная с рассеиванием магнитного поля в сторону от подложки.

## ВЧ-магнетронное распыление

Высокочастотное магнетронное распыление применяется в случае, когда необходимо наносить **диэлектрические** пленки!

Ранее предполагалось, что распыляемый материал обладает хорошей электропроводностью. При этом ударяющийся о катод ион рабочего газа нейтрализуется на нем и возвращается в вакуумный объем рабочей камеры.

Если же распыляемый материал – **диэлектрик**, то положительные ионы не нейтрализуются и за короткий промежуток времени после подачи отрицательного потенциала покрывают слоем мишень, создавая на ее поверхности положительный заряд.

Поле этого заряда компенсирует первоначальное поле катода, находящегося под отрицательным потенциалом, и дальнейшее распыление становится невозможным, так как ионы из разряда не притягиваются к мишени.

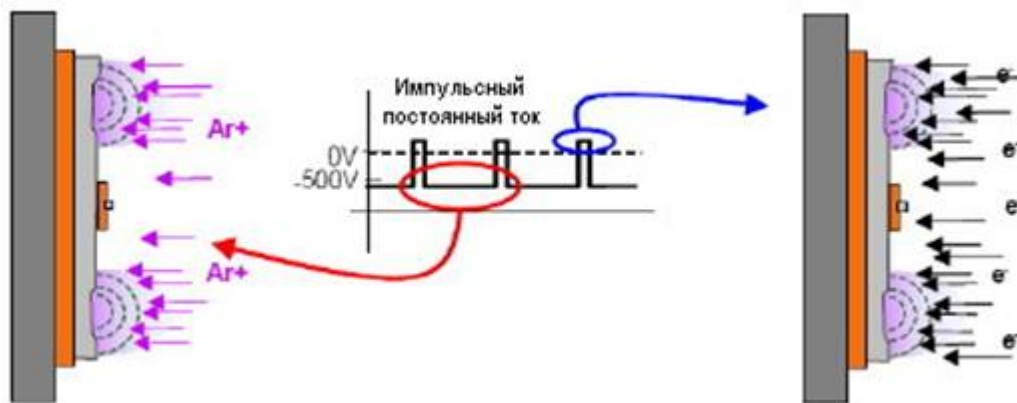
Поэтому диэлектрические мишени не могут распыляться в постоянном электрическом поле.

Чтобы обеспечить распыление диэлектрической мишени, приходится нейтрализовать положительный заряд на ее поверхности подачей высокочастотного переменного потенциала.

## ВЧ-магнетронное распыление

При замене постоянного напряжения на переменное диэлектрическая мишень подвергается бомбардировке ионами только в отрицательный полупериод питающего напряжения.

Иначе говоря, распыление мишени происходит не непрерывно, как при катодном распылении, а дискретно с частотой питающего напряжения (обычно 13,56 МГц).



Схематическое изображение биполярного импульсного питания

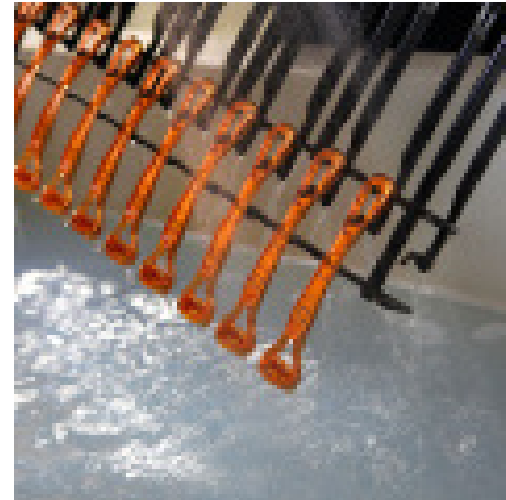
При высокой частоте и согласованном с ним расстоянием от мишени до подложек электроны, находящиеся в срединной части высокочастотного разряда, не успевают достигать электродов за время полупериода, они остаются в разряде, совершая колебательные движения и интенсивно ионизируя рабочий газ.

Это обстоятельство позволяет снизить давление рабочего газа без снижения разрядного тока, т.к. степень ионизации заметно повышается.

## Электролитическое осаждение (гальванизация)

**Электроосаждение** — это метод получения различных покрытий на проводящей поверхности под воздействием электрического тока.

Нанесение покрытий осуществляется при погружении изделия в ванну, в которой содержится раствор осаждаемого материала.



Явление **электролиза** описывается двумя законами, сформулированными Фарадеем в 1833 г.:

- 1) **масса** выделившегося вещества прямо **пропорциональна** количеству **электричества**, прошедшего через электролит;
- 2) **массы** различных веществ, осажденных на электроде или удаленных вследствие их растворения при прохождении через электролит такого же количества электричества, прямо **пропорциональны** химическим **эквивалентам** этих веществ.

**Закон Фарадея:**

$$m = E_e it / F,$$

где  $m$  – **масса** металла ( $g$ ), осажденного за время  $t$  ( $s$ ),  
 $E_e$  – электрохимический эквивалент ( $g$ ),  
 $i$  – сила тока ( $A$ ),  
 $F$  - число Фарадея - заряд, который необходимо пропустить через раствор, чтобы вызвать осаждение ионов какого-либо вещества, количество которого численно равно его электрохимическому эквиваленту.

Металл	Электролит	Электрохимический эквивалент $E_e$	
Кадмий	Цианистый	2,096	
Хром	Хромовая кислота	0,323	
Никель	Кислый	1,95	
Медь	Цианистый	2,372	
Медь	Кислый	1,186	
Цинк	Цианистый	1,219	
Цинк	Кислый	1,219	
Серебро	Цианистый	4,022	
Золото	Цианистый	7,357	
Золото	Железосинеродистый	2,452	

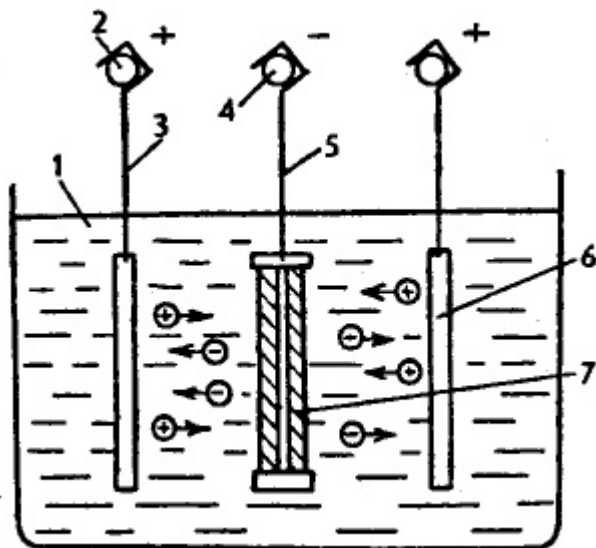


Схема электрохимического осаждения металла:

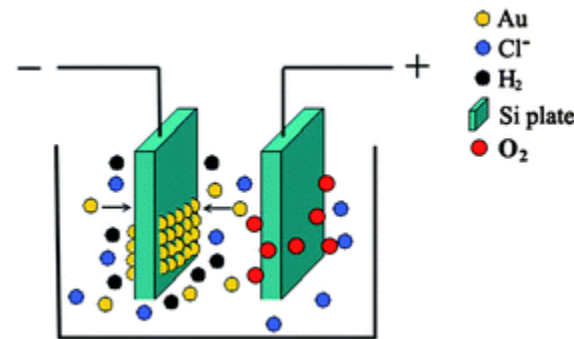
- 1—ванна;
- 2 — анодная штанга;
- 3 — крюк (подвеска) для завешивания анода;
- 4 — катодная штанга;
- 5 — крюк подвеска для завешивания детали (катода);
- 6 — ионы металла (катионы);
- 7 — покрытие;

При прохождении постоянного тока через электролит:

- на аноде происходит растворение металла (переход его в электролит) и выделение кислорода,
- на катоде (деталь) происходит отложение металла и выделение водорода.



В условиях динамического равновесия электрод приобретает определенный заряд, который притягивает ионы с зарядом противоположного знака, а также молекулы воды и удерживает их на границе раздела электрода и электролита за счет электростатического взаимодействия.



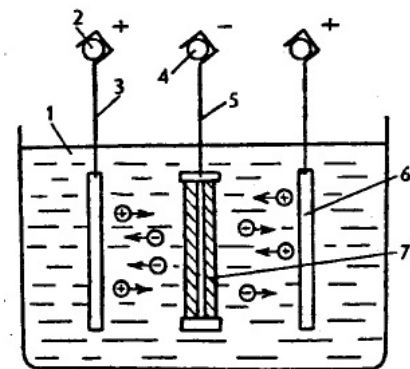
При этом образуется так называемый двойной электрический слой;

- его внутренняя часть состоит в основном из диполей, образованных ориентированными молекулами воды, и распределенных между ними избирательно адсорбированных ионов,
- в то время как его наружный слой содержит ионы с зарядом противоположного знака по отношению к электроду.

В процессе осаждения вещества ионы достигают электрода, а затем, перемещаясь по его поверхности, занимают устойчивое положение, и если они имеют сольватную оболочку, то одновременно с этим происходит отделение лигандов (молекул воды или комплексообразующих агентов), в результате чего ионы приобретают свойственный им заряд.

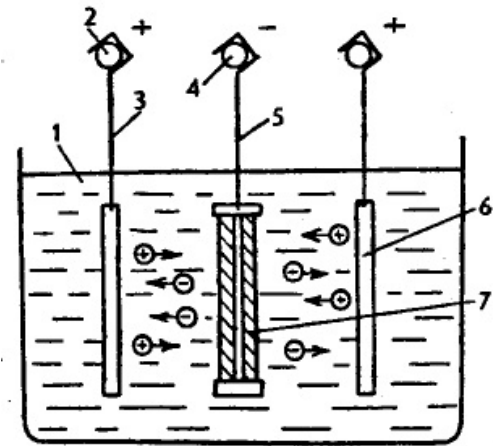
В этих условиях протекает заранее предусмотренная электрохимическая реакция.

Быстрое уменьшение концентрации ионов в двойном слое при осаждении вещества компенсируется непрерывным поступлением новых ионов из объема электролита.



Перенос ионов в обедненную область обусловлен следующими процессами:

- 1) диффузией, связанной с наличием градиента концентрации ионов
- 2) дрейфом под действием приложенного электрического поля;
- 3) протеканием в электролите конвекционных токов.



## Влияние параметров процесса осаждения на условия роста и свойства получаемых пленок.

1) Плотность тока (отношение общего тока к площади электрода).

Плотность тока является наиболее важным параметром, от которого зависят общие характеристики пленки, в том числе микроструктура, эффективность осаждения и скорость роста.

Для каждого конкретного процесса осаждения оптимальный диапазон плотностей тока, обеспечивающих получение осадка с определенными свойствами, можно определить экспериментально.

2) Состав электролитической ванны.

В зависимости от характера процесса осаждения (он может протекать на катоде или на аноде) значительное влияние на структуру образующейся пленки оказывают свойства либо анионов, либо катионов, причем это влияние усиливается, если на поверхности раздела электрода и электролита существуют избирательно адсорбированные ионы, образующие часть внутренней области двойного слоя. Молекулы некоторых органических соединений, содержащиеся во внутренней части двойного слоя, играют такую же роль, как и адсорбированные ионы.

В некоторых случаях в ванну добавляют поверхностно-активные вещества, улучшающие смачивание поверхности катода электролитом, благодаря чему с поверхности удаляются пузырьки водорода и предотвращается коррозия, которая происходит при выделении водорода в процессе катодного осаждения.

Если электролит не обладает достаточно высокой электропроводностью, в него вводят кислоты, щелочи или соответствующие соли, которые имеют высокую ионизирующую способность и позволяют изменять электропроводность электролита, а также регулировать pH ванны. Значением pH определяется общая электропроводность электролита с введенными в него добавками. Однако необходимо выбрать оптимальное значение pH, поскольку при очень низких pH будет происходить лишь выделение водорода, а при чрезмерно высоких pH осажденное вещество может содержать включения гидроксида.

Температура ванны влияет на диффузию ионов, конвекционные токи, состав и устойчивость комплексных соединений, а также на процесс разложения добавок (если они применяются).

## Влияние параметров процесса осаждения на условия роста и свойства получаемых пленок.

### 3) Форма электрода.

Распределение тока по поверхности электрода и, следовательно, степень однородности осаждаемой пленки зависят от формы активного электрода..

Более высокая плотность тока по краям электрода, а также на выпуклых участках поверхности, и более низкая — на участках, содержащих трещины и углубления, приводит к тому, что толщина пленки увеличивается по направлению к краям.

4) Встречный электрод. Встречный электрод, обычно непосредственно не участвующий в осаждении пленки, необходим для получения замкнутой электрической цепи. Однако в некоторых случаях он может использоваться для пополнения электролита ионами осаждаемого вещества.

5) Перемешивание электролита. Создавая в ванне с помощью внешнего перемешивающего устройства конвекционные токи, можно уменьшить вероятность возникновения концентрационного перенапряжения.

### **Достоинства электролитического осаждения:**

- процессы гальванического осаждения металла не вызывают структурных изменений в деталях,
- можно получать равномерные по толщине покрытия с широким диапазоном твердости (от 1000 до 12000 МПа), что позволяет восстанавливать большую номенклатуру деталей, значительно отличающихся конструктивно-технологическими характеристиками и условиями эксплуатации,
- одновременно можно восстанавливать значительное количество деталей,
- применяемые электролиты можно использовать многократно,
- технологический процесс легко поддается механизации и автоматизации.

### **Недостатки электролитического осаждения :**

- сравнительно низкая производительность процесса,
- большой цикл подготовительных операций,
- значительное выделение вредных веществ (хлор, кислотные испарения и т. п.).

**Импульсное** осаждение гальванических покрытий представляет собой электролитическое осаждение металлов при периодическом изменении приложенного тока.

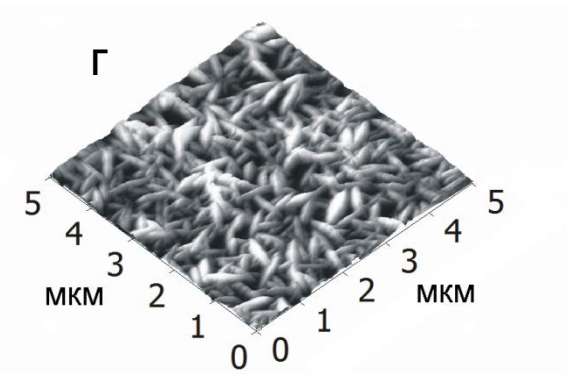
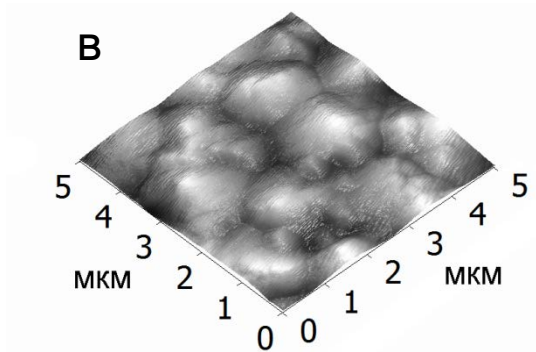
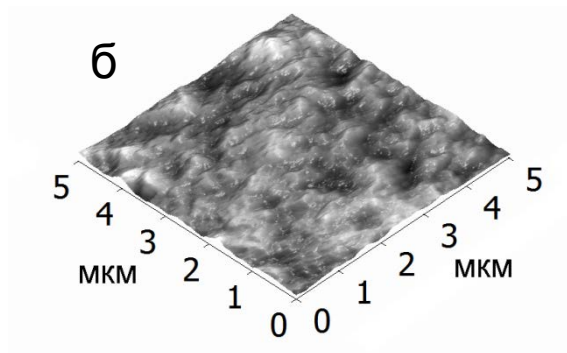
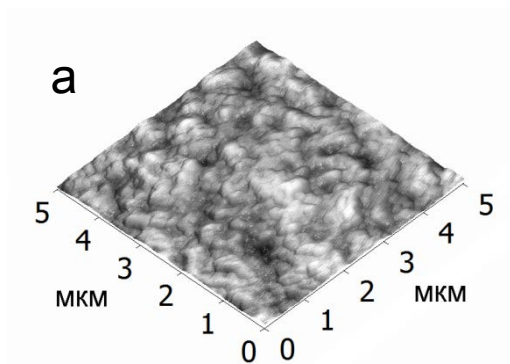
Главным преимуществом применения импульсного режима по сравнению с традиционным нанесением гальванопокрытий на постоянном токе состоит в значительно большем количестве независимых параметров, контролирующих процесс осаждения.

В режиме постоянного тока, по существу, имеется лишь один независимый параметр – плотность тока.

В импульсном режиме, напротив, одна и та же средняя плотность тока может соответствовать неограниченному числу набору параметров осаждения:

- пиковая плотность тока ( $I_p$ ),
- длительность импульса ( $t_{on}$ )
- интервал между импульсами ( $t_{off}$ ),

что расширяет возможности управления процессом осаждения с целью получения покрытий с определенной микроструктурой и требуемыми свойствами.



АСМ-изображения поверхности покрытий Au-Ni, осажденных при импульсном (а,б) и постоянном токе (в,г) с пиковой плотностью тока 2 (а,в) и 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (б,г)