

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А Соловьёв

**ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ
(МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ)**

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 621.793.7(075.8)

ББК 34.55:34.663я73

К82

Кривобоков В.П.

К82 Плазменные покрытия (методы и оборудование): учебное пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьёв. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 104 с.

ISBN 5-98298-191-5

Дается обзор современных методов получения покрытий с использованием низкотемпературной плазмы.

Систематизируются основные, используемые в настоящее время методы нанесения покрытий, рассматриваются методы ассистированного плазмой химического газофазного и физического газофазного осаждения. Отдельно представлены основные типы вакуумных технологических установок для нанесения покрытий плазменными методами.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Технология водородной энергетики, энергоснабжение и возобновляемые источники энергии» и предназначено для студентов, обучающихся на факультетах физико-технического профиля.

УДК 621.793.7(075.8)

ББК 34.55:34.663я73

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета

Рецензент

Доктор технических наук, профессор ТУСУРа
Е.М. Окс

ISBN 5-98298-192-3

© Кривобоков В.П., Сочугов Н.С., Соловьёв А.А., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| Введение | 4 |
| 1. Классификация методов нанесения покрытий | 10 |
| 2. Ассистированное плазмой химическое газофазное осаждение покрытий | 13 |
| 2.1. Методы нанесения покрытий ассистированным плазмой химическим газофазным осаждением | 18 |
| 2.2. Конструкции низкоэнергетичных ионных источников | 21 |
| 2.3. Активируемое лазером или электронным пучком химическое газофазное осаждение покрытий | 33 |
| 2.4. Фотохимическое газофазное осаждение покрытий | 36 |
| 3. Физическое газофазное осаждение покрытий | 39 |
| 3.1. Нанесение покрытий с использованием процесса испарения | 39 |
| 3.1.1. Общая характеристика процесса | 39 |
| 3.1.2. Испарители с резистивным, индукционным нагревом и нагревом излучением | 42 |
| 3.1.3. Испарители с электронно-лучевым нагревом | 43 |
| 3.1.4. Электродуговые испарители | 46 |
| 3.1.5. Лазерно-лучевые испарители | 49 |
| 3.2. Нанесение покрытий с использованием процесса распыления | 50 |
| 3.2.1. Общая характеристика процесса | 50 |
| 3.2.2. Распыление ионным пучком | 52 |
| 3.2.3. Планарное диодное и триодное распыление | 55 |
| 3.2.4. Магнетронное распыление | 56 |
| 3.3. Метод ионного осаждения | 61 |
| 3.4. Ионно-ассистированное осаждение покрытий | 63 |
| 3.5. Ионизированное кластерно-лучевое нанесение покрытий | 65 |
| 3.6. Пути повышения эффективности магнетронных распылительных систем | 78 |
| 4. Вакуумные технологические установки для нанесения покрытий | 92 |
| Список литературы | 98 |
| Рекомендуемая литература | 103 |

ВВЕДЕНИЕ

Проблема нанесения тонкопленочных покрытий является едва ли не самой обширной среди современных актуальных направлений технологии и материаловедения. В ней переплетаются научные аспекты, относящиеся к физике, химии, механике. Тонкопленочные покрытия применяются во многих областях человеческой жизнедеятельности и потребность в них постоянно возрастает. Хорошим примером важности их применений является полупроводниковая и оптическая промышленность. Высокие темпы развития этих наукоемких отраслей промышленности требуют непрерывного повышения качества, прочности и долговечности покрытий. Реализация этих требований напрямую зависит от достижений в конструировании оборудования и совершенствовании технологий получения тонких пленок.

Значение тонкопленочных покрытий в современном мире велико. Известно, что многие требования, предъявляемые к промышленному изделию, в основном определяются свойствами поверхностного слоя материала, из которого оно изготовлено. Использование дорогих и дефицитных материалов для производства изделий часто бывает нецелесообразным. Поэтому на практике задача получения требуемых свойств изделия решается за счет использования материалов со специальными покрытиями, обеспечивающими нужный комплекс свойств.

Использование покрытий дает возможность объединять свойства двух и более материалов (подложки и покрытия), в результате чего получившаяся система обладает характеристиками, которые не могут быть получены при использовании одного материала. Выбор конкретной системы покрытия определяется балансом между результатами и затратами, т.е. соотношением между улучшением эксплуатационных характеристик изделия и стоимостью нанесения соответствующего покрытия.

Применения покрытий могут быть самыми разнообразными. Существуют упрочняющие, износостойкие, высокотемпературные, оптические, биосовместимые, декоративные покрытия.

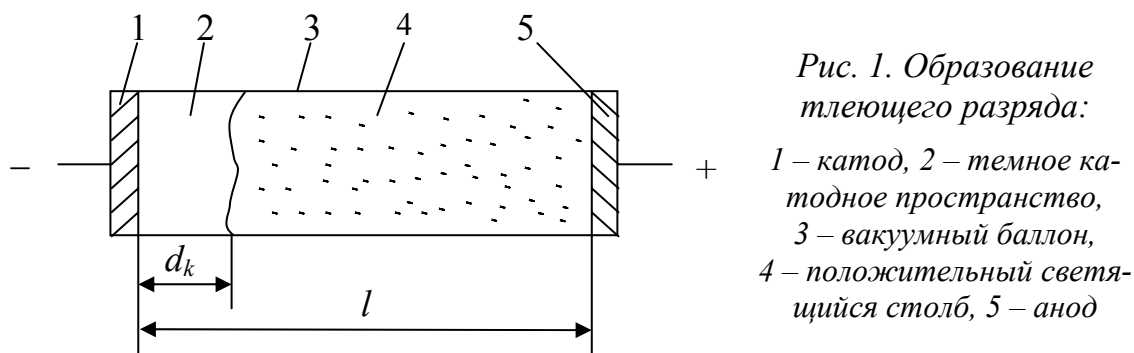
Среди множества различных методов нанесения покрытий особое место занимают вакуумные ионно-плазменные методы, в которых используется низкотемпературная газоразрядная плазма.

В отличие о высокотемпературной плазмы, наиболее перспективным применением, которой является управляемый термоядерный синтез, низкотемпературная газоразрядная плазма широко используется в промышленных технологиях. Низкотемпературная плазма – это слабоионизованный разреженный газ при давлении 10^{-3} – 10 Па со степенью ионизации 10^{-6} – 10^{-4} (концентрация электронов 10^9 – 10^{12} см⁻³), в котором электроны имеют среднюю энергию 1–10 эВ (температура порядка 10^4 – 10^5 К), в то время как тяжелые газовые частицы (ионы, атомы, молекулы) имеют

среднюю энергию на два порядка ниже (температура 300–500 К). Поскольку электроны обладают энергией, достаточной для возбуждения, диссоциации и ионизации атомов и молекул, то выход продуктов реакций в низкотемпературной плазме значительно больше термодинамически равновесного, рассчитанного исходя из температуры газа, которая близка к температуре окружающей среды. Это позволяет более эффективно, с меньшими затратами энергии и реагентов проводить процессы осаждения пленок. Для создания низкотемпературной плазмы обычно используются тлеющий, дуговой разряды и разряды в быстропеременных электрических полях высокочастотного (0.1–100 МГц), сверхвысокочастотного (1–100 ГГц) и оптического (10^{14} – 10^{16} Гц) диапазона частот.

Тлеющий разряд является одним из видов стационарного разряда в газах. Сущность его можно пояснить на простейшем устройстве, показанном на рис. 1. С двух сторон в вакуумный стеклянный баллон 3 впаяны два металлических дискообразных электрода – катод 1 и анод 5. При давлении порядка 0.1–10 Па и подаче напряжения около 3–4 кВ в результате ионизации газа в баллоне возникнет свечение, которое и является внешним признаком тлеющего разряда.

Подробно не рассматривая структуру тлеющего разряда, можно разделить разрядное пространство на две области: темную катодную 2 и положительный светящийся столб 4. Толщина d_k темного катодного пространства приблизительно равна среднему расстоянию, которое проходит электрон от катода до первого ионизирующего столкновения.



Так как при дальнейшем движении к аноду электрон способен многократно ионизировать частицы газа, непосредственно за темным катодным пространством образуется область ионизированного газа. Свечение положительного столба объясняется возбуждением нейтральных молекул газа при их столкновении с электронами. В положительном столбе тлеющего разряда концентрации ионов и электронов примерно одинаковы и лежат в диапазоне 10^9 – 10^{11} см⁻³.

Для тлеющего разряда характерно падение приложенного напряжения в основном на темном катодном пространстве. Поэтому в данной

области, где сосредоточено максимальное электрическое поле, электроны ускоряются до энергии ионизации газа, в результате чего поддерживается разряд. В положительном столбе падение напряжения мало. Ионы, ускоренные в темном катодном пространстве в направлении катода, бомбардируют его и распыляют его поверхность. Одновременно с этим происходит выбивание электронов с поверхности катода за счет вторичной ионно-электронной эмиссии, что обеспечивает постоянный приток электронов для поддержания разряда.

Дуговой разряд является сильноточным разрядом с низким падением напряжения. При повышении тока в аномальном тлеющем разряде происходит разогрев катода и начинается термоэлектронная эмиссия. Для поддержания тока в разряде уже не требуется столь высокого напряжения, необходимость во вторичной ионно-электронной эмиссии отпадает вообще и напряжение уменьшается до значений порядка 10–20 В. Механизмами вторичной эмиссии при этом могут быть термоэлектронная, автоэлектронная или термоавтоэлектронная эмиссии. Падения напряжения в катодном и анодном слоях в дуговом разряде в противоположность тлеющему разряду одинаковы по порядку величины. Катодное падение – обычно величина порядка потенциала возбуждения газа (~ 10 В), тогда как величина анодного падения составляет 3–10 В. Малое катодное падение означает, что вторичная электронная эмиссия играет ничтожную роль в поддержании разрядного тока. Поскольку для дугового разряда характерны большие токи ($1-10^5$ А) и высокие плотности тока на катоде ($j = 10^2-10^8$ А/см²), то это приводит к сильной эрозии катода и поступлению материала электродов в разрядный промежуток. Поэтому плазма дуги содержит компоненты как окружающего газа, так и материала катода.

Популярность вакуумных ионно-плазменных методов обусловлена следующими факторами:

- возможностью достижения высокой чистоты покрытий и однородности их толщины;
- возможностью формирования сложных покрытий различного стехиометрического состава;
- возможностью нанесения высокоадгезионных покрытий;
- возможностью проведения процесса нанесения при низкой температуре подложки, что позволяет обрабатывать даже легкоплавкие материалы;
- возможностью высокоскоростного нанесения покрытий;
- возможностью точного регулирования технологических процессов и их полной автоматизации;
- безопасностью для окружающей среды и экономическая выгодность.

Также известно, что в ионизованном или возбужденном состоянии атомы и молекулы легче взаимодействуют друг с другом, делая процесс нанесения покрытий более эффективным с разных точек зрения.

Процесс нанесения тонких пленок в вакууме состоит в создании (генерации) потока частиц, направленного в сторону обрабатываемой подложки, и последующей их конденсации с образованием тонкопленочных слоев на покрываемой поверхности. Таким образом, при нанесении тонких пленок одновременно протекают три основных процесса: генерация направленного потока частиц осаждаемого вещества; пролет частиц в разреженном (вакуумном) пространстве от их источника к обрабатываемой поверхности; осаждение (конденсация) частиц на поверхности с образованием тонкопленочных слоев.

В соответствии с этим вакуумные установки для нанесения тонких пленок, несмотря на многообразие их назначений и конструктивного оформления, состоят из следующих основных элементов: источника генерации потока частиц осаждаемого материала; вакуумной системы, обеспечивающей требуемые условия для проведения технологического процесса; транспортно-позиционирующих устройств, обеспечивающих ввод подложек в зону нанесения пленок и ориентирование обрабатываемых поверхностей относительно потока частиц наносимого материала.

Для понимания физических явлений, происходящих при нанесении тонких пленок в вакууме, необходимо знать, что процесс роста пленки на подложке состоит из двух основных этапов: начального и завершающего. Рассмотрим, как взаимодействуют наносимые частицы в вакууме и на подложке (рис. 2).

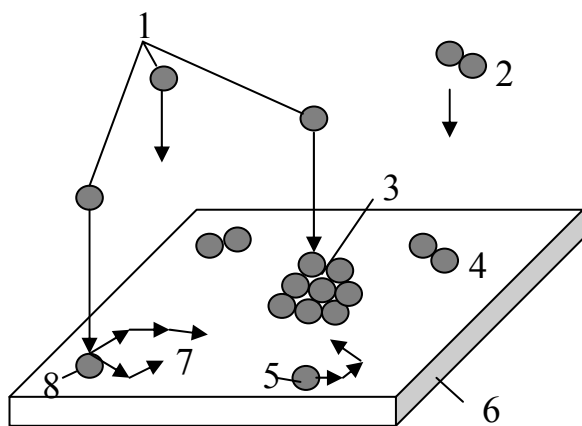


Рис. 2. Взаимодействие осаждаемых частиц с подложкой:

- 1 – частицы в вакуумном пространстве, 2 – дуплет частиц,*
- 3 – центр кристаллизации,*
- 4 – адсорбированный дуплет частиц, 5 – рост кристаллита за счет мигрирующих частиц, 6 – подложка,*
- 7 – поверхностная миграция частиц,*
- 8 – адсорбированная частица*

Покинувшие поверхность источника частицы 1 вещества движутся через вакуумное пространство с большими скоростями (порядка сотен и даже тысяч метров в секунду) к подложке 6 и достигают ее поверхности, отдавая ей при столкновении часть своей энергии (например, частица 8). Доля передаваемой энергии тем меньше, чем выше температура подложки. Сохранив при этом некоторый избыток энергии, частица 8 вещества способна перемещаться (мигрировать) по поверхности подложки, как это показано ломаными стрелками 7.

При миграции по поверхности частица постепенно теряет избыток своей энергии, стремясь к тепловому равновесию с подложкой, и при этом может произойти следующее. Если на пути движения частица потеряет избыток своей энергии, она фиксируется на подложке (конденсируется). Встретив же на пути движения другую мигрирующую частицу (или группу частиц), она вступит с ней в сильную связь (металлическую), создав адсорбированный дуплет 4. При достаточно крупном объединении такие частицы полностью теряют способность мигрировать и фиксируются на подложке, становясь центром кристаллизации 3.

Вокруг отдельных центров кристаллизации происходит рост кристаллитов, которые впоследствии срастаются и образуют сплошную пленку. Рост кристаллитов происходит как за счет мигрирующих по поверхности частиц 5, так и в результате непосредственного осаждения частиц 1 на поверхность кристаллитов. Возможно также образование дуплетов 2 в вакуумном пространстве при столкновении двух частиц, которые в конечном итоге адсорбируются на подложке. Различные загрязнения в виде пылинок и следов органических загрязнений существенно искажают процесс роста пленок и ухудшают их качество.

Образованием сплошной пленки заканчивается начальный этап процесса. Так как с этого момента качество поверхности подложки перестает влиять на свойства наносимой пленки, начальный этап имеет решающее значение в их формировании. На завершающем этапе происходит рост пленки до необходимой толщины.

При прочих неизменных условиях рост температуры подложки увеличивает энергию, то есть подвижность адсорбированных атомов, что повышает вероятность встречи мигрирующих атомов и приводит к формированию пленки крупнокристаллической структуры. Кроме того, при увеличении плотности падающего пучка повышается вероятность образования дуплетов и многоатомных кластеров. В то же время рост количества центров кристаллизации способствует образованию пленки мелкокристаллической структуры. Эти факторы обуславливают необходимость стабильного поддержания температуры подложек и скорости осаждения материала.

В связи с обширностью проблемы получения тонкопленочных покрытий с заданными свойствами задача данного учебного пособия ограничивается обзором:

- современных высокопроизводительных методов нанесения покрытий с акцентом на характеристики используемых в них технологических устройств;
- возможных способов повышения эффективности наиболее интересных технологических устройств, предназначенных для создания ионно-плазменных потоков;
- конструкций вакуумных установок, используемых для осаждения покрытий в промышленном масштабе.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Методы получения покрытий классифицируются исходя из физической сущности процессов, лежащих в их основе и определяющих физико-механические и эксплуатационные свойства покрытий:

- 1) по состоянию вещества для получения покрытий (твердое, жидкое, атомарное или ионизованное);
- 2) по способу получения вещества для нанесения покрытий (CVD, PVD и комбинированные);
- 3) по составу транспортной, защитной или реакционной атмосферы (вакуум, инертный газ, плазма, реактивный газ);
- 4) по способу активации процесса формирования покрытий (термический, плазменный, ионная бомбардировка, электронная или фотонная стимуляция);
- 5) по характеру процессов, протекающих в зоне формирования покрытий (физическая конденсация, химические или плазмохимические реакции, диффузионное насыщение и т.п.).

Такое большое число классификационных признаков для способов получения покрытий обусловлено разнообразием методов нанесения и существенным отличием свойств покрытий, получаемых разными методами.

Наиболее часто методы вакуумного ионно–плазменного нанесения покрытий делятся по способу формирования потоков осаждаемых частиц на методы ассистированного плазмой химического газофазного осаждения (PACVD – plasma assisted chemical vapour deposition) и методы физического газофазного осаждения (PVD – physical vapour deposition).

К первому классу относятся технологии, в которых покрытие образуется в результате химических реакций, протекающих в плазме, возбуждаемой тлеющим, дуговым ВЧ или СВЧ разрядами. Ко второй группе технологий относятся методы, в которых покрытие на подложке осаждается из паровой фазы, получаемой за счет распыления или испарения поверхности мишени из наносимого материала. Основными из них являются вакуумное дуговое распыление, лазерная абляция, распыление ионным пучком, магнетронное распыление и термическое испарение.

Химическое газофазное осаждение (CVD) является процессом, в котором устойчивые твердые продукты реакции зарождаются и растут на подложке в среде с протекающими в ней химическими реакциями (диссоциация, восстановление и др.). В этом процессе используются различные источники энергии, такие, например, как плазма, ультрафиолетовое излучение и т.д. Процесс CVD, активируемого плазмой (PACVD), разработан относительно недавно (1974–1978 гг.) главным образом для получения тонких пленок, предназначенных для исследования в микроэлектронике, оптике и солнечной энергетике.

В процессе PACVD покрытие на подложке образуется в ходе химических реакций, активируемых электрическим разрядом в газовой фазе. Основное преимущество процесса PACVD заключается в том, что используются относительно низкие температуры подложек ($< 300^{\circ}\text{C}$), достигаются лучшая покрывающая способность и адгезия, процесс лучше контролируется. Вместо тепловой энергии газы-реагенты активируются быстрыми электронами.

Другим преимуществом процесса PACVD является то, что часто достигаются более высокие скорости осаждения, чем в процессе обычного (термического) CVD. И это предоставляет большие возможности в выборе различных технологических параметров, хотя контролировать их оказывается сложнее. В работе [1] проведено сравнение процесса CVD, активируемого плазмой, с обычными процессами PVD и CVD для износостойких и коррозионно-стойких покрытий. Их взаимодополняющие характеристики эффективно объединяются в процессе PACVD.

Осаждение чистых материалов этим методом фактически невозможно (за исключением полимеров), поскольку почти все недесорбируемые газы удерживаются покрытием. Это одно из основных ограничений, которое иногда превращается в преимущество, как, например в случае нанесения аморфного кремния, содержащего H_2 . Другой недостаток – сильное взаимодействие плазмы с растущей пленкой. Высокая скорость осаждения приводит к плохой контролируемости однородности и требует тщательной отладки реакционной установки.

В процессе PACVD могут быть выделены четыре стадии: 1) получение плазмы, 2) химическая диссоциация и разложение в результате столкновений с электронами, 3) транспортная реакция, 4) формирование покрытия на подложке.

Метод PACVD отличается от распыления тем, что используемые газы состоят из полиатомных молекул обычно с низкими потенциалами ионизации в отличие от, например, аргона при распылении. Применяются также более высокие давления (10–100 Па), что обеспечивает большую частоту столкновений и меньшую длину свободного пробега.

Процесс PACVD характеризуется разложением реагентов в разряде в таких условиях, в которых они обычно остаются стабильными и не реагирующими, например, при низкой температуре. Основным механизмом разложения в плазме – диссоциация при столкновениях с быстрыми электронами. Ионизация и диссоциация приводит к тому, что скорости реакций в плазме значительно выше скоростей химических процессов в электрически нейтральной системе даже при высоких температурах. Образование пленки происходит посредством адсорбции нейтрализованных радикалов, из связывания и роста пленки.

Термин «физическое газозафазное осаждение» описывает три основных способа нанесения покрытий: испарение, распыление и ионное осаждение. При физическом осаждении материал покрытия переходит в газовую фазу из твердого состояния в результате испарения под воздействием тепловой энергии или в результате распыления за счет кинетической энергии столкновения частиц материала. Все процессы PVD происходят в вакууме или в атмосфере рабочего газа при достаточно низком давлении (около 1 Па). Это необходимо для облегчения переноса частиц от источника (мишени) к изделию (подложке) при минимальном количестве столкновений с атомами или молекулами газа. Это же условие определяет обязательность прямого потока частиц. В результате покрытие наносится только на ту часть изделия, которая ориентирована к источнику частиц. Скорость осаждения (скорость нанесения покрытия) зависит в этом случае от относительного расположения источника и материала. Для равномерного нанесения покрытия необходимо систематизированное движение материала или применение нескольких, определенным образом расположенных источников. В то же время, покрытие наносится только на поверхности «в прямой видимости источника», оставляя другие без покрытия. Это абсолютно невозможно при использовании метода химического газозафазного осаждения.

Первоначально метод PVD применялся лишь для нанесения чистых металлов путем переноса их паров в вакууме без какого-либо участия химических реакций. Однако в настоящее время развитие данной технологии привело к исключительной гибкости процесса и обеспечило возможность нанесения широкой гаммы материалов. В общем случае и источник паровой фазы и подложка, на которую наносится материал, находятся в вакуумной камере. Возможные вариации рабочей атмосферы камеры, методов получения паровой фазы, а также потенциала смещения на подложке приводят к большому разнообразию методик нанесения покрытий и широкому спектру их свойств и структуры.

Процесс осаждения покрытий протекает, как правило, в несколько стадий:

1. Переход материала из твердой в паровую фазу.

2. Перенос паров от источника к подложке.
3. Конденсация паров на подложке, приводящая к зарождению и росту пленки.

Каждая из этих стадий нанесения покрытий может контролироваться независимо от остальных, что является большим преимуществом метода PVD над методом химического газофазного осаждения покрытий. Следует отметить, что вакуумное испарение обеспечивает гораздо более высокую скорость процесса, чем вакуумное распыление, но состав покрытия и скорость его осаждения легче контролировать при распылении. Для улучшения адгезии и структуры покрытия может применяться активация поверхности подложки с помощью плазмы. Ион с энергией 100 эВ обладает кинетической энергией, эквивалентной температуре 10^6 °С, и при осаждении таких ионов образуются покрытия с необычными свойствами, такие как твердые углеродные покрытия с алмазоподобной структурой. К другим преимуществам метода PVD относятся:

1. Исключительное разнообразие составов осаждаемого материала. Может наноситься практически любой металл, сплав, тугоплавкое соединение, некоторые типы полимеров и их смеси.
2. Возможность изменения температуры подложки в широких пределах.
3. Возможность наносить покрытия, не искажающие формы детали при высокой скорости осаждения.
4. Высокая чистота наносимого материала.
5. Хорошая связь покрытия с подложкой.
6. Превосходное качество поверхности покрытия, сравнимое с качеством исходной поверхности подложки.

В некоторых случаях CVD и PVD процессы могут быть одновременно объединены в одной камере для нанесения покрытий «гибридными» методами. Например, нанесение карбонитрида титана (TiC_xN_y или $Ti(CN)$) может осуществляться гибридными процессами, в которых атомы титана образуются за счет распыления титановой мишени, атомы углерода извлекаются из паров ацетилена, и все это происходит в атмосфере, содержащей азот.

Выбор того или иного метода нанесения покрытий зависит от многих факторов, основными из которых является природа материала покрытия, вид и состояние обрабатываемых поверхностей, требования к чистоте и толщине пленки, производительность процесса.

2. АССИСТИРОВАННОЕ ПЛАЗМОЙ ХИМИЧЕСКОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

При нанесении покрытий методом PACVD используются все модификации тлеющего ВЧ и СВЧ разрядов.

2.1. Методы нанесения покрытий ассистированным плазмой химическим газофазным осаждением

Углеродородная плазма тлеющего разряда с импульсным током использовалась, например, в работе [2] для нанесения толстых пленок алмаза. Установка для нанесения покрытий с диодной системой электродов схематически изображена на рис. 3. В качестве катода использовалась круглая молибденовая пластина диаметром 13 см и толщиной 1.5 см, нагреваемая до 1000°C . Вольфрамовая подложка диаметром 10 см располагалась на медном водоохлаждаемом аноде. Катод соединялся с источником питания, генерирующим импульсы с длительностью 1500 мкс и вре-

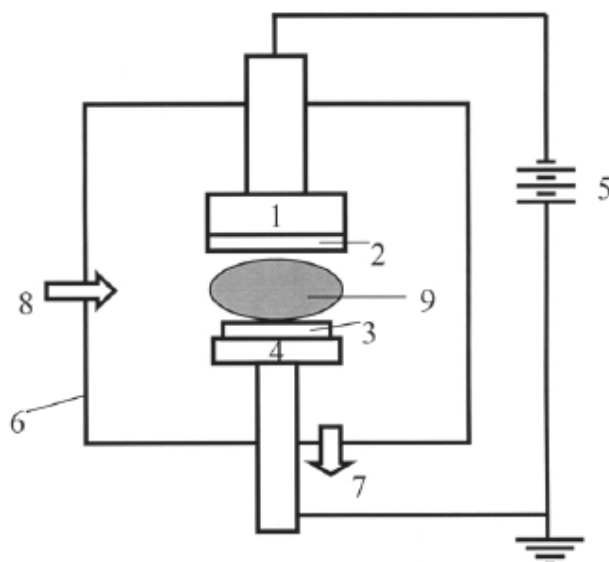


Рис. 3. Экспериментальная установка для нанесения пленок алмаза методом PACVD на постоянном токе [2]:

1 – держатель катода, 2 – катод, 3 – подложка, 4 – анод,
5 – источник питания постоянного тока, 6 – вакуумная камера,
7 – насос, 8 – газоотпуск, 9 – плазма

менем между импульсами 15 мкс. Использование импульсного тока позволило решить проблему дугообразования. Напряжение и ток изменялись в пределах от 850 до 950 В и от 35 до 50 А, соответственно.

Источником газа являлась смесь метана с водородом, напускаемая со скоростью 200 мл/мин. Рабочие давления лежали в пределах от 100 до 200 Торр. Эксперименты показали, что при содержании метана в водороде 6%, рабочем давлении 150 Торр и подводимой мощности 40 кВт скорость нанесения пленки алмаза составляет 11 мкм/ч. По утверждению авторов данный метод позволяет увеличить площадь подложки, скорость нанесения и качество пленки, посредством увеличения размера катода и подводимой мощности.

К одной из разновидностей тлеющего разряда относится разряд с полым катодом. Его достоинством является увеличение плотности плазмы в 100–1000 раз за счет перекрытия зон отрицательного свечения противоположных частей катода. Наиболее простыми формами полого катода являются цилиндрическая трубка или две прямоугольные параллельные пластины. Последняя конструкция наиболее проста для масштабирования и применялась в работе [3].

Схема используемого источника плазмы показана на рис. 4. Для того чтобы отделить реактивный газ от катода, использовался постоянный поток инертного газа через полый катод. Реактивный газ активировался энергетичными электронами из плазмы. Оптимальное рабочее давление данного источника плазмы равнялось 100 Па.

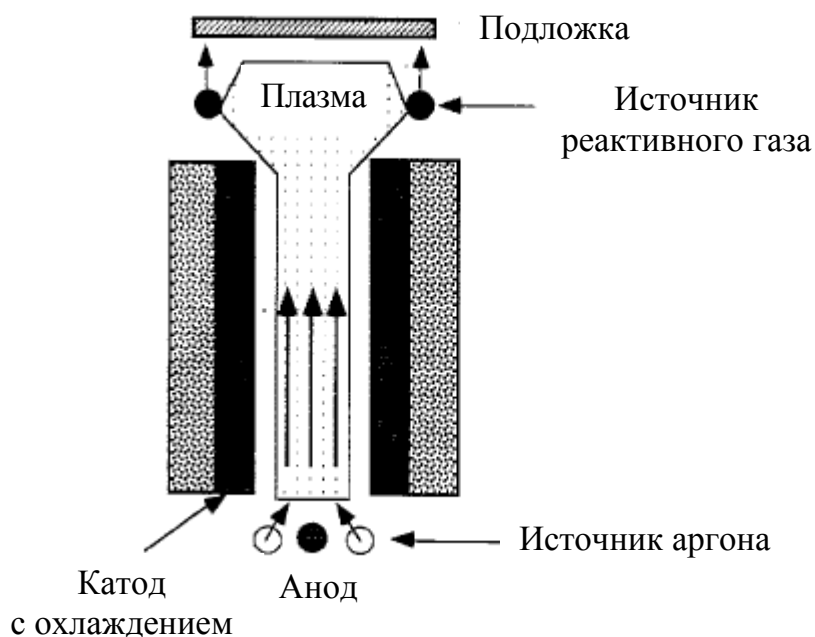


Рис. 4. Источник плазмы с полым катодом [3]

Первые эксперименты были проведены с источником плазмы, имеющим высоту 6 см и ширину 4 см (длина катода всегда равнялась 10 см). Затем высота и ширина катода были уменьшены в 4 раза для того чтобы увеличить плотность плазмы и уменьшить количество распыленного материала катода на подложке. Расход аргона и мощность также были уменьшены в 4 раза. По сравнению с первым источником скорость нанесения и однородность пленки не изменились. Это объясняется тем, что произошло увеличение в 4 раза плотности плазмы в полном катоде. Большинство экспериментов по нанесению гидрогенизированных углеродных (а-С:Н) пленок было проведено со второй конструкцией плазменного источника. В качестве газа-реагента использовался этан. Параметры процесса нанесения пленок представлены в табл. 1. Было обнаружено, что скорость нанесения пленки повышается с увеличением мощности разряда и расхода этана.

Таблица 1

Параметры нанесения а-С:Н пленок с помощью тлеющего разряда с полым катодом

| | |
|--------------------------------------|--------------|
| Рабочее давление | 80 Па |
| Расход аргона | 500 мл/мин |
| Расход этана | 25 мл/мин |
| Мощность | 0.7 кВт (DC) |
| Напряжение смещения подложки | -400 В (DC) |
| Расстояние до подложки | 80 мм |
| Скорость нанесения пленки (в центре) | 12 мкм/ч |
| Температура подложки | 200°C |

Реализовать нанесение покрытий на подложки большой площади можно за счет увеличения длины линейного полого катода в комбинации со сканированием подложки. Для повышения производительности или нанесения покрытий на стационарные подложки желательно двухмерное увеличение площади нанесения покрытий. Поскольку ширина полого катода коррелирует с длиной свободного пробега электронов и ионов, то она ограничена диапазоном нескольких сантиметров. Решением этой проблемы авторы считают создание мультикатодного плазменного источника. Разработанный источник, состоящий из пяти параллельно расположенных плоских полых катодов, имеет поперечное сечение размером 10 см × 10 см и позволяет получать достаточно однородное покрытие на площади 160 см². Хотя следует отметить, что в разряде с полым катодом невозможно достичь очень высоких степеней однородности.

Основой высокочастотной генерации разряда с полым катодом является частотно-модулированное постоянное напряжение V_S (самосмещение) в слое пространственного разряда у ВЧ электрода. ВЧ плазма играет роль виртуального анода, а слой пространственного заряда похож на область катодного падения в разряде с постоянным током. В системе с ВЧ полым катодом подложки окружены слоем пространственного заряда, который вызывает ионную бомбардировку пленки в ходе её нанесения. Типичным примером использования метода PACVD с ВЧ полым катодом является нанесение пленок нитрида кремния [4]. В экспериментах использовался трубчатый полый катод диаметром 3 мм. При расходе газа, пропускаемом через полый катод, 500 мл/мин и мощности 100 Вт скорость нанесения покрытия достигала 1000 мкм/ч. Толщина пленки, нанесенной на плоскую подложку, имела аксиально-симметричное распределение с максимумом, расположенным на оси катода. На рис. 5 показано распределение толщины Si-N покрытий, нанесенных при разных давлениях газа в реакторе. При большем давлении газа поток плазмы сжимается, и распределение толщины пленки имеет крутой максимум. Очевидно, что трубчатый полый катод не может быть подходящим инструментом для нанесения однородных покрытий на большие подложки.

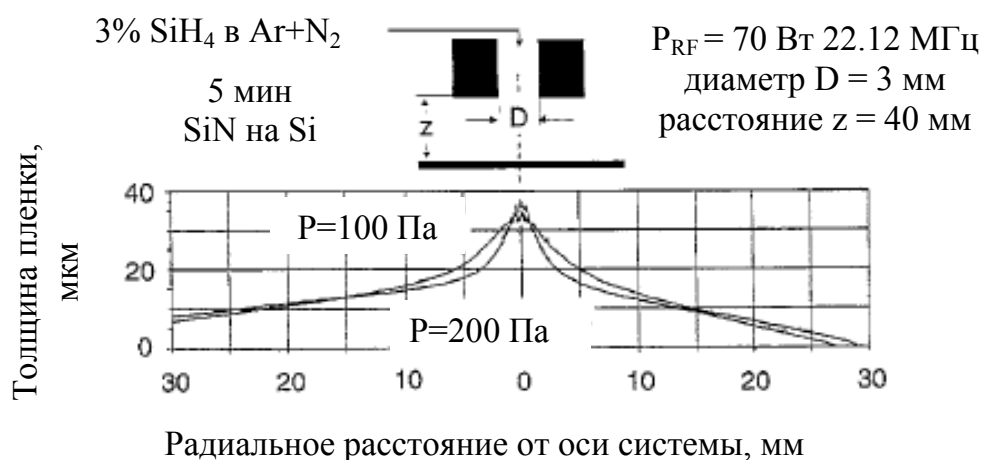


Рис. 5. Радиальные профили толщины Si-N пленки при разных давлениях рабочего газа [4]

В данное время высокочастотный тлеющий разряд широко используется в промышленности, но до сих пор существует проблема нанесения покрытий с высокой однородностью толщины на подложки большой площади. Большинство исследований сфокусировано на ВЧ разряде емкостного типа с диодной и коаксиальной конфигурацией электродов и рабочей частотой 13.56 МГц [5–7]. В работе [8] исследовалась

возможность нанесения a-Si:H и a-C:H пленок на подложки большой площади. На рис. 6 схематически представлена коаксиальная экспериментальная установка. Эксперименты показали, что скорость нанесения покрытий, в данной системе, увеличивается с увеличением мощности, давления в камере и частоты. В исследуемом диапазоне частот (3–30 МГц) скорость нанесения a-Si:H пленок составила 5–30 мкм/ч.

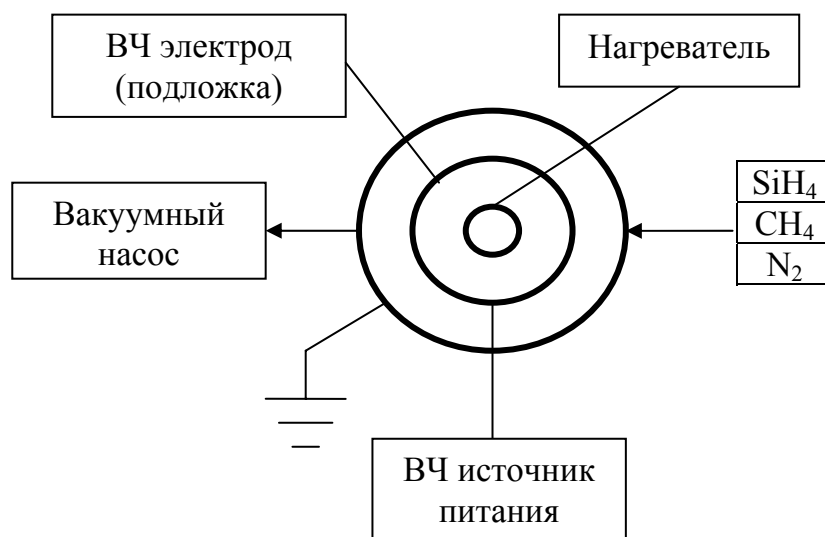
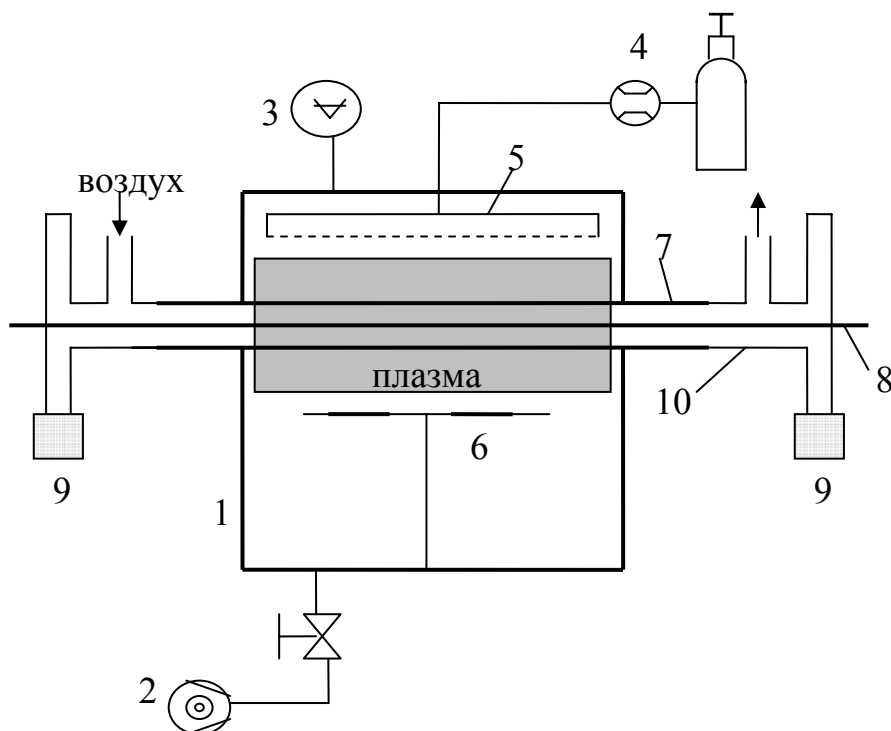


Рис. 6. Схематическое изображение коаксиального ВЧ реактора [8]

Переход от малых площадей нанесения пленок к большим требует соблюдения нескольких условий [8]. Первым условием перехода является постоянство давления и расстояния между электродами (закон Пашена). Во-вторых, постоянное значение плотности ВЧ мощности ($\pm 2.5\%$) является главным условием для равномерной скорости нанесения пленок ($\pm 5\%$). Однородное поглощение ВЧ мощности лежит в основе однородности нанесенных покрытий. В-третьих, большие объемы, при неизменном давлении, требуют более высокой скорости расхода газа. В-четвертых, магнитное поле для стабилизации разряда должно использоваться как в малых, так и в больших реакторах. Таким образом, постоянными параметрами при масштабировании являются: плотность мощности, давление, расстояние между электродами, частота и магнитное поле. Такие параметры, как мощность и расход газа должны масштабироваться с коэффициентом, определяемым из отношения площадей реакторов.

Результатом работы была реализация перехода от малых площадей нанесения пленок ($100\text{--}1000\text{ см}^2$) к большим (2500 см^2 для диодной и 5000 см^2 для коаксиальной системы электродов). Равномерное рассеяние ВЧ мощности дало однородность толщины нанесенной пленки около 5% .

В работе [9] для нанесения тонких пленок использовалась линейно протяженная плазма, возбуждаемая СВЧ излучением. Экспериментальная установка схематически представлена на рис. 7.



*Рис. 7. Схематическое изображение источника СВЧ плазмы [9]:
 1 – вакуумная камера, 2 – система откачки, 3 – вакуумметр, 4 – расходомер,
 5 – распределитель газа, 6 – подложки, 7 – кварцевая трубка,
 8 – медный стержень, 9 – магнетрон, 10 – коаксиальный волновод*

Источник плазмы был установлен в цилиндрической вакуумной камере 1 диаметром 800 мм. Система вакуумной откачки 2 позволяла работать в диапазоне давлений от 5 до 500 Па. Газ в вакуумную камеру подавался через распределительную систему 5, обеспечивающую его равномерное распространение по объему камеры. Два коаксиальных параллельных волновода располагались на расстоянии 90 мм друг от друга. Они представляют собой кварцевые трубки 7 с расположенными внутри них медными стержнями 8. СВЧ излучение генерировалось двумя магнетронами 9 с частотой 2.45 ГГц и мощностью 1.2 кВт, связанными друг с другом через коаксиальную линию 10. Микроволны распространялись в основном вдоль медного стержня и кварцевой трубки, заполненной воздухом при атмосферном давлении. При увеличении СВЧ мощности, плазма, возникающая на концах кварцевой трубки, постепенно распространялась к её центру, до тех пор, пока вся поверхность трубки не покрывалась плазмой. Рекомбинация частиц на поверх-

ности кварцевой трубки приводила к её нагреву, поэтому применялось охлаждение трубки потоком воздуха, пропускаемым внутри нее.

Пригодность данного источника плазмы для технологических применений демонстрировалась нанесением кварцеподобных пленок из смеси гексаметилдисилоксана с кислородом. В данном случае однородность толщины наносимых пленок достигается, главным образом, за счет использования распределенного газонапуска. Однородность скорости осаждения пленок составила менее 10 % на участке длиной 400 мм. При этом процесс происходил с довольно высокой концентрацией электронов в плазме, которая равнялась $9.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

СВЧ-ЭЦР плазма генерируется при более низких давлениях (10^{-5} – 10^{-3} Торр) чем плазма ВЧ разряда (10^{-2} –1 Торр). Так как плотность плазмы в обоих случаях примерно одинакова (10^{10} см^{-3}), то степень ионизации СВЧ-ЭЦР плазмы на три порядка превосходит степень ионизации ВЧ плазмы и составляет 10^{-3} – 10^{-1} . На рис. 8 представлено схематическое изображение установки для генерации ЭЦР плазмы [10]. СВЧ мощность вводится в вакуумную камеру через прямоугольный волновод и кварцевое окно.

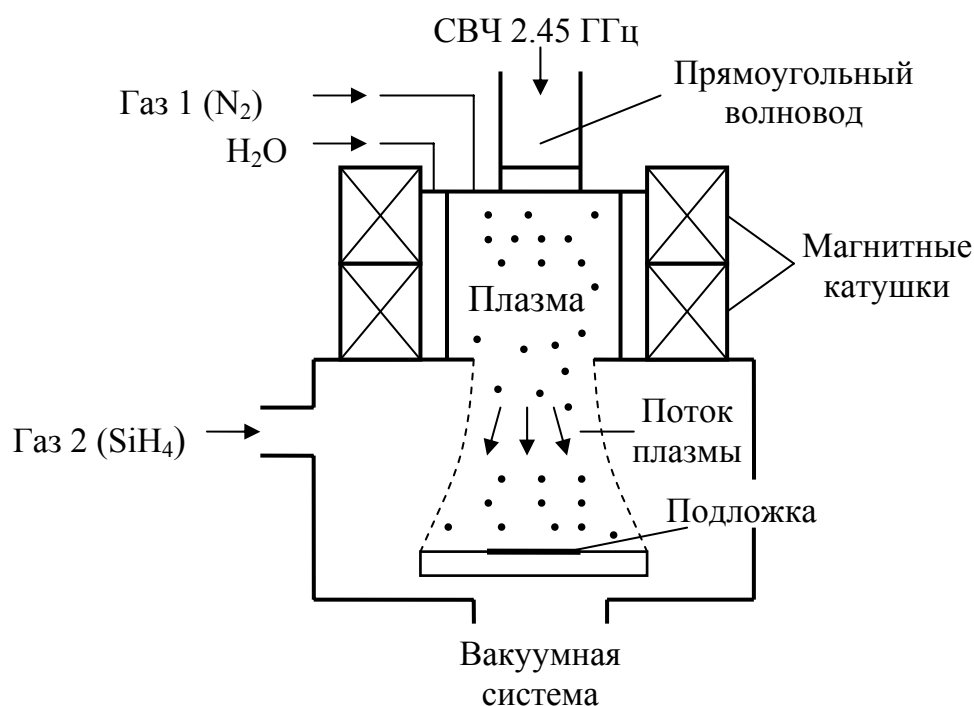


Рис. 8. Схема оборудования для генерации ЭЦР плазмы [10]

Камера, в которой происходит возбуждение ЭЦР плазмы, имеет диаметр 20 см и длину 20 см. Вокруг нее расположены магнитные катушки, позволяющие установить необходимую величину магнитного поля (875 Гс), для того чтобы циклотронная частота электронов совпала

с микроволновой частотой. В данной системе, ионы в форме плазменного потока вытягиваются (через окно диаметром 10 см) вдоль расходящегося магнитного поля в сторону подложки и формируют на ней область нанесения пленки диаметром 20 см. При этом достигается высокая плотность ионного тока на подложку ($3\text{--}5 \text{ mA/cm}^2$).

Были проведены эксперименты по нанесению нитрида кремния без нагрева подложки. В вакуумную камеру напускался азот и силан со скоростью 20 мл/мин и 30 мл/мин, соответственно. Эксперименты показали, что скорость нанесения SiN_4 растет от 10 до 70 нм/мин с увеличением СВЧ мощности от 100 до 300 Вт. Однородность толщины нанесенной пленки лежала в пределах 5 % на площади диаметром 10 см. Поэтому данный метод, безусловно, не сможет конкурировать по площади обрабатываемой поверхности с методами, использующими ВЧ или СВЧ разряд.

Нанесение покрытий также возможно и осаждением на подложку продуктов плазмохимических реакций в углеводородной плазме, образуемой с помощью ионного пучка, генерируемого автономным ионным источником. Привлекательность этого метода обусловлена тем, что ионные пучки более энергетичны, а многие ионные источники позволяют независимо контролировать траекторию ионов, их энергию и плотность.

В работе [11] говорится о нанесении алмазоподобных пленок с помощью протяженного ионного источника с замкнутым дрейфом электронов, конструкция которого схематически представлена на рис. 9. Работа ионного источника включает в себя подачу газа в зазор между катодом и анодом и положительного потенциала на анод. Радиальное магнитное поле заставляет электроны совершать замкнутое дрейфовое движение в ускоряющем канале, ширина которого обозначена буквой W на рис. 9, многократно ионизуя рабочий газ и создавая плазму. Ионы

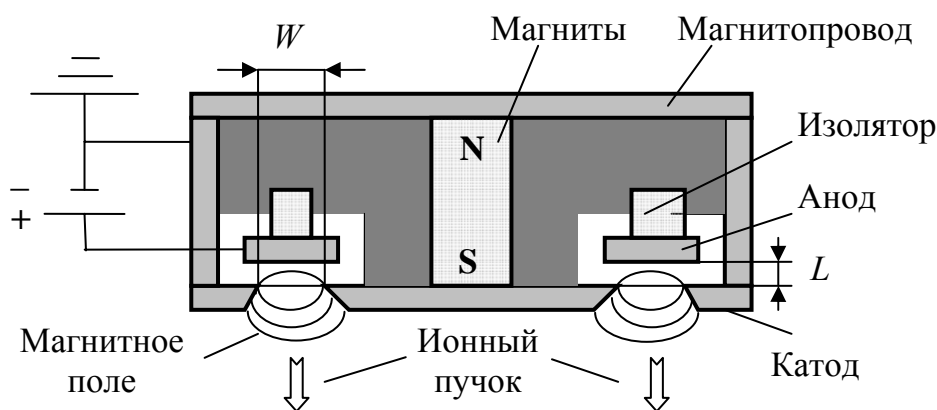


Рис. 9. Сечение ионного источника с замкнутым дрейфом электронов и анодным слоем (L – расстояние между катодом и анодом, W – ширина ускоряющего канала)

ускоряются электрическим полем в зазоре, образованном внутренней и внешней частями катода. В плазме происходит разложение углеводородного газа на ионы и активные частицы, которые затем осаждаются на подложке и формируют покрытие.

В табл. 2 представлен диапазон рабочих параметров ионного источника.

Таблица 2

Рабочие параметры ионного источника с замкнутым дрейфом электронов для нанесения алмазоподобных покрытий

| | |
|--------------------------------|---|
| Зазор между электродами, L | 1.5–3 мм |
| Ширина ускоряющего канала, W | 2–4 мм |
| Рабочее давление | 0.1–3 мТорр |
| Расход газа | 20–40 мл/мин |
| Напряжение на аноде U_A | 0.5–5 кВ |
| Энергия ионов | От 100 эВ и выше (примерно половина U_A) |
| Плотность ионного тока | От сотен мкА/см ² до нескольких мА/см ² |

Отличительной чертой данного ионного источника является высокая степень однородности наносимых покрытий. Показано, что ионный источник длиной 150 см имеет область нанесения покрытий с однородностью $\pm 2\%$, равную 122 см. При этом, в работе [12] говорится, что ионные источники данного типа позволяют достигать скорости нанесения алмазоподобных покрытий от 3.6 мкм/ч.

В связи с интересом, который вызывает метод нанесения покрытий осаждением из плазмы, образующейся с помощью ионного пучка, ниже будет приведен обзор конструкций ионных источников, формирующих пучки низкоэнергетичных (100–1000 эВ) ионов.

2.2. Конструкции низкоэнергетичных ионных источников

Ионный источник Кауфмана

Многоапертурный ионный источник Кауфмана, названный в честь изобретателя, широко используется в настоящее время [13]. Он относится к классу ионных источников, использующих электростатические сетки для экстракции и ускорения ионов. В этом источнике газ вводится в камеру, которая содержит накальный катод, эмитирующий электроны. Постоянные магниты используются для создания магнитного поля, поперечного движению электронов, повышающего эффективность ионизации газа. Имеются две сетки, экранирующая и ускоряющая, для экстракции ионов. Сетки обычно располагаются на расстоянии 1–2 мм друг

от друга и имеют одинаковое количество отверстий. Электроны, эмитируемые катодом, ионизуют молекулы газа в пространстве между катодом и окружающим его цилиндрическим анодом. Максимум сечения ионизации атомов аргона электронным ударом достигается при энергии электронов примерно 70 эВ. Поэтому разрядное напряжение данного ионного источника должно превышать потенциал ионизации атомов газа (15.6 эВ для аргона) и составлять 40–50 В. Часть образовавшихся ионов осаждается на стенках камеры, а другая часть проходит через отверстия в экранирующей сетке и ускоряется отрицательным потенциалом, приложенным к ускоряющей сетке. Сформированный ионный пучок может нейтрализоваться специальным катодом-нейтрализатором, эмитирующим электроны. Схематическое изображение ионного источника Кауфмана показано на рис. 10. Данный ионный источник позволяет получать моноэнергетичные пучки ионов (разброс по энергиям ионов не превышает 5–10 эВ) с током 0.2–1 А и энергией ионов 50–1500 эВ. Главным его достоинством является возможность независимо контролировать энергию и плотность тока ионов, а к недостатку следует отнести наличие накального катода, срок жизни которого резко снижается в атмосфере реактивных газов.

Последняя проблема может решаться при использовании в качестве источника плазмы ВЧ разряда емкостного или индуктивного типа.

Максимальный ток ионного пучка I_b , который может быть ускорен с помощью электростатических сеток, приблизительно определяется по формуле:

$$I_b = \frac{\varepsilon_0}{9} A_b \left(\frac{e}{m} \right)^{1/2} V_t^{3/2} / l_g^2,$$

где A_b – площадь сечения ионного пучка, V_t – напряжение между сетками, l_g – зазор между сетками, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Отношение $j/V^{3/2}$ называется первеансом. Максимальный первеанс является постоянным для конкретной системы электродов и газовых частиц. Поэтому максимально возможная плотность ионного тока пропорциональна $V^{3/2}$. Конструкция электростатических сеток позволяет получать расходящиеся, коллимированные или сфокусированные ионные пучки. Сфокусированные ионные пучки более предпочтительны при нанесении тонких пленок, а расходящиеся и коллимированные пучки используются чаще для ионного травления.

Недостатком сеточных ионных источников является проблематичность получения пучков ионов с низкими энергиями. Установка электростатических сеток требует их тщательной юстировки относительно друг друга, что снижает простоту и надежность такой системы. Поэтому

с практической точки зрения более выгодно использование, так называемых, бессеточных ионных источников. Данные устройства работают в режиме тлеющего разряда, в котором электроны могут двигаться, взаимодействуя с магнитным полем, как параллельно ионному потоку, так и перпендикулярно ему. В последнем случае электронный ток называется Холловским. В бессеточных ионных источниках Холловский ток является замкнутым.

Торцевой-Холловский ионный источник

Ионный источник типа Торцевого-Холловского (end Hall ion source) впервые был представлен А.И. Морозовым в 1978 году. Подробно его конструкция, изображенная на рис. 11, описана в литературе [14].

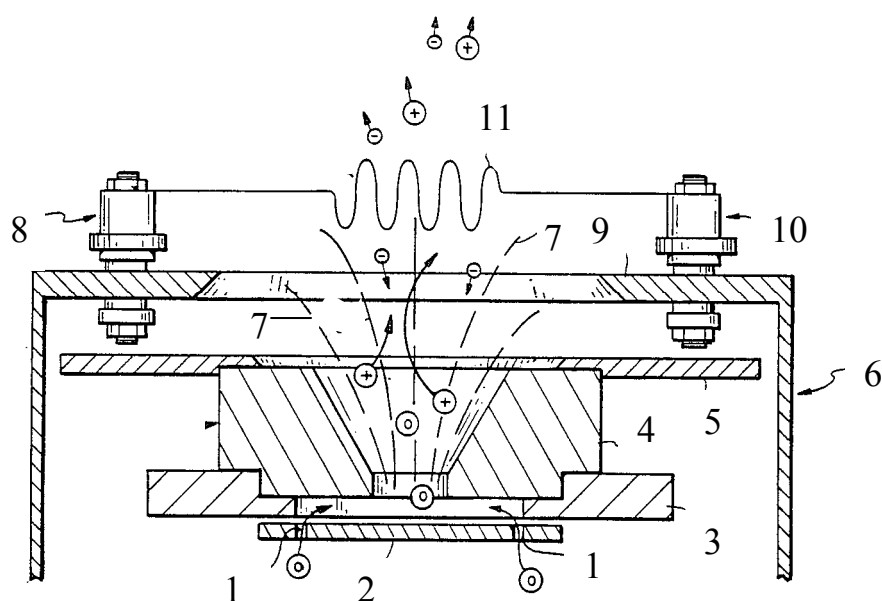


Рис. 11. Конструкция Торцевого-Холловского ионного источника [36]:

- 1 – отверстия для ввода газа, 2 – распределитель, 3 – кольцо, 4 – анод,
5 – кольцо, 6 – корпус ионного источника, 7 – линии магнитного поля,
8 – изолятор, 9 – внешний магнитный полюс, 10 – изолятор, 11 – катод.
Символами «o», «-» и «+» обозначаются нейтральные атомы,
электроны и ионы, соответственно*

Газ вводится в ионный источник через отверстия 1. Электроны, эмитированные катодом 12, следуют вдоль линий магнитного поля 7 в сторону анода 4, ионизируя атомы рабочего газа. Поскольку плотность нейтралов быстро падает в направлении от анода к катоду, то большинство ионизирующих столкновений происходит в окрестности анода. Образовавшиеся ионы ускоряются в сторону катода и оси симметрии

источника за счет градиента потенциала. Положительный объемный заряд ионов нейтрализуется частью электронов, покинувших катод.

Измерения энергий ионов, проведенные с помощью электрического зонда с отражающим потенциалом, показали, что средняя энергия ионов на оси пучка (25–120 эВ) равняется примерно 60 % от потенциала анода (20–200 В). Энергия ионов вне оси пучка имеет на несколько эВ меньшие значения. Максимальная плотность ионного тока (до 4 мА/см²) наблюдалась на оси пучка. Эксперименты показали, что при расходе кислорода 13.1 мл/мин разрядный ток и напряжение равняются 5 А и 84 В, соответственно, а ток пучка составляет 1.21 А. Время жизни катода, изготовленного из вольфрамовой проволоки диаметром 0.5 мм, в аргоне равнялось 20–22 часам, а в кислороде 9–14 часам. Другим недостатком данного источника является небольшой диапазон энергий извлекаемых ионов.

Микроволновый ионный источник.

В микроволновом ионном источнике для генерации плазмы вместо накаливаемого катода используется микроволновый генератор (2.45 ГГц). Как показано на рис. 12 сильное аксиальное магнитное поле (875 Гс) в микроволновом резонаторе вызывает явление электронно-циклотронного резонанса, усиливающего эффективность ионизации. Сетки на выходе из камеры служат для экстракции ионов. Данный тип ионного источника не имеет проблем со временем жизни накаливаемого катода в реактивной атмосфере, как источник Кауфмана, и позволяет извлекать ионы очень низкой энергии. Однако применение такого источника ионов ограничено сложностью и дороговизной используемого оборудования.

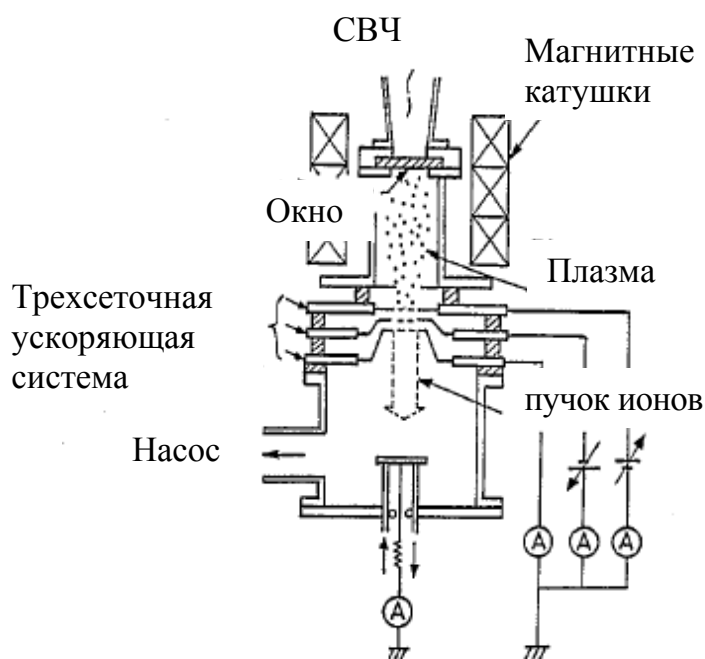


Рис. 12. Конструкция микроволнового ионного источника [13]

Ионный источник с плазменным катодом

Конструкция ионного источника с плазменным катодом [15] представлена на рис. 13. Плазменный катод образуется с помощью электронного эмиттера, изготовленного из LaB_6 , заземленного электрода, электронного экстрактора и цилиндрического постоянного магнита.

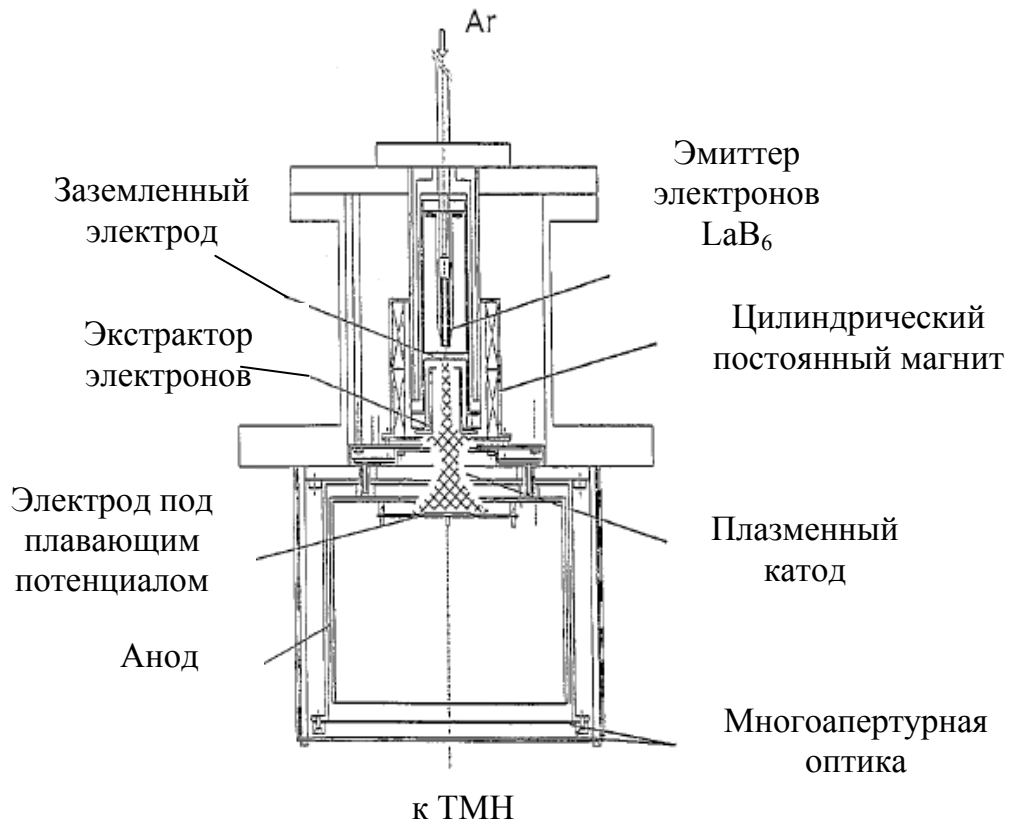


Рис. 13. Сечение ионного источника с плазменным катодом [15]

Данный источник ионов относится к классу источников с двухступенчатым разрядом, в котором плазма вначале генерируется в небольшой камере при относительно высоком давлении и низком напряжении между электронным эмиттером и промежуточным электродом, действующим как первичный анод. Затем плазма распространяется во вторую разрядную камеру в сильном осевом магнитном поле вследствие разницы давления между ними. В этой камере возникает тлеющий разряд, который происходит при гораздо более низком давлении и более высоком напряжении между промежуточным электродом, теперь действующим как катод, и главным анодом. Ионы извлекаются из разрядной камеры с помощью мультиапертурной оптики.

Постоянный магнит используется для создания аксиального магнитного поля, которое имеет максимум 1.1 кГс у заземленного электро-

да. Давление в камере плазменного катода равняется 1.8 Торр, а в рабочей камере $7.5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Газ подается в ионный источник через трубчатый электронный эмиттер. Плазменный катод работает в режиме дугового разряда постоянного тока с отрицательным напряжением от 30 до 40 В, приложенном к электронному эмиттеру и заземленному электроду. Рабочая камера имеет цилиндрический анод диаметром 200 мм и длиной 150 мм, электрод, находящийся под плавающим потенциалом, и многоапертурные сетки для экстракции ионов. Положительное напряжение в диапазоне от 30 до 120 В подается на анод и в рабочей камере загорается тлеющий разряд. Эксперименты показали, что при расходе Ar 20 мл/мин увеличение разрядного тока до 3 А приводит к резкому падению разрядного напряжения от 100 до 30 В, а при дальнейшем увеличении тока оно остается неизменным. Зондовые измерения показали, что концентрация плазмы на расстоянии 50 мм от низа анода изменяется в пределах 9 % на участке диаметром 90 мм, а максимальная концентрация плазмы составляет $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что недостатком всех перечисленных конструкций ионных источников является невозможность равномерной обработки ими подложек с большой площадью. Пожалуй, только ионные источники с замкнутым дрейфом электронов обладают конструкцией, позволяющей формировать ленточные пучки ионов с очень большой протяженностью и однородностью.

Ионные источники с замкнутым дрейфом электронов

Ионные источники с замкнутым дрейфом электронов относятся к классу бессеточных источников. Они были созданы на базе плазменных ускорителей с замкнутым дрейфом, используемых в качестве дополнительных двигателей для космических кораблей. Исследование этих ускорителей было начато независимо в СССР и США в начале 1960-х годов [16, 17]. Однако в США в 1970-х годах усилия исследователей были направлены на развитие других типов ускорителей. В СССР исследования были продолжены и развитие плазменных ускорителей с замкнутым дрейфом можно считать достижением именно советских и российских ученых.

Ионные источники с замкнутым дрейфом электронов можно разделить на две основные группы. Первая, это ионные источники с протяженной зоной ускорения, называемые также стационарными плазменными ускорителями или ускорителями с магнитным слоем. Ко второй группе относятся ионные источники с анодным слоем. Конструкции этих двух типов ионных источников представлены на рис. 9 и 14. Каждый из источников имеет магнитную систему, которая с помощью маг-

нитных катушек или постоянных магнитов, создает осесимметричное радиальное магнитное поле между внутренним и внешним полюсами магнитопровода.

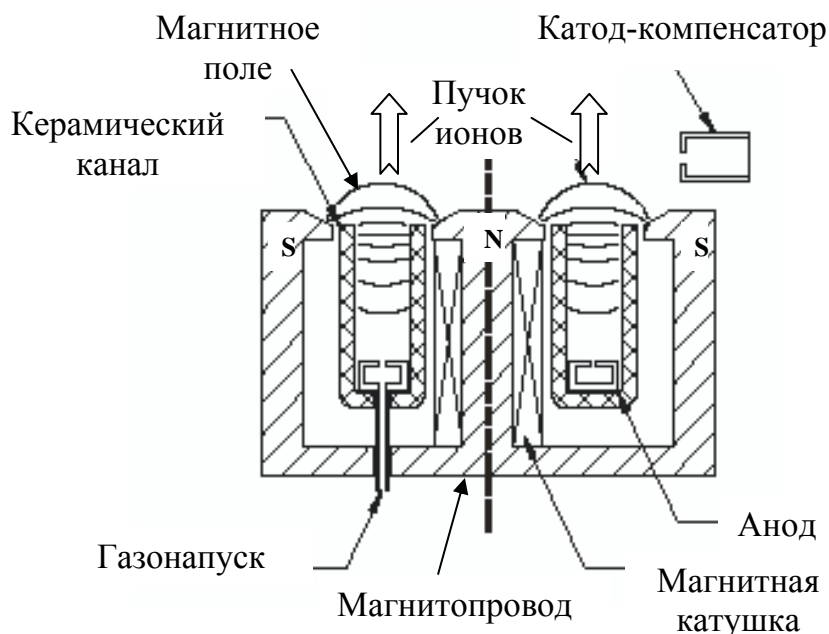


Рис. 14. Конструкция ионного источника с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения

После подачи положительного потенциала на анод между ним и катодом загорается электрический разряд со скрещенными аксиальным электрическим и радиальным магнитным полями. В этом случае электроны дрейфуют в азимутальном направлении по замкнутым траекториям, многократно ионизируя атомы рабочего газа и постепенно диффундируя к аноду. Образовавшиеся ионы ускоряются сильным электрическим полем, создающимся за счет пространственного заряда электронов, и покидают ионный источник через щель ускоряющего канала.

Отличительной чертой ионного источника с протяженной зоной ускорения являются керамические стенки ускоряющего канала, и длина этого канала, намного превышающая его ширину. Керамические стенки играют важную роль в работе источника. Столкновения с ними электронов и ионов вызывают эмиссию низкоэнергетичных электронов. Эти вторичные электроны поддерживают низкую температуру электронной компоненты плазмы, что в свою очередь приводит к протяженному и постепенному процессу ускорения ионов. Последний эффект лежал в основе названия данного типа ионного источника. Основные параметры ионного источника приведены в табл. 3. Следует отметить, что ионный источник с протяженной зоной ускорения требует наличия катода-

компенсатора для нейтрализации объемного заряда ионного пучка. Он может представлять собой накалившую нить или полый катод.

Таблица 3

Рабочие параметры ионного источника с протяженной зоной ускорения.

| | |
|------------------------|---|
| Напряжение на аноде | +160..+500 В |
| Ток разряда | 0.6–1 А и более (зависит от давления и размеров источника) |
| Степень ионизации газа | до 90 % |
| Плотность ионного тока | до 20 мА/см ² (зависит от давления и размеров источника) |
| Энергия ионов | 90–400 эВ |

Конструктивными особенностями ионного источника с анодным слоем являются проводящие стенки ускоряющего канала, и длина этого канала, меньшая, чем его ширина. В данном ионном источнике не существует процесса, ограничивающего температуру электронов. Поэтому происходит ее увеличение при движении электронов к аноду. Это увеличение температуры приводит к резкому повышению потенциала в области анода. Тонкий слой у анода, в котором происходит образование и ускорение ионов, стал основой названия данного типа ионного источника. Некоторые рабочие параметры ионного источника с анодным слоем были представлены в табл. 2.

Ионные источники с протяженной зоной ускорения лучше всего подходят для применения в космосе, т.к. они обладают большей энергетической эффективностью (т.е. большей частью мощности, превращаемой в энергию ионов). Что касается ионных источников с анодным слоем, то они лучше подходят для применения в промышленности, т.к. имеют более простую конструкцию и возможность масштабирования. Поэтому рассмотрим более подробно их конструкцию, режимы работы и рабочие параметры.

Аксиальное распределение радиального магнитного поля в ионном источнике с анодным слоем имеет колоколообразную форму с максимумом, расположенным около полюсов магнитной системы. В литературе [18] говорится, что анод источника должен находиться в области магнитного поля, имеющего значение 90–100 % от максимального. Экспериментально было найдено, что работа ионного источника улучшается в случае использования полого анода [19], т.к. при этом увеличивается площадь контакта анода с плазмой. Известно, что однородность параметров ионного пучка улучшается при напуске газа не в камеру, а в специальную газораспределительную магистраль, находящуюся внутри ионно-

го источника, что также дает возможность работать на более низких давлениях и тем самым уменьшить количество газовых включений в пленке. При выборе ширины ускоряющего канала W (рис. 9) необходимо учитывать, что чем больше эта величина, тем шире будет проекция ионного пучка на подложке. При $W = 2,4,6$ мм угол расхождения пучка ионов равняется $\pm 6\%$, $\pm 12\%$ и $\pm 15\%$, соответственно [20]. Более широкие пучки по определению имеют меньшую плотность ионного тока при таком же рабочем напряжении и давлении. Для того чтобы избежать распыления стенок ускоряющего канала ионами необходима оптимальная конфигурация магнитного поля в ускоряющем промежутке, достаточное охлаждение источника и правильная юстировка электромагнитной оптики. На рис. 15 показаны две возможные конструкции электродной системы ионного источника: неправильная (а) и правильная (б).

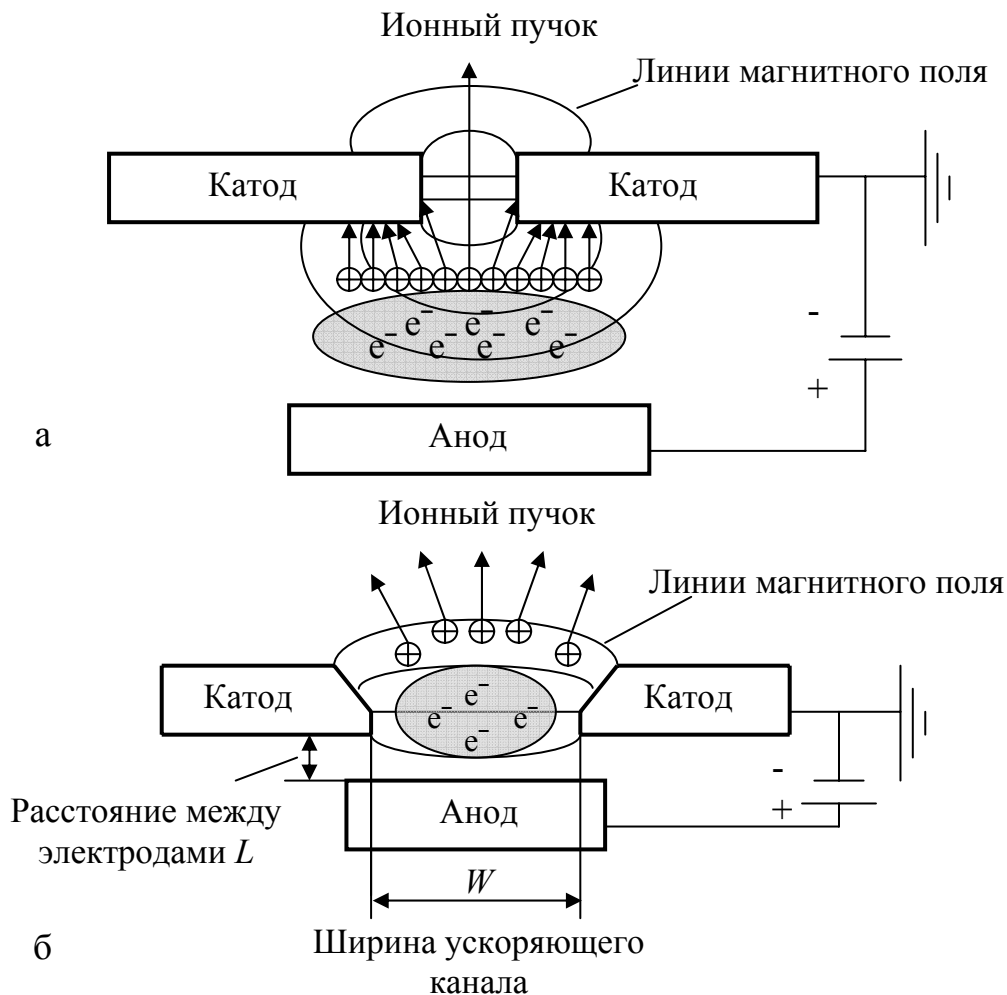


Рис. 15. Конструкции системы электродов ионного источника с анодным слоем: а) неправильная, б) правильная

В конструкции, изображенной на рис. 15, а, только ионы, образовавшиеся около щели в катоде, могут участвовать в формировании пучка, а остальные ионы направляются к катоду и распыляют его. В конструкции на рис. 15, б область с высокой концентрацией электронов смещена внутрь ускоряющего канала. Ионы, образовавшиеся в этой области, практически не участвуют в распылении катода, поскольку двигаются в направлении от него. Отсюда возникает правило: расстояние L от анода до ближайшего края катода должно быть много меньше ширины W ускоряющего канала, $L \ll W$.

Кроме того, в работе [21] говорится, что ток ионного пучка увеличивается за счет повышения эффективности ионизации в ускоряющем канале и снижения доли ионов, идущих на стенки этого канала, если анод выполнен с прямоугольной или клиновидной полостью в силу того, что лучше обеспечивается перпендикулярность скрещенных электрического и магнитного полей.

Известно, что ионный источник с анодным слоем имеет два режима работы: высоковольтный (с коллимированным пучком) и низковольтный (с рассеянным пучком). Вольт-амперные характеристики линейного ионного источника длиной 65 см в этих двух режимах приведены в табл. 4 и 5, которые были позаимствованы из работы [22].

Таблица 4

Вольт-амперные характеристики линейного ионного источника при расходе аргона 27.4 мл/мин (высоковольтный режим работы)

| | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|------|
| Напряжение разряда, В | 680 | 836 | 1140 | 1550 |
| Ток разряда, А | 0.06 | 0.08 | 0.12 | 0.16 |
| Ток пучка, А | 0.029 | 0.044 | 0.076 | 0.12 |

Таблица 5

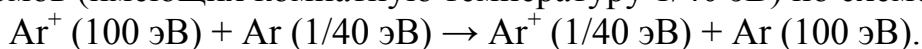
Вольт-амперные характеристики линейного ионного источника при расходе аргона 68.5 мл/мин (низковольтный режим работы)

| | | | | |
|-----------------------|-------|------|------|------|
| Напряжение разряда, В | 299 | 336 | 330 | 325 |
| Ток разряда, А | 0.63 | 4.26 | 7.16 | 9.82 |
| Ток пучка, А | 0.211 | 1.78 | 3.28 | 5.12 |

Режим с коллимированным пучком (основной режим) существует при низких давлениях рабочего газа (таблица 4). В этом режиме разрядный ток увеличивается с увеличением разрядного напряжения. Повышая рабочее давление, можно переключить ионный источник в режим с рассеянным пучком и много большим разрядным током, получаемым при почти постоянном напряжении (табл. 5). Это объясняется тем, что в режиме с кол-

лимированным пучком в ускоряющем канале циркулирует Холловский ток и объемный заряд электронов не скомпенсирован ионами, которые быстро уносятся от анода сильным электрическим полем. То есть в области ионизации не существует плазмы с типичным значением $n_e = n_i$. Поскольку Холловский ток увеличивается с повышением разрядного напряжения, то это приводит к увеличению числа ионизирующих столкновений и росту разрядного тока. При повышении давления, в ускоряющем канале начинает выполняться условие $n_e = n_i$, т.к. генерация ионов происходит быстрее удаления их из области ионизации. В этом режиме (с рассеянным пучком) ионный ток не ограничен пространственным зарядом и может достигать значений в 10 раз больших чем в режиме с коллимированным пучком. При этом теряется контроль таких параметров ионного пучка как энергия ионов и направленность.

К недостатку ионных источников с анодным слоем можно отнести отсутствие независимого контроля тока и энергии ионов. Повышая рабочее давление для увеличения ионного тока мы увеличиваем тем самым количество столкновений ионов с нейтральными атомами. Частые столкновения приводят к перезарядке энергетических ионов и нейтральных атомов (имеющих комнатную температуру 1/40 эВ) по схеме:



Образовавшиеся низкоэнергетические ионы теперь находятся далеко от анода и не могут ускориться до полного анодного потенциала. Это приводит к расширению энергетического спектра ионов. Считается, что средняя энергия ионов в ионном источнике с анодным слоем равняется примерно половине анодного напряжения.

Уникальные характеристики ионного источника с анодным слоем дают ему возможности использоваться во многих технологических операциях, таких как очистка и активация поверхностей подложек, ионное ассистирование PVD процессам и даже, как было показано, применяться непосредственно к нанесению покрытий. Особый интерес вызывает возможность нанесения твердых углеводородных покрытий на подложки большой площади.

Источники отрицательных ионов

Вышеописанные источники ионов применялись для генерации пучков положительных ионов. Определенную перспективу для технологического использования приобретают пучки отрицательных ионов. Практическое применение отрицательных ионов обусловлено следующими положительными аспектами технологии:

- возможность имплантации отрицательных ионов в диэлектрики и осаждения тонких пленок из пучков отрицательных ионов на диэлек-

трики без зарядки поверхности – отрицательный ион при внедрении в поверхность легко теряет слабосвязанный избыточный электрон, который удаляется с поверхности в результате вторичной электронной эмиссии; после установления динамического баланса на поверхности создается незначительный отрицательный заряд (несколько вольт);

- потенциальная энергия отрицательного иона (средство к электрону) значительно ниже потенциальной энергии положительного иона (потенциала ионизации), вследствие этого процесс образования тонкой пленки при осаждении из пучков отрицательных ионов зависит лишь от кинетической энергии иона.

Отрицательные ионы могут быть образованы путем двойной перезарядки или путем непосредственного вытягивания из источника отрицательных ионов.

Можно выделить два различных типа источников отрицательных ионов:

- поверхностные источники, в которых отрицательные ионы создаются в результате столкновений частиц с поверхностью, имеющей низкую работу выхода;
- объемные источники, в которых отрицательные ионы образуются в процессе столкновений электронов с молекулами или ионами в объеме плазмы разряда.

Наибольшее развитие в области модификации поверхности материалов получили поверхностные источники отрицательных ионов. В данном типе источников отрицательные ионы образуются в результате распыления поверхности металла, находящейся под отрицательным потенциалом, под воздействием положительных ионов. Атомы, распыленные с поверхности, ионизируются электронным ударом. Вероятность образования отрицательного иона увеличивается при снижении работы выхода поверхности. С этой целью поверхность металла покрывается монослоем цезия.

В одном из вариантов ионных источников применяется распыление ионами цезия. Ионы цезия образуются в результате непосредственной поверхностной ионизации паров цезия при соприкосновении с нагретой поверхностью. В этом случае цезий выполняет двойственную функцию: во-первых, действует как распыляющий агент и, во-вторых, снижает работу выхода поверхности мишени.

Более широко представлены ионные источники, в которых образование положительных ионов осуществляется в плазме инертного газа с добавлением паров цезия. Используется импульсный дуговой разряд между термоэлектродами из гексаборида лантана; в качестве несущего газа применяется ксенон; типичные величины тока пучков ионов Au^+ ,

Cu^- , Pt^- , Ni^- , Ag^- , C^- не превышают 10 мА. Увеличение площади мишени способствует росту тока пучка до 100 мА.

Наиболее перспективно использование безэлектродного разряда. Например, было произведено осаждение алмазных пленок из ионного источника распылительного типа в условиях бомбардировки ионами цезия, создаваемыми дополнительным СВЧ-источником (2.45 ГГц). При осаждении использовались пучки ионов C_2^- с энергией 50–100 эВ; разброс энергии не превышал 15 эВ. При реализации ВЧ-разряда (13.56 МГц) в ионных источниках распылительного типа получены пучки ионов Cu^- , C^- , C_2^- , Si^- , Si_2^- с интенсивностью в несколько миллиампер; в газовом режиме при работе с O_2 , SF_6 получены ионы O^- , F^- интенсивностью до 4 мА. Использование углеродной мишени и азота в качестве несущего газа позволило получить ионы CN^- , при осаждении из пучков которых сформированы пленки карбида углерода.

Таким образом, источники отрицательных ионов обладают рядом перспективных качеств с целью их применения для осаждения и травления тонких пленок пучком отрицательных ионов. На современном уровне их развития вследствие сложной конструкции, малой интенсивности пучка ионов и площади обрабатываемой поверхности, такие ионные источники не могут эффективно использоваться в промышленных целях.

2.3. Активируемое лазером или электронным пучком химическое газозофазное осаждение покрытий

Первоначально лазерный пучок использовался только для локализованного нагрева подложки при нанесении покрытий методом CVD. Затем лазер нашел применение для активизации атомов и молекул газа за счет поглощения ими энергии фотонов, что приводит к ускорению химических реакций в газовой фазе.

Изготовление субмикронных микроэлектронных устройств требует проведения множества физических и химических процессов (травление, ионная имплантация, нанесение покрытий), которые должны осуществляться с высоким уровнем контролируемости и пространственной однородности. При этом необходимо снижать длительность процессов, протекающих с нагревом подложки для того, чтобы минимизировать термодиффузию и перераспределение имплантированных примесей в подложке, а также снижать количество радиационных дефектов. Одним из способов контроля над уровнем вводимой энергии на каждом этапе производства микроэлектронных изделий является использование пучков фотонов или электронов с регулируемой энергией и направленностью.

Использование пучков энергетичных частиц в технологии нанесения тонких пленок дает следующие преимущества:

- высокую пространственную разрешающую способность,
- возможность проведения низкотемпературных процессов, минимизирующих влияние температуры на свойства подложки,
- возможность осуществления последовательных этапов обработки подложки без извлечения ее из вакуумной камеры, что уменьшает риск загрязнения и окисления поверхности изделия.

В обычных методах CVD при атмосферном или низком давлении процесс нанесения покрытий протекает при температуре подложки 600–1000 °С (энергии частиц ниже 0.1 эВ). Скорости нанесения покрытий в этом случае небольшие (10–100 нм/мин). Использование плазмы, содержащей электроны с энергиями несколько эВ (метод PACVD), позволило существенно улучшить параметры процесса химического газофазного осаждения покрытий, поскольку такой энергии электронов достаточно для диссоциации многих полиатомных молекул газа, используемого в качестве источника материала наносимого покрытия. Более эффективная диссоциация молекул газа плазменными электронами дала возможность наносить покрытия на подложки с температурой ниже 400 °С со скоростью выше 100 нм/мин. Но имеющиеся в плазме ионы могут обладать энергией несколько сотен эВ и, бомбардируя подложку, создавать дефекты на ее поверхности. Радиационные дефекты, производимые плазменными электронами и фотонами, не так существенны.

Обычно для нанесения покрытий применяется плазма аномального тлеющего разряда. Использование этого вида разряда совместно с катодом, выполненным из материала, обладающего высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии, позволяет извлекать из плазмы электронные пучки. Коэффициент вторичной электронной эмиссии γ характеризует количество вторичных электронов, выбиваемых из холодного катода одним ионом. Металлические катоды с тонкими слоями оксидов, нитридов или оксинитридов имеют $\gamma > 2$. Энергия электронов в пучке регулируется напряжением на катоде. Геометрия катода определяет направленность электронного пучка, поскольку катодный слой, в котором происходит ускорение электронов, повторяет форму катода. В плазме аномального тлеющего разряда энергетический спектр электронов имеет большую плотность высокоэнергетичных электронов, чем в плазме разряда с постоянным ВЧ или СВЧ током. Направляя такой электронный пучок на смесь рабочих газов, получаем эффективную диссоциацию молекул газа при их соударении с электронами. Образующиеся продукты реакции осаждаются на подложку и формируют покрытие.

Для диссоциации молекул газа в методе CVD может использоваться излучение эксимерного лазера в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Продукты фотодиссоциации, конденсируясь на подложке, создают покрытие. При этом энергетический спектр лазерного пучка существенно более моноэнергетичен по сравнению с электронным пучком, который имеет статистическое распределение электронов по энергиям. Поэтому процесс диссоциации фотонами имеет гораздо лучшую повторяемость. Еще одним достоинством ассистированного лазером процесса CVD, в отличие от метода PACVD, является возможность локализованного нанесения покрытий с использованием простой оптики для фокусировки пучка.

Установки для нанесения покрытий методом CVD с ассистированием электронным или лазерным пучком во многом схожи. Подложки обычно нагреваются до температуры 50–450 °С. Затем в камеру напускается смесь с рабочими газами и вводится электронный или лазерный пучок. Пучок распространяется вблизи подложки, параллельно ее поверхности, для того чтобы исключить возможность возникновения радиационных дефектов. Область диссоциации имеет хорошо выраженные границы, в отличие от метода PACVD, в котором плазма заполняет весь объем рабочей камеры.

Данным методом возможно осаждение как проводящих (Mo, Cr, W, Al), так и диэлектрических (SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃, AlN) покрытий.

В качестве примера в табл. 6 и 7 приведены типичные параметры осаждения SiO₂ и Si₃N₄ покрытий методом ассистированного лазером и электронным пучком химического газофазного осаждения, осаждения.

Таблица 6

*Параметры осаждения диоксида и нитрида кремния методом CVD с ассистированием лазерным пучком.
(ArF лазер, энергия 100 мДж/импульс, частота 100 Гц, длительность 10 нс/импульс)*

| Параметры процесса | SiO ₂ | Si ₃ N ₄ |
|----------------------------|--|--|
| Температура подложки, °С | 380 | 380 |
| Отношение расхода газов | N ₂ O/SiH ₄ /N ₂ :80/1/40 | NH ₃ / SiH ₄ /N ₂ :1/1/40 |
| Давление, Тор | 6 | 2 |
| Скорость осаждения, нм/мин | 80 | 70 |

Таблица 7

*Параметры осаждения диоксида и нитрида кремния
методом CVD с ассистированием электронным пучком*

| Параметры процесса | SiO ₂ | Si ₃ N ₄ |
|----------------------------|--|---|
| Температура подложки, °C | 350 | 400 |
| Отношение расхода газов | N ₂ O/SiH ₄ /N ₂ :75/1/75 | NH ₃ / SiH ₄ /N ₂ :60/1/44 |
| Давление, Тор | 0.25 | 0.35 |
| Скорость осаждения, нм/мин | 50 | 20 |
| Параметры пучка электронов | 4.7 кВ, 16 мА/см ² | 2.3 кВ, 13 мА/см ² |

Для того чтобы однородность покрытия, наносимого методом ассистированного электронным пучком CVD, составляла 4 % на подложке диаметром 100 мм, необходимо выполнение двух условий: диаметр катода должен на несколько сантиметров превышать диаметр подложки и газ должен равномерно распределяться над поверхностью подложки.

В обоих случаях ассистирования процесса CVD пучками частиц получаемые пленки обладают свойствами, сравнимыми с покрытиями, получаемыми методами обычного термического или ассистированного плазмой химического газофазного осаждения. Главными их достоинствами является высокая пространственная и временная контролируемость процесса обработки материалов.

2.4. Фотохимическое газофазное осаждение покрытий

Недостатком метода PACVD в некоторых случаях являются радиационные повреждения в покрытии, вызываемые заряженными частицами из окружающей подложку плазмы, которые обладают достаточной для этого энергией. Хотя большинство из этих повреждений может быть ликвидировано отжигом изделия при повышенной температуре, устраняется преимущество низкотемпературного нанесения покрытий.

Этот недостаток может быть исключен при фотохимическом газофазном осаждении покрытий (PCVD). Это относительно новый низкотемпературный способ нанесения тонких пленок. Фотоны, генерируемые лазерами, лампами или плазмой являются источниками энергии для диссоциации молекул и возбуждения атомов газов-реагентов. Образующиеся при этом продукты реакции, в отличие от процесса PACVD, являются электрически нейтральными свободными радикалами. Поскольку каждая молекула поглощает излучение только определенной длины волны, выбор энергии фотонов будет определять, какие именно

химические связи будут разрываться. Это обеспечит хорошую повторяемость и контролируемость процесса нанесения покрытий.

Под фотохимическими реакциями будем понимать те реакции, которые не идут или имеют пренебрежимо малую скорость без участия фотонов. Для этих целей обычно используются фотоны с высокой энергией (в ультрафиолетовом диапазоне длин волн). Наиболее часто используемыми источниками ультрафиолетового излучения являются ртутные газоразрядные лампы низкого давления, ксеноновые лампы и эксимерные лазеры. Некоторые основные параметры этих источников приведены в табл. 8.

Таблица 8

Длина волны и плотность мощности основных источников УФ излучения

| Источник излучения | Ртутная лампа | Эксимерные лазеры | | | | | |
|--|-------------------------|-------------------|------|------|------|------|------|
| | | F ₂ | ArF | KrCl | KrF | XeCl | XeF |
| Длина волны, нм | 254 | 157 | 193 | 222 | 248 | 308 | 350 |
| Плотность мощности, Вт/см ² | 10–100·10 ⁻³ | 3–10 | 3–10 | 3–10 | 3–10 | 3–10 | 3–10 |

Можно выделить несколько этапов, из которых состоит процесс нанесения покрытия методом PCVD:

- смешивание реагентов в газовой фазе и прохождение химических реакций;
- транспортировка продуктов реакций к подложке;
- адсорбция частиц на подложке и реакции между ними;
- диффузия адсорбированных частиц вдоль подложки, образование пленки.

Фотоны ускоряют протекание всех этих процессов. Скорость нанесения покрытия прямо пропорциональна плотности мощности потока фотонов. Если в некоторых системах реагенты не поглощают имеющееся излучение, то для их разложения вводится специальное вещество – сенсibilизатор (например, ртуть). Атомы ртути поглощают фотоны, возбуждаются и затем передают свою энергию реагентам посредством соударений в газовой фазе. Скорость нанесения покрытия, при равных условиях, с использованием сенсibilизаторов выше.

Покрытия, наносимые методом PCVD, могут быть самыми различными. Известно о получении диэлектрических (SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃, ZnO), металлических (Al, Mo, W, Cr), полупроводниковых (оксид индия) покрытий. Исследовалась возможность получения алмазных пленок путем разложения смеси ацетилена с водородом с помощью эксимерного ArF лазера.

Параметры процесса осаждения диоксида кремния методом PCVD представлены в табл. 9.

Таблица 9

*Основные характеристики процесса
осаждения SiO₂ покрытий методом PCVD*

| | |
|---|---------|
| Рабочее давление, Тор | 1–1.5 |
| Скорость нанесения, нм/мин | 20–60 |
| Однородность покрытия, % | 3.5–4.5 |
| Температура подложки, °С | 50–200 |
| Длительность цикла нанесения покрытия толщиной 150 нм, мин | 25–35 |
| Диаметр обрабатываемых подложек, см | до 15 |

При конструировании установок для осаждения покрытий методом PCVD необходимо учитывать два важных момента. Во-первых, осаждаемый на подложку материал наносится также и на окно, через которое в рабочую камеру вводится УФ излучение. Поэтому в процессе осаждения покрытия прозрачность этого окна неизбежно уменьшается. Во-вторых, система подачи химических реагентов в рабочую камеру должна обеспечивать возможность использования не только газов, но и жидких, твердых материалов. Это объясняется ограниченным числом газообразных реагентов вследствие их селективного поглощения фотонов с разной энергией.

Проблема запыления окна камеры может быть уменьшена, например, путем разбавления реактивных газов вблизи окна потоком инертного газа. Удаление окна от области подложки нежелательно, так как это приведет к уменьшению скорости нанесения покрытия. В некоторых случаях помогает установка подвижного экрана в виде прозрачной пленки, которая в процессе работы перематывается с одного барабана на другой.

3. ФИЗИЧЕСКОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

3.1. Нанесение покрытий с использованием процесса испарения

3.1.1. Общая характеристика процесса

Метод генерации потока осаждаемого материала термическим испарением заключается в нагреве исходных материалов с помощью какого-либо источника энергии до температуры испарения. Испарение вещества происходит, когда с повышением температуры средняя колебательная температура его частиц возрастает настолько, что становится выше энергии связи с другими частицами, и они покидают поверхность. В результате испарения или сублимации вещества переходят в паровую фазу.

Условной температурой испарения считается температура, при которой давление насыщенного пара вещества составляет приблизительно 1.3 Па. Температуры плавления и испарения наиболее важных элементов приведены в табл. 10. Из этой таблицы видно, что условная температура испарения большинства элементов выше их температуры плавления, т.е. испарение происходит из жидкого состояния.

Скорость испарения, т.е. количество вещества (в граммах), покидающее 1 см² свободной поверхности в 1 с при условной температуре T_y , рассчитывается по формуле:

$$v_{II} = 6 \cdot 10^{-4} \sqrt{M/T_y},$$

где M – молекулярная масса, г/моль.

Скорость испарения большинства элементов при T_y составляет 10⁻⁴ г/см²·с. Для получения приемлемых скоростей роста пленки, а также экономного расходования материала (нередко дорогостоящего) следует создавать условия движения частиц испаряемого вещества преимущественно по направлению к подложке. При этом необходим достаточно глубокий вакуум, при котором исключается столкновение молекул остаточного газа с молекулами вещества и рассеивание их потока на пути к подложке.

Энергия испаренных атомов определяется температурой испарителя и составляет 0,1–0,3 эВ, а ионизация частиц практически отсутствует. Движущей силой переноса частиц является различие давлений насыщенных паров над поверхностью испарения и вблизи поверхности конденсации. С повышением температуры нагрева испарение интенсифицируется.

Таблица 10

Температуры плавления и испарения элементов

| Элемент | Атомная масса | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $T_y, ^\circ\text{C}$ | Рекомендуемые материалы тигля испарителя |
|---------|---------------|--------------------------|-----------------------|---|
| Ag | 107.9 | 961 | 1047 | Mo, C |
| Al | 27 | 660 | 1150 | C, BN |
| Au | 197 | 1063 | 1465 | Mo, C |
| Cr* | 52 | 1800 | 1205 | |
| Cu | 63.5 | 1083 | 1273 | Mo, C, Al ₂ O ₃ |
| Ge | 72.6 | 959 | 1251 | W, C, Al ₂ O ₃ |
| Mg* | 24.3 | 651 | 443 | FeC |
| Mn | 54.9 | 1244 | 980 | Al ₂ O ₃ |
| Mo** | 95.9 | 2622 | 2533 | |
| Ni | 58.7 | 1455 | 1510 | Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ |
| Pt | 195 | 1774 | 2090 | ZrO ₂ |
| Si | 28 | 1415 | 1342 | BeO, ZrO ₂ |
| Ta** | 181 | 2996 | 3070 | – |
| Ti* | 47.9 | 1725 | 1546 | – |
| W** | 183.9 | 3382 | 3309 | – |

* Испаряется из твердого состояния (сублимируется).

** Рекомендуется испарение электронно-лучевым нагревом или распыление ионной бомбардировкой.

При давлении 10^{-2} Па средняя длина свободного пробега испаренных атомов, определенная по формуле:

$$\lambda = 5 \cdot 10^{-1} / p$$

составляет 50 см, что превышает реальное расстояние от испарителя до подложки (обычно не более 30 см). Таким образом, для создания прямолинейных траекторий движения атомов вещества в пространстве между испарителем и подложкой необходимо давление порядка 10^{-3} – 10^{-5} Па.

Кроме того, важно обеспечивать равномерность распределения толщины пленки на подложке. Толщина пленки в данной точке подложки определяется количеством частиц, достигающих ее в единицу времени. Если бы поток наносимых частиц был одинаков на всю поверхность подложки, пленка получалась бы одинаковой толщины. Однако площадь испарителей во много раз меньше площади подложкодержателей. Для системы, изображенной на рис. 16, скорость нанесения пленки будет неодинакова в точке O и точках A и B : чем дальше от оси OS эти точки, тем ниже скорость нанесения пленки и тем меньше ее толщина за данное время нанесения. При плоском подложкодержателе неравномерность толщины пленки составляет около $\pm 20\%$.

Наиболее простым способом снижения неравномерности распределения пленки по толщине является увеличение расстояния $d_{\text{ИП}}$. Но это уменьшает скорость конденсации пленки, что отрицательно сказывается на ее свойствах. Максимально возможное расстояние $d_{\text{ИП}}$ ограничено размерами рабочей камеры установки.

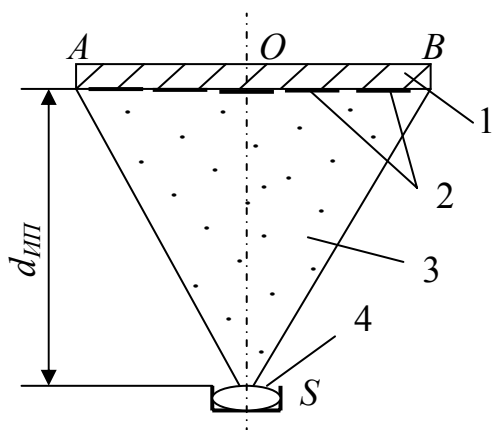


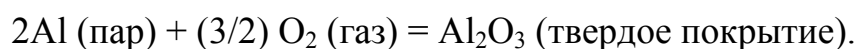
Рис. 16. Схема осаждения пленок из точечного источника на плоский подложкодержатель:

- 1 – подложкодержатель,
- 2 – подложки,
- 3 – поток осаждаемых частиц,
- 4 – источник осаждаемых частиц

Для снижения неравномерности толщины пленки используют систему с двойным вращением, так называемую планетарную карусель. Планетарные карусели стоят довольно дорого, но при их использовании неравномерность пленок по толщине может составлять $\pm 3-4\%$.

В зависимости от наличия в рабочей камере плазмы или химически активных газов можно реализовать различные способы испарения, как указано в табл. 11. Во всех случаях камера, в которую помещаются обрабатываемые детали, откачивается до примерно 10^{-3} Па и только затем в нее вводится любой нужный газ при давлении от 0.1 до 10 Па. Способы испарения классифицируются по виду испарителя, используемому для перевода твердого или жидкого испаряемого материала в паровую фазу.

Метод реактивного испарения был разработан в 70-х годах прошлого столетия для нанесения тонких пленок соединений. Процесс испарения осуществляется так же, как при прямом испарении, за исключением того, что в рабочей камере находится химически активный газ. Вследствие низкого парциального давления реагирующих частиц ($< 10^{-3}$ Па) средняя длина их свободного пробега больше расстояния между испарителем и подложкой и, следовательно, реакция между атомами металла и газа происходит только на подложке, например:



Характеристики процесса испарения

| Метод | Прямое испарение | | Испарение в рассеивающем газе | |
|-------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--|
| Тип | вакуумное испарение [23] | активированное плазмой испарение [24] | реактивное испарение [25] | активированное плазмой реактивное испарение [26] |
| Атмосфера | вакуум | плазма | химически активный газ | химически активный газ и плазма |
| Материал покрытия | простые элементы, сплавы | сплавы, соединения | соединения | тугоплавкие соединения |
| Способ испарения | любой подходящий источник | любой источник | обычно электронный пучок | обычно электронный пучок |

Основными недостатками метода является низкая энергия конденсирующихся частиц, что обычно приводит к получению покрытий с низкой прочностью сцепления конденсата с поверхностью подложки. Структура и физико-механические свойства покрытий зависят от температуры подложки, скорости конденсации пара (степени пересыщения) и степени вакуума. Термическими методами получают покрытия из металлов, полупроводников и других соединений. Низкая адгезия и необходимость нагрева подложки до температуры не ниже 0.3–0.5 от температуры плавления покрытия $T_{пл}$ существенно ограничивают применение этих методов.

3.1.2. Испарители с резистивным, индукционным нагревом и нагревом излучением

Нагрев резистивным способом обеспечивается за счет тепла, выделяемого при прохождении электрического тока непосредственно через напыляемый материал или через испаритель, в котором он помещается. Конструктивно резистивные испарители подразделяются на проволочные, ленточные и тигельные. Для испарения больших количеств материалов используются тигельные испарители, изготовленные из тугоплавких металлов, керамических материалов и графита. Для получения пленок заданной толщины следует либо загружать в нагреватель строго фиксированную навеску испаряемого материала и проводить процесс до ее полного испарения, либо непрерывно контролировать скорость испа-

рения или толщину осаждаемой пленки, а возможно, и то и другое одновременно. Способ применяется при испарении материалов, температура нагрева которых не превышает 1500 °С. Скорость осаждения покрытий данным способом доходит до 12 мкм/мин. Однородность толщины этих покрытий невелика.

Достоинства резистивного нагрева – высокий КПД, низкая стоимость оборудования, безопасность в работе (низкое напряжение на зажимах) и малые габаритные размеры. Факторами, ограничивающими применение испарителей с резистивным нагревом, являются возможность загрязнения наносимой пленки материалом нагревателя, а также малый ресурс работы из-за старения (разрушения) нагревателя, что требует его периодической замены.

Оксидные или нитридоборидные тигли могут нагреваться индукционным методом. Применение водоохлаждаемых проволочных спиралей с соответствующим образом подобранным числом витков и подводимой мощностью позволяет регулировать размеры зоны высокочастотного нагрева и температуру в ней.

В испарителях с нагревом излучением химически активные материалы помещаются в оксидные тигли, вокруг которых намотан проволочный спиральный нагреватель. Нагрев тигля происходит тепловым излучением проволочного нагревателя.

3.1.3. Испарители с электронно-лучевым нагревом

Принцип электронно-лучевого нагрева состоит в том, что кинетическая энергия потока ускоренных электронов при бомбардировке ими поверхности вещества превращается в тепловую энергию, в результате чего оно нагревается до температуры испарения. Для образования электронного пучка необходим источник свободных, т.е. не связанных с другими частицами, электронов. Одним из способов получения свободных электронов является использование термоэлектронных катодов, которые испускают электроны при нагреве до высокой температуры за счет термоэлектронной эмиссии. Материалом таких катодов обычно служит вольфрамовая проволока. Для накала катода, помещенного в вакуумную камеру, через него пропускают электрический ток. Простейшая схема формирования электронного пучка показана на рис. 17.

Электроны, испускаемые термокатодом 4, ускоряются и приобретают направленное движение благодаря электрическому полю между термокатодом и анодом, имеющим отверстие для выхода пучка электронов. Обычно используется ускоряющее напряжение от 5 до 10 кэВ.

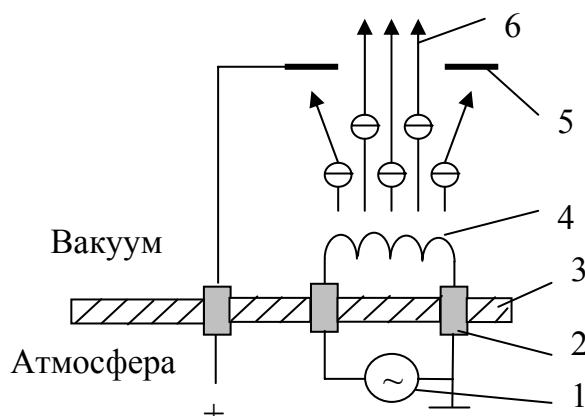


Рис. 17. Схема формирования электронного пучка:

- 1 – источник питания термокатада, 2 – изоляторы,
3 – стенка вакуумной камеры,
4 – термокатод, 5 – анод,
6 – электронный пучок

Скорость (км/с), которую приобретает электрон под действием разности потенциалов U между двумя точками поля, равна:

$$v_e = 593\sqrt{U}.$$

При этом кинетическая энергия (эВ) электрона равна

$$w_k = m_e v_e^2 / 2,$$

где m_e – масса электрона.

Плотность мощности электронного пучка диаметром d_0 определяется по формуле

$$p_0 = \frac{4V_B I_B}{\pi d_0^2} = V_B j.$$

Фокусировка электронного пучка позволяет получать большую концентрацию мощности на сравнительно малой поверхности ($5 \cdot 10^8$ Вт/см²), а следовательно, испарять любые даже самые тугоплавкие материалы с достаточно большой скоростью.

При взаимодействии электронного пучка с испаряемым материалом происходит ряд процессов (рис. 18). Часть ускоренных электронов отражается назад в пространство, и такие электроны называются обратнорассеянными. Количество таких электронов зависит от атомного числа Z испаряемого материала и угла падения электронного пучка. Обратнорассеянные электроны имеют энергию, сравнимую с энергией электронов пучка. Другая часть электронов, совершив несколько столкновений с атомами твердого тела, покидает его с уменьшенной энергией. Такие электроны называются вторичными. Обычно вторичные электроны имеют энергию менее 20 эВ. Также существует часть электронов, которые покидают испаряемый материал за счет термоэмиссии. Основная доля кинетической энергии электронного пучка превращается в тепло.

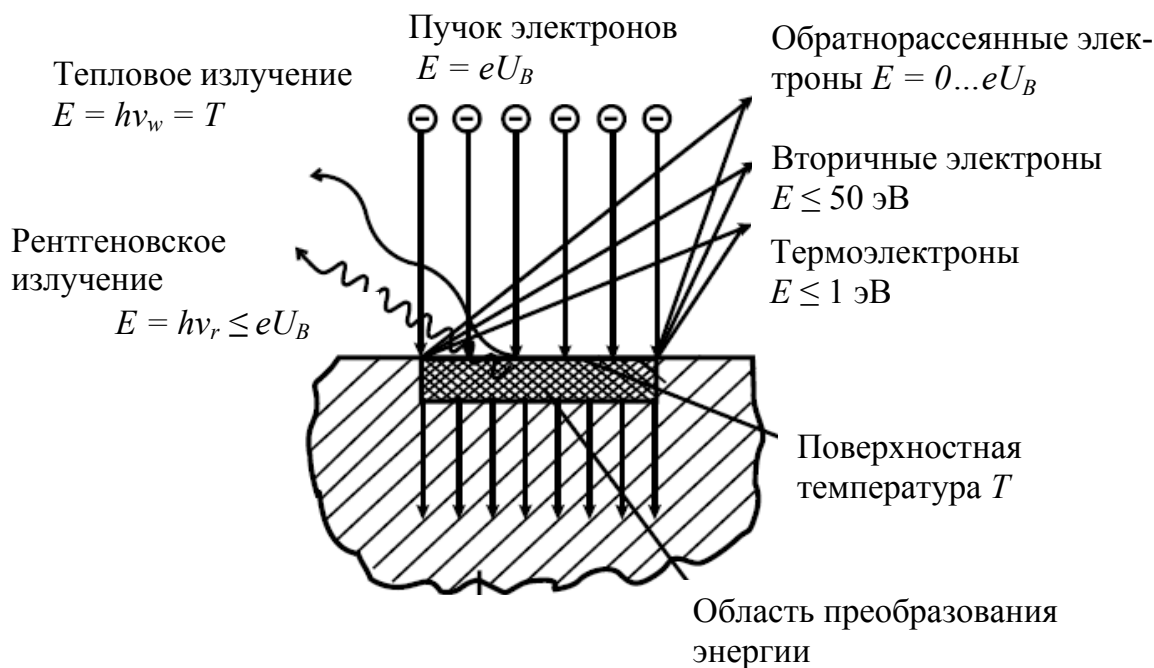


Рис. 18. Процессы, происходящие при взаимодействии электронов с испаряемым материалом

Во время торможения электронов происходит также генерация электромагнитного излучения. Минимальная длина волны этого излучения определяется по формуле:

$$eVB = h\nu_{\max} = hc / \lambda_{\min}.$$

При используемых для ускорения электронных пучков напряжениях электромагнитное излучение является рентгеновским. Это необходимо учитывать при конструировании систем с электронным пучком, для того чтобы обеспечить безопасность работы обслуживающего персонала.

В электронно-лучевых испарителях электронный пучок из электронной пушки направляется на испаряемый материал, который обычно помещается в водоохлаждаемый тигель. Это исключает проблему загрязнения осаждаемого материала элементами, входящими в состав материала тигля. Оборудование для нанесения покрытий с помощью электронно-лучевого нагрева схематически показано на рис. 19. Преимущество нагрева электронным пучком заключается в очень высокой плотности мощности, подводимой к материалу, и возможности управления скоростью испарения при изменении этой мощности.

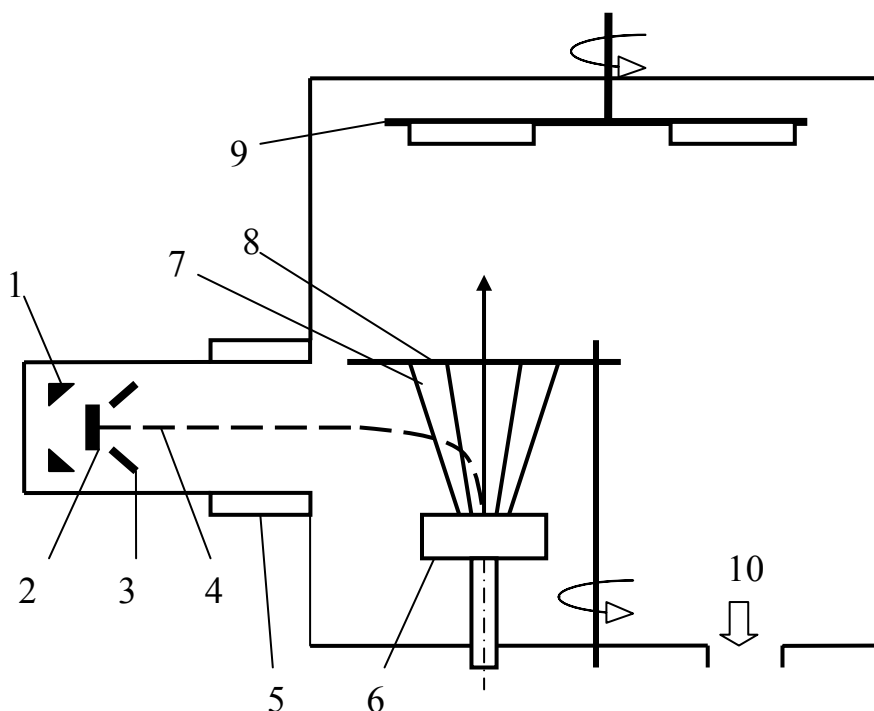


Рис. 19. Принципиальная схема применения электронно-лучевого нагрева при вакуумном напылении [27]:

- 1 – прикатодный, формирующий электрод, 2 – термоэлектродный катод, 3 – анод, 4 – поток электронов, 5 – система магнитной фокусировки, 6 – водоохлаждаемый тигель, 7 – поток пара, 8 – заслонка, 9 – подложкодержатель, 10 – система вакуумирования

Использование электронно-лучевого метода было реализовано в промышленном масштабе для нанесения пленок оксида индия допированного оловом на широкоформатные подложки со скоростью 1.2 мкм/мин [27]. Ограничением данного метода является однородность толщины получаемых пленок, равная $\pm 5-10\%$. К недостатку этого метода можно отнести и низкий энергетический КПД, поскольку непосредственно на процесс испарения расходуется от 1 до 5 % подводимой энергии. Другими недостатками является сложность аппаратуры питания и управления, трудность испарения металлов высокой теплопроводности (Cu, Al, Ag, Au) из водоохлаждаемого тигля, необходимость частой замены и юстировки катода, а также питание высоким напряжением.

3.1.4. Электродуговые испарители

Сильноточный электрический разряд является очень хорошим источником нагрева для испарения материала. Главным условием существования дугового разряда в вакууме в системе с холодным катодом является наличие эрозии материала электродов. Если эрозия протекает только

на катоде (анод не эродирует), реализуется катодная форма вакуумной дуги. Таким образом, катодная дуга представляет собой сильноточный низковольтный разряд, в котором значительная часть проводящей среды состоит из ионизированного материала катода, образующегося в областях, известных под названием катодные пятна. Катодные пятна имеют вид интенсивно светящихся областей на поверхности катода, которые отличаются высокой плотностью проходящего через них тока ($j \sim 10^5$ А/см²). Продукты эрозии разлетаются изотропно в пределах полусферы и содержат капельную, паровую и ионизированную фазы. Степень ионизации продукта эрозии изменяется в пределах от 15 до 80 %, а средняя энергия ускоренных ионов – десятки электрон-вольт. Так как для катодной формы дуги существует минимальный ток, выше которого она горит устойчиво, то для стационарного режима генерации необходимо использовать токи выше критического значения (10–120 А).

Изменением апертурной геометрии и коллимированием дуги можно управлять ее пространственным распределением. Как правило, в процессе электродугового испарения происходят беспорядочные перемещения катодного пятна. Попытки установить контроль над такими перемещениями привели к созданию методики управляемого электродугового испарения. С помощью этой методики можно наносить покрытия самого различного состава. На скорость перемещения катодного пятна ($\sim 10^2$ м/с) влияют следующие факторы: материал катода, присутствие примесей, давление в камере и наличие внешнего магнитного поля. В процессе нанесения можно контролировать концентрацию ионов испаряемого материала; для его проведения не требуется газовая атмосфера, что позволяет применять его в сверхвысоковакуумных установках. Возможно нанесение слоев тугоплавких металлов с мелкозернистой структурой, но требуется определенная осторожность при осаждении легкоплавких металлов, таких, как Al и Cu, чтобы предотвратить образование нежелательной микроструктуры покрытия. Было установлено, что метод катодно-дугового испарения позволяет получать пленки TiO₂ и TiN прекрасного качества с точки зрения их структуры и адгезии. Для фокусировки плазменных потоков, увеличения скорости осаждения, ускорения ионов и изменения свойств пленок применяют наложение магнитного поля. Магнитное поле влияет на скорость и направление перемещения катодных пятен. Примером использования дугового разряда для нанесения алмазоподобных покрытий является работа [28], где максимальная скорость осаждения покрытий составила 4 мкм/мин. Параметры процесса нанесения приведены в табл. 12.

*Параметры процесса нанесения алмазоподобных покрытий
электродуговым методом*

| | |
|------------------------|-----------|
| Расход аргона, л/мин | 27.5–29.6 |
| Расход водорода, л/мин | 5.6 |
| Расход метана, л/мин | 0.15 |
| Ток дуги, А | 75–90 |
| Напряжение разряда, В | 90–110 |
| Мощность, кВт | 8.1–8.4 |
| Давление, кПа | 20–21 |

Преимуществами нанесения пленок вакуумным электродуговым методом являются:

- возможность регулирования скорости нанесения покрытия путем изменения силы тока дуги;
- возможность управлять составом покрытия, используя одновременно несколько катодов или один многокомпонентный катод;
- высокая адгезия покрытий;
- возможность получения тонких пленок металлов, вводя в камеру реакционный газ.

Несмотря на превосходные качества покрытий, получаемых электродуговым методом, однородное нанесение их на подложки большой площади затруднено.

Модификацией электродугового метода нанесения покрытий являются методы плазменной иммерсионной ионной имплантации и осаждения (РИИ и РИО). В данных методах, испаренный материал катода направляется на подложку через специальный фильтр, представляющий собой четвертую часть тора. В результате этого большая часть капельной фракции осаждается на стенках фильтра, а большая часть металлических ионов проходит через него и направляется на подложку (рис. 20). При этом на подложку подается импульсное отрицательное напряжение смещения.

В промежутках между импульсами ионы движутся на подложку с относительно низкими энергиями (примерно до 200 эВ). В момент подачи отрицательного напряжения у поверхности подложки формируется высоковольтный двойной электрический слой, в котором происходит ускорение ионов в направлении подложки. Поэтому во время осаждения покрытия происходит чередование периодов, в течение которых подложка бомбардируется высокоэнергетичными и низкоэнергетичными ионами.

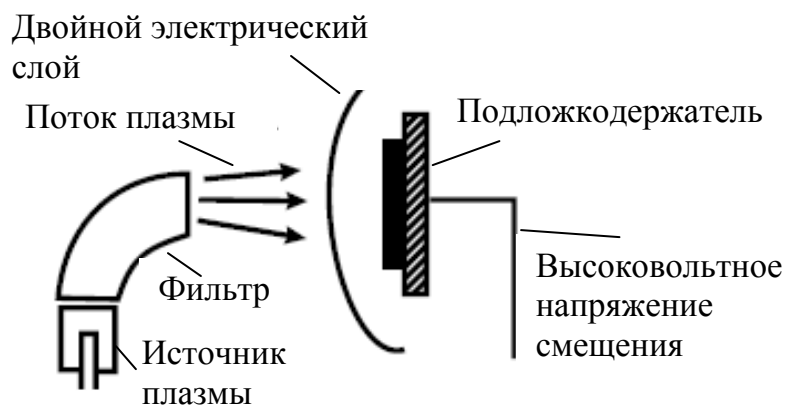


Рис. 20. Система плазменной иммерсионной имплантации и осаждения

Данные методы хорошо подходят для нанесения аморфных углеродных пленок с высоким содержанием sp^3 фазы и супертвердых покрытий. Пленки наносятся с хорошей адгезией при низкой температуре подложки. Это дает возможность обрабатывать даже полимерные подложки. Энергия и поток материала могут контролироваться независимо в данных методах.

3.1.5. Лазерно-лучевые испарители

Для нагрева и испарения материала может использоваться лазерный луч с достаточной интенсивностью. Обычно для лазерной абляции используются импульсные лазеры. Эффективность процесса зависит от плотности мощности, длительности импульса и длины волны лазерного излучения, а также от расстояния между мишенью и подложкой. Использование мощных лазеров позволяет получать скорость нагрева вещества порядка 10^{11} К/с. Достоинством сфокусированных лазерных пучков является возможность достижения плотности мощности $50\text{--}500$ МВт/см². Лазерная абляция может происходить и в атмосфере реактивных газов, что дает возможность нанесения широкого спектра материалов.

Достоинства его использования не ограничиваются простотой вакуумного оборудования и относительно низкой стоимостью. Лазерный луч легок в управлении и контроле. Диапазон рабочих давлений, в котором он используется, является самым широким, если сравнивать с другими методами осаждения покрытий. С использованием лазерного луча легко можно получать покрытия в атмосфере активных газов, многослойные и стехиометричные покрытия. Однако диаметр области нанесения покрытий с однородностью толщины 3 % в этом методе не превышает 100 мм. Главными недостатками лазерно-лучевого нагрева являются наличие в испаренном материале частиц микронного размера и трудность масшта-

бирования процесса на подложки большой площади. В литературе [29] описано получение пленок оксида кремния методом импульсного лазерно-лучевого испарения кремниевой мишени в атмосфере кислорода. Показано, что скорость нанесения пленки увеличивается с увеличением мощности лазерного луча и частоты следования импульсов и уменьшается с увеличением давления кислорода и температуры подложки. Максимальная скорость нанесения составила 4.2 нм/мин.

В результате можно сделать вывод, что независимо от вида испарителя метод термического испарения характеризуется простотой и высокими скоростями осаждения, но при этом не обеспечивает высокой степени однородности покрытий на подложках большой площади.

3.2. Нанесение покрытий с использованием процесса распыления

3.2.1. Общая характеристика процесса

Распыление – это процесс передачи импульса, в котором быстрая частица, например ион аргона Ar^+ , выбивает атом с поверхности (как правило) катода. В атомном масштабе это явление сравнимо с ударом двух бильярдных шаров, из которых один представляет собой падающий ион, а другой – атом твердого тела. При распылении вещества 3 ион 1 передает импульс энергии его атому, который, в свою очередь, может передать импульс другим атомам, вызвав тем самым каскад столкновений, как это показано на рис. 21.

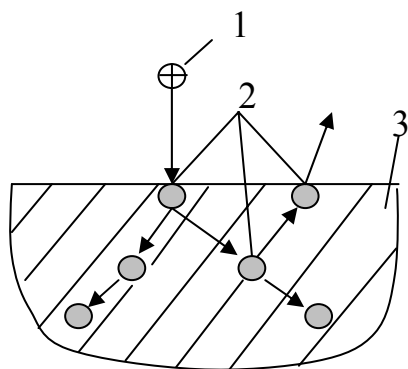


Рис. 21. Схема ионного распыления:

1 – ион,
2 – поверхностный атом,
3 – распыляемый материал

В том случае, когда поверхностный атом 2 распыляемого материала 3 получит достаточный для разрыва связи с ближайшими атомами импульс энергии, направленный от поверхности, он покинет ее. Направление полета этого атома соответствует направлению полученного импульса.

Эффективность процесса характеризуется коэффициентом распыления – числом выбитых атомов на каждый падающий ион. Распыленным атомам передается порядка 1 % энергии бомбардирующей частицы,

тогда как около 75 % энергии расходуется на нагрев мишени (катода). Характер взаимодействия бомбардирующих ионов с поверхностью твердого тела определяется их энергией. При энергиях меньших 5 эВ, взаимодействие ограничивается физически и химически адсорбированными слоями, вызывая их десорбцию и обуславливая протекание различных химических реакций. При кинетических энергиях, превышающих энергию связи атомов в кристаллической решетке, бомбардировка вызывает разрушение приповерхностного слоя и выброс атомов в паровую фазу (распыление). Минимальная энергия ионов, приводящая к выбиванию атомов с поверхности, находится в интервале энергий от 15 до 30 эВ. При возрастании энергии бомбардирующих ионов свыше 100 эВ коэффициент распыления резко увеличивается и в области 5–10 кэВ выходит на насыщение. Дальнейшее повышение кинетической энергии свыше 100 кэВ приводит к снижению распыления, вызванному радиационными эффектами и внедрениями ионов в кристаллическую решетку. Энергия распыленных атомов значительно превышает кинетическую энергию испаренных атомов и составляет 0,1–100 эВ. Распыление сопровождается эмиссией вторичных электронов, которые ускоряются в электрическом поле, вызывая дополнительную ионизацию.

Коэффициент распыления определяется энергией и направлением падения ионов, природой взаимодействующих материалов, кристаллографической структурой и атомным строением бомбардируемой поверхности. Влияние температурных условий незначительно. Распыление металлов в твердом и расплавленном состояниях практически не различается. Исключение составляет область температур, при которых переход атомов в паровую фазу путем испарения становится существенным и превышает распыление. Коэффициент распыления растет с увеличением массы и энергии падающих ионов, пока они не слишком глубоко проникают в бомбардируемый материал, а также возрастает примерно в два раза с увеличением угла падения до 70°, после чего вновь уменьшается. Вследствие ослабления связей на поверхности из-за прогрессирующего накопления повреждений с ростом дозы облучения наблюдается непропорционально быстрое увеличение коэффициента распыления с ростом дозы. Коэффициент распыления уменьшается с увеличением давления газа из-за обратного рассеяния.

При распылении подложка помещается вблизи катода, чтобы распыленные атомы осаждались на нее. Обычно в пленках, получаемых распылением, существуют сжимающие напряжения, тогда как в осажденных методом испарения пленках действуют растягивающие напряжения. Увеличение давления газа в камере может снизить напряжения в пленках, так как оно способствует их кристаллизации. Снижение напряжений

благоприятно с точки зрения адгезии пленок, однако, с другой стороны, сжимающие напряжения препятствуют распространению трещин.

В установках с катодным распылением скорость роста покрытия имеет порядок 1 нм/с. Предельная скорость роста покрытия определяется возможностями теплосъема с мишени. Недостатками данного метода являются нерегулируемость и недостаточно высокие энергии распыленных атомов, низкая степень ионизации осаждаемых потоков (не более 1 %).

Для получения воспроизводимых по качеству покрытий методом распыления необходимо контролировать многие параметры, такие, как геометрия системы, начальный вакуум, расстояние до подложки, предварительная подготовка материалов, чистота газа, скорость его натекания, напряжение и ток, температура подложки, скорость осаждения. Метод распыления подробно описан в литературе [30–32], что позволяет оценить возможные области его применения и ограничения.

3.2.2. Распыление ионным пучком

В данном методе для распыления используется пучок ионов с энергией 500–2000 эВ, испускаемый автономным ионным источником. Основные конструкции таких ионных источников уже были рассмотрены нами ранее. Распыляемая мишень обычно располагается под углом 45° относительно ионного пучка на расстоянии примерно 30 см от ионного источника, как изображено на рис. 22. Для того чтобы обеспечить большие токи распыляемых ионов используются, как правило, ионные источники диаметром не менее 10–15 см. Накальные нити катодов или компенсаторов объемного заряда пучка изготавливаются из W или Ta проволоки диаметром 0.25–0.3 мм. При этом их время жизни составляет от единиц до десятков часов. Вместо проволочных катодов в качестве источников электронов могут использоваться устройства на основе разряда с полым катодом.

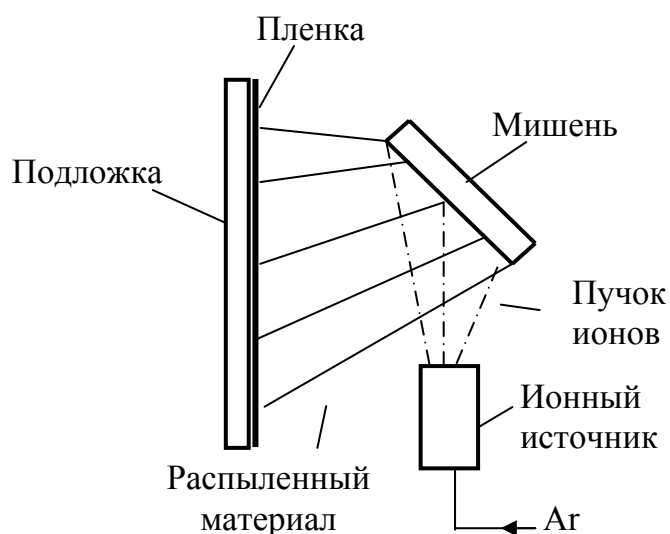


Рис. 22. Схема нанесения покрытий распылением ионным пучком

Размеры мишеней выбираются таким образом, чтобы весь ионный пучок попадал на их поверхность, и не происходило распыление других деталей. Мишень может располагаться на изоляторах, поскольку ионный пучок нейтрализуется с помощью компенсаторов.

Применение ионных источников для нанесения покрытий требует знания таких параметров ионного пучка, как плотность ионного тока и энергия ионов. Знание тока пучка, является недостаточным. Указанные параметры определяются обычно с помощью зондового метода. Рассмотрим конструкцию плоского электрического зонда с охранным кольцом для определения плотности ионного тока (рис. 23).

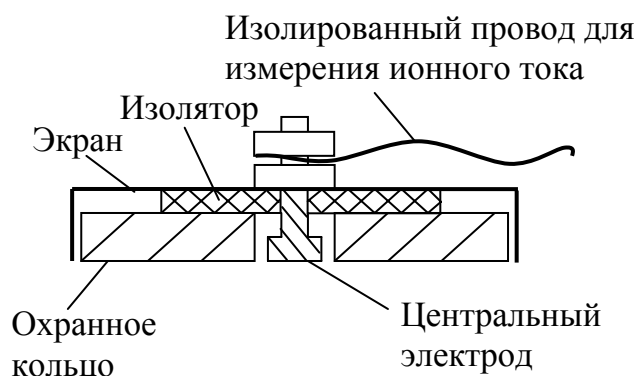


Рис. 23. Схема плоского зонда с охранным кольцом для измерения плотности ионного тока

Плотность ионного тока определяется с помощью измерения тока ионов на центральный электрод зонда, который соединен изолированным проводом с измерительным оборудованием. Центральный электрод зонда имеет диаметр 5–10 мм и окружается охранным кольцом, находящимся под тем же потенциалом, для минимизации краевых эффектов. Зазор между электродами не должен превышать 0.5 мм. Оба электрода помещаются в защитный экран для того, чтобы их обратная часть не участвовала в сборе ионов. На зонд подается отрицательный потенциал смещения величиной приблизительно -30 В, для того чтобы отразить электроны пучка. Поэтому измеряемый ток является чисто ионным. Если зонд располагается перпендикулярно ионному пучку, то плотность ионного тока равна измеряемому току, деленному на площадь внешней поверхности центрального электрода. Ионный поток Φ_i определяется делением плотности ионного тока на заряд иона q . Например, если измеряемый ток равен 25 мкА, а диаметр центрального электрода равен 1 см, то плотность ионного тока и поток ионов равняются:

$$J = I_p / S_p = 25 / \pi (0.5)^2 = 31.8 \text{ мкА/см}^2;$$

$$\Phi_i = J / q = 31.8 \cdot 10^{-6} / 1.6 \cdot 10^{-19} = 19.9 \cdot 10^{13} \text{ ионов/см}^2 \cdot \text{с}.$$

Последний параметр часто используют для сравнения с потоком атомов на подложку.

Конструкция плоского зонда должна легко разбираться для очистки от материала, осажденного на него во время измерений, особенно в случае нанесения диэлектрических покрытий. Зонд может помещаться в ионный пучок перед очисткой подложки, распылением или в конце процесса для того, чтобы контролировать параметры пучка.

В работе [33] для распыления мишени из хрома диаметром 5 см использовался ионный источник Кауфмана диаметром 3 см. Нанесение производилось на кремниевые подложки, нагретые до температуры 600 °С, в атмосфере аргона при давлении 15 Па. При энергии ионов порядка 1000 эВ плотность ионного тока равнялась 2 мА/см². Скорость нанесения пленки хрома составляла 20 нм/мин.

При нанесении покрытий реактивным распылением ионным пучком распыление мишени осуществляется пучком ионов химически активного газа O₂, N₂, NH₃ в вакууме или атмосфере этих газов. Существует два вероятных механизма формирования покрытий этим методом. Согласно первому, образование химического соединения происходит на распыляемой поверхности мишени, после чего образующиеся комплексы переносятся на подложку. По другому мнению, химическая реакция идет на поверхности подложки, а образование химических соединений в бесстолкновительном пролетном пространстве отсутствует. Считается, что второй механизм формирования покрытий является доминирующим. В большинстве случаев реактивным распылением ионным пучком выращиваются пленки оксидов металлов, нитридов Si₃N₄ и TiN, гидrogenизированного кремния a-Si:H и алмазоподобного углерода a-C.

В работе [34] описано выращивание тонких пленок a-Si:H реактивным распылением Si мишени пучком ионов смеси Ar и H₂. При этом использовался ионный источник Кауфмана. Разряд горел в смеси аргона и водорода. При ускоряющем напряжении 1 кВ был получен пучок ионов с общим током 30–70 мА. При температуре подложек 293–673 К были получены тонкие пленки a-Si:H с атомной концентрацией водорода 0–60 %.

Покрытия, наносимые при распылении ионным пучком, обладают хорошей адгезией к подложке и плотной структурой благодаря высокой энергии распыленных частиц. Адгезия покрытий достигается даже без предварительной очистки подложек ионами. Внутренние напряжения в покрытиях, наносимых этим методом, являются сжимающими и большими по величине, чем у покрытий, осажденных методом испарения.

Достоинством метода распыления ионным пучком является возможность осуществлять независимый контроль за энергией, плотностью потока и углом падения бомбардирующих распыляемую мишень ионов. Это является серьезным преимуществом по сравнению с другими способами распыления. К недостаткам можно отнести невысокую скорость осаждения покрытий и сложность нанесения их на подложки большой площади.

3.2.3. Планарное диодное и триодное распыление

Диодная установка для напыления состоит из двух плоских электродов, расположенных параллельно и отстоящих друг от друга на расстоянии 5–15 см (рис. 24, а). Катод изготавливают из напыляемого материала. Он соединен с отрицательным полюсом высоковольтного выпрямителя. Анод, он же и подложкодержатель, обычно находится под потенциалом земли. Камера предварительно вакуумируется до 10^{-3} Па и на катод подается потенциал 3–5 кВ. При определенном напряжении в аргоне возбуждается тлеющий разряд постоянного тока. Положительные ионы, ускоренные в прикатодной области, бомбардируют и распыляют поверхность катода. Поток распыленных атомов осаждается на подложке в виде тонких пленок.

Как катод, так и анод охлаждаются проточной водой, что предохраняет их от перегрева. Кроме того, с обратной стороны катода на расстоянии 3–5 мм располагается экран, локализирующий разряд только на лицевой стороне катода. Поэтому задняя часть катода не подвергается распылению.

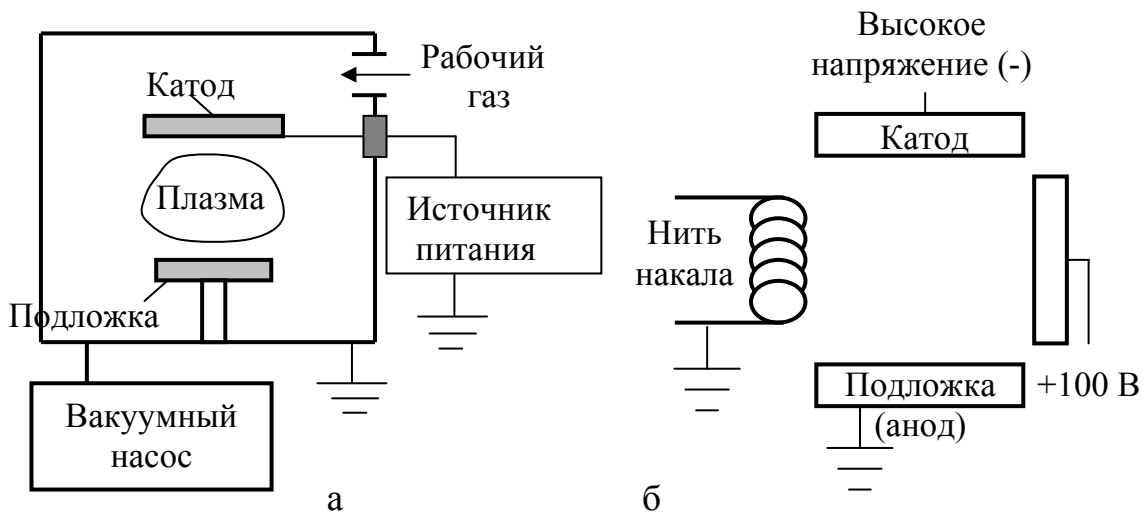


Рис. 24. Схема нанесения покрытий диодным (а) и триодным (б) распылением

Размером d_k темного катодного пространства определяется минимальное расстояние между мишенью и подложкой, которое обычно составляет 3–5 см. Если это расстояние меньше, разряд гаснет, так как путь, проходимый электронами между катодом и анодом, слишком короток для создания достаточного количества ионов и электронов.

По сравнению с термовакuumным методом нанесения пленок метод диодного распыления обладает рядом достоинств. Большая площадь распыляемой мишени, выполняющей функции источника атомов осаждаемо-

го вещества, позволяет осаждать равномерные по толщине пленки на подложках больших размеров, что обеспечивает эффективную реализацию группового метода обработки. Мишень представляет собой источник длительного действия частиц наносимого материала, что облегчает автоматизацию и повышает однородность процесса. Большая энергия конденсирующихся атомов обеспечивает высокую адгезию пленки к подложке.

Незначительные скорости осаждения (10 нм/мин), обусловленные низкой плотностью ионного тока на катоде, и невысокий вакуум (2–130 Па) ограничивают применение метода. Кроме того, эмитированные катодом и ускоренные в электрическом поле (2–5 кэВ) электроны интенсивно бомбардируют анод и размещенные на нем подложки, что может вызвать их перегрев и радиационные дефекты в структуре. Другим недостатком этого метода является необходимость для поддержания разряда относительно высокого давления аргона, что повышает вероятность загрязнения пленки газовыми включениями. Кроме того, при высоком давлении длина свободного пробега частиц составляет несколько миллиметров, поэтому они теряют свою энергию и изменяют направление движения при соударениях с молекулами остаточного газа. В результате поток осаждаемых на поверхность подложки частиц является хаотическим, что затрудняет возможность использования при распылении свободных масок, дающих размытое изображение элементов из-за эффекта «подпыления». Метод диодного распыления подходит для нанесения тонких покрытий сложного состава в исследовательских целях и для мелкосерийного производства.

В методе триодного распыления в дополнение к обычной схеме диодного распыления для усиления ионизации газа вводится накальная нить и пластина, находящаяся под положительным потенциалом 100 В (рис. 24, б). Это позволяет получить ионный ток в несколько ампер. Скорость распыления ограничивается охлаждением мишени. Снижение давления газа до 10^{-1} Па (средняя длина свободного пробега частиц 5 см) уменьшает обратное рассеяние. В литературе сообщается о скоростях осаждения покрытий 2000 нм/мин [35].

3.2.4. Магнетронное распыление

Магнетронные распылительные системы являются усовершенствованными диодными системами и отличаются от них наличием в катодной области электрического и дугообразного магнитного полей, направленных перпендикулярно друг другу.

Прежде чем рассматривать магнетронные распылительные системы, ознакомимся с законами движения заряженных частиц в скрещенных (направленных под углом друг к другу) электрическом и магнитном полях. Рассмотрим простейший случай, когда эти поля однородны и пер-

пендикулярны друг другу (рис. 25): электрическое E по вертикальной оси, а магнитное B перпендикулярно плоскости рисунка; время t отсчитывается по горизонтальной оси.

Пусть в некоторый начальный момент времени заряженная частица (электрон) находится в точке 0 и ее скорость равна нулю. Под действием электрического поля электрон начинает ускоряться вдоль оси E . По мере увеличения скорости, сила, действующая со стороны магнитного поля, будет возрастать, так как она пропорциональна скорости, и движущийся электрон начнет отклоняться в сторону от оси E .

Постепенный поворот траектории приведет к тому, что электрон, начиная с некоторого момента времени t_1 , которому соответствует точка 1, начнет двигаться к горизонтальной оси t . На участке траектории от точки 1 к точке 2 скорость электрона из-за торможения в электрическом поле уменьшается и обращается в нуль, когда он в момент времени t_2 достигает горизонтальной оси – точка 2. Затем снова начинается процесс ускорения, сменяющийся фазой торможения и отклонением траектории от точки 3 до точки 4 и т.д.

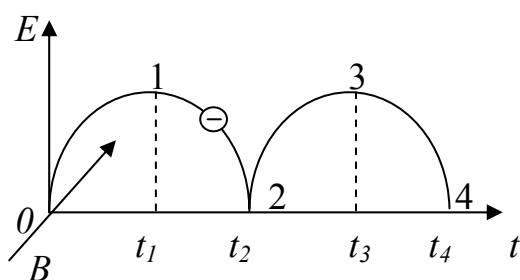


Рис. 25. Траектория движения электрона в перпендикулярных электрическом и магнитном полях

Таким образом, траектория электрона состоит из периодически повторяющихся одинаковых фаз. Такая арочно-подобная траектория называется циклоидой.

Рассмотрим влияние скрещенных $E \times B$ полей на процесс распыления. Напомним, что в диодной системе разряд поддерживается вторичными электронами, эмитируемыми с поверхности катода под действием бомбардировки. В этом случае электроны, покидая катод, ускоряются перпендикулярно ему электрическим полем и, пройдя положительный столб разряда, попадают на анод и захватываются им.

Если перпендикулярно электрическому полю наложить параллельно катоду магнитное поле, то траектории электронов будут представлять собой циклоиды (рис. 26). Электроны, эмитируемые катодом, не смогут тогда двигаться к аноду в перпендикулярном направлении, так как оказываются в своеобразной ловушке, создаваемой магнитным полем. Они бу-

дуют перемещаться над поверхностью катода до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа и, они не потеряют свою энергию. Большая часть энергии электронов расходуется на ионизацию в непосредственной близости от поверхности катода, где создается высокая концентрация положительных ионов.

Бомбардируя поверхность катода, эти ионы осуществляют его распыление. За счет локализации плазмы у поверхности катода достигается высокая плотность ионного тока (на два порядка выше, чем в обычных диодных системах) 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 ими подложек, что снижает температуру и радиационные дефекты в создаваемых структурах. Главными достоинствами магнетронных распылительных систем являются относительно высокие скорости осаждения и возможность получения равномерных по толщине пленок на подложках большой площади.

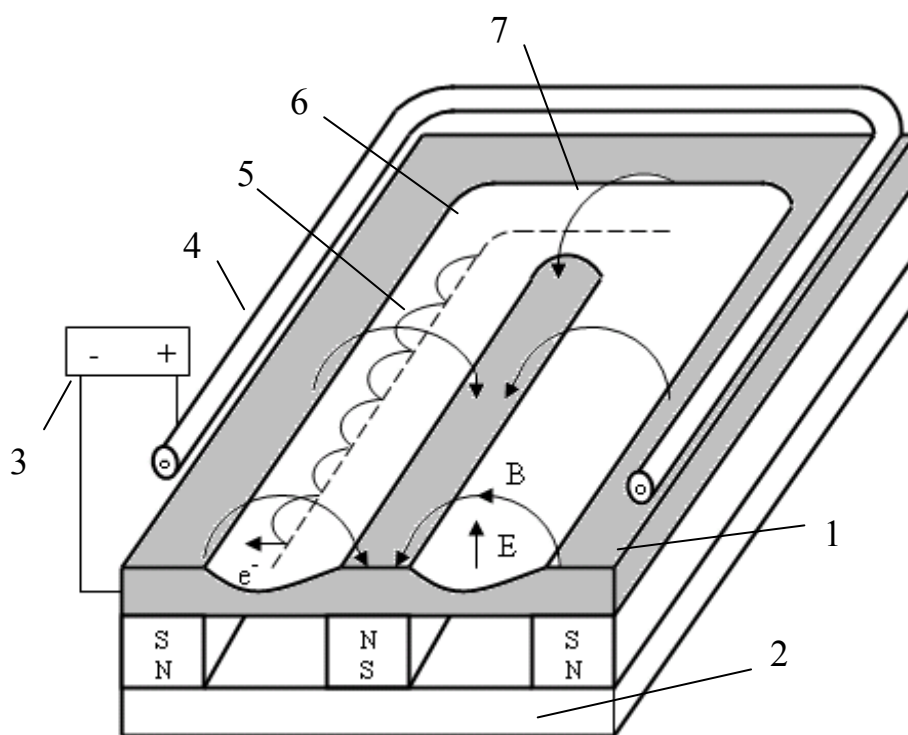


Рис. 26. Схема магнетронной распылительной системы с плоским катодом:

- 1 – катод-мишень, 2 – магнитная система, 3 – источник питания, 4 – анод,
5 – траектория движения электронов, 6 – зона распыления,
7 – силовая линия магнитного поля*

Рабочие параметры магнетронных распылительных систем приведены в табл. 13.

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) и источника питания (постоянным, импульсным, переменным или высокочастотным током).

Конструкция плоского (планарного) магнетрона, представленного на рис. 26, состоит из следующих основных частей: катода, магнитной системы, анода. Катод 1 охлаждается проточной водой (на рисунке система охлаждения не показана). Напряжение, подаваемое на катод, равняется 300–800 В. Под катодом располагается магнитная система 2, состоящая из постоянных магнитов, закрепленных на магнитопроводе, изготовленном из магнитомягкого материала. Магнитная система создает над поверхностью катода магнитное поле H (порядка 300–600 Гс). Составляющая этого поля параллельна плоскости катода. Анод 4 расположен над катодом и обеспечивает создание электрического поля, составляющая которого перпендикулярна плоскости катода.

Таблица 13

*Параметры процесса нанесения покрытий
методом магнетронного распыления*

| | |
|--|------------------------|
| Давление, Па | 10^{-2} –1 |
| Напряжение на мишени, В | 300–700 |
| Удельная мощность, Вт/см ² | ~100 |
| Плотность ионного тока, мА/см ² | 200 |
| Расстояние до подложки, см | 5–20 |
| Скорость осаждения, нм/мин | До 3600 |
| Степень использования материала мишени, % | До 80 |
| Однородность толщины нанесенной пленки, % | $\leq \pm 1.2$ [36] |
| Площадь подложек, м ² | До 3.2×6 [37] |

Из всех видов процесса распыления магнетронное получило наибольшее распространение, о чем говорит огромное количество публикаций, посвящаемых ему во всем мире. Несмотря на прогресс, который был достигнут в развитии магнетронных распылительных систем за время, прошедшее со времени их изобретения, до сих пор существует

ряд проблем, которые необходимо решать для повышения эффективности этого оборудования и снижения стоимости продуктов, получаемых в результате его использования. Основные проблемы магнетронного распыления и возможные пути их решения будут рассмотрены ниже.

В случае, когда необходимо наносить диэлектрические пленки, часто применяется высокочастотное магнетронное распыление. 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. Для того чтобы обеспечить распыление диэлектрической мишени, приходится нейтрализовать положительный заряд на ее поверхности подачей высокочастотного переменного потенциала. При этом в системе магнетронного распыления происходят следующие процессы.

Так как в плазме положительного столба 4 содержатся равные количества ионов и электронов, при переменной поляризации мишени во время отрицательного полупериода (рис. 27, а) она притягивает ионы. Ускоренные ионы бомбардируют и распыляют диэлектрическую мишень, одновременно передавая ей свой заряд. При этом мишень накапливает положительный заряд, и интенсивность распыления начинает снижаться.

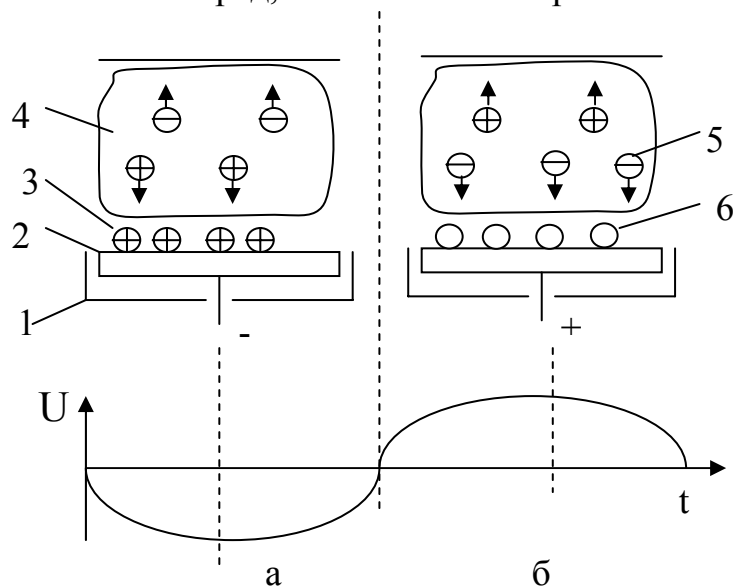


Рис. 27. Схемы высокочастотного магнетронного распыления при отрицательном (а) и положительном (б) полупериодах напряжения:

1 – экран, 2 – катод,
3 – ионы, 4 – плазма,
5 – электроны,
6 – атомы

Во время положительного полупериода (рис. 27, б) мишень притягивает электроны 5, которые нейтрализуют заряд ионов, превращая их в атомы 6. В следующие отрицательные и положительные полупериоды процессы повторяются. Давление газа в камере при высокочастотном распылении может быть ниже, чем в системе планарного диодного распыления из-за гораздо меньших потерь электронов в плазме и повышения эффективности ионизации атомов вследствие осцилляции электронов.

В промышленных установках ВЧ распыление ведется на единственной разрешенной частоте 13.56 МГц, которая находится в диапазоне радиосвязи. Поэтому иногда ВЧ распыление называют радиочастотным.

В отличие от разряда на постоянном токе в данном случае электроны не достигают анода, поскольку оба электрода находятся под отрицательным потенциалом относительно плазмы.

Для нанесения пленок химических соединений (оксидов, нитридов) применяют реактивное магнетронное распыление. Требуемое химическое соединение получают, подбирая материал распыляемой мишени и рабочий газ. В данном методе в рабочую камеру в процессе распыления вводят определенное количество реактивных (химически активных) газов. Для нанесения пленок оксидов и нитридов в рабочий газ (аргон) добавляют соответственно кислород и азот.

Недостаток реактивного магнетронного распыления – это осаждение соединений на катоде, что существенно уменьшает скорость роста пленки. Так как условия реакции при нанесении диэлектрических пленок существенно зависят от постоянства в рабочем газе процентного содержания напускаемого реактивного газа, необходимо строго следить за его подачей. Для контроля за напуском газов в рабочую камеру используются электронные газовые натекатели.

3.3. Метод ионного осаждения

Повышение прочности сцепления покрытий с подложкой при увеличении энергии конденсирующихся частиц, а также возможность получения в этом случае соединений тугоплавких материалов при более низких температурах привели к созданию методов получения покрытий из ионных пучков и плазменных потоков.

Разработка методов ионного осаждения связана с попытками повышения адгезии покрытий, получаемых термическими методами, а также увеличения производительности и скорости роста покрытий, получаемых методом ионного распыления. Принципы метода ионного осаждения предложены Д. Мэттоксом. Сущность метода заключается в следующем. Материал испаряется термическим методом, затем ионизируется и уско-

ряется по направлению к поверхности детали под действием приложенного к ней отрицательного потенциала. В диодной схеме ионного осаждения между испарителем (анодом) и подложкой (катодом) поддерживается тлеющий разряд в парах материала анода. Материал анода испаряется под действием тепла, выделяемого электронами на аноде, и дополнительного подогрева анода. Однако для этого требуется сравнительно высокое давление (до 6.65 Па), что снижает скорость осаждения и степень ионизации паровой компоненты металла. Более эффективны системы, в которых испарители совмещены с магнетронным источником или полым катодом, а для дальнейшего повышения степени ионизации используется дополнительный анод. Ионное осаждение – наиболее распространенный метод нанесения покрытий на стальной инструмент. Участки неправильной формы покрываются лишь с небольшими различиями в адгезии, толщине, химическом составе и структуре покрытия.

Одной из разновидностей метода ионного осаждения является метод активированного реактивного осаждения (АРИ). В этом случае материал испаряется электронным лучом, а дополнительная ионизация пара проводится в специально созданной плазменной области над расплавом. Для создания такой области над расплавом устанавливают дополнительный анод для вытягивания электронов с низкой энергией, испускаемых расплавом.

Типовой вариант установки для ионного осаждения представлен на рис. 28. Испарение материала мишени 1 осуществляется пучком 2 высоковольтной электронно-лучевой пушки 3. Электроны, испускаемые накаливаемым катодом 4 и расплавом материала, ускоряются по направлению к дополнительному электроду – аноду 5 и ионизируют испаряемый материал. Нейтральные атомы и ионы пара осаждаются на поверхность подложки 6, образуя покрытие. В таких системах удается ионизировать 10–40 % атомов пара. Этот метод используется для получения покрытий из металлов, а также из их нитридов и карбидов.

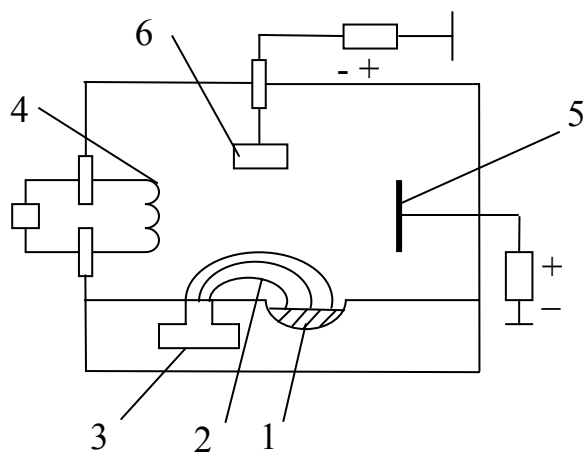


Рис. 28. Схема установки ионного осаждения с триодной системой и дополнительной ионизацией паровой фазы материала, испаряемого электронным пучком:

- 1 – мишень, 2 – электронный пучок,*
- 3 – электронно-лучевая пушка,*
- 4 – накаливаемый катод, 5 – анод,*
- 6 – подложка*

Следует отметить, что по своей сути эти методы было бы правильно называть ионно-термическим осаждением, так как конденсация материала на поверхности подложки происходит из атомарной и ионной фаз.

При нанесении покрытий на изоляторы (стекло, керамика) требуется предотвращать накопление на подложке положительного заряда, отталкивающего ионы осаждаемого материала. Для этого подложка из изолятора помещается на металлической катодной пластине, к которой вместо постоянного тока подводится высокочастотный (напряжение > 500 В). Этот метод называется высокочастотным ионным осаждением и может применяться для нанесения изолирующих покрытий.

Методы ионного осаждения обеспечивают высокое качество покрытий. Хорошая адгезия ионно-осажденных покрытий связана с высокой энергией осаждающихся частиц. Эта энергия, выделяющаяся в поверхностном слое подложки или растущего покрытия, модифицирует структуру последнего подобно тому, как на нее влияет температура подложки в модели Мовчана-Демчишина. Именно значение энергии, осаждающихся частиц является определяющим фактором в процессах PVD. Другими достоинствами метода ионного осаждения являются возможность нанесения покрытий на подложки сложной формы, хорошие структура и структурно-зависимые свойства покрытий при низких температурах подложки.

Методу ионного осаждения свойственны следующие недостатки: необходимость крепления образца к высоковольтному электроду; необходимость проведения процесса при относительно высоком давлении газа; большой разброс энергий осаждаемых ионов и их неопределенность, что затрудняет контроль; невозможность наносить покрытия на внутреннюю поверхность труб.

3.4. Ионно-ассистированное осаждение покрытий

При ионно-ассистированном осаждении покрытий используется автономный источник ионов, пучок которого направлен на подложку во время нанесения пленки. Пленка при этом может наноситься любым методом испарения или распыления, рассмотренным ранее. Автономные источники ионов, как правило, могут легко устанавливаться на уже существующую вакуумную напылительную установку.

Схематическое изображение оборудования для ионно-ассистированного осаждения покрытий представлено на рис. 29. Работа источника наносимого материала в принципе не зависит от наличия в камере дополнительного источника ионов, использование которого дает важное преимущество: независимый и регулируемый контроль уровня ионного воздействия на поверх-

ность растущей пленки. Также ионный источник может использоваться для финишной очистки поверхности подложки перед нанесением покрытия от загрязнений.

Процесс ионно-ассистированного осаждения покрытий обычно проводят при низком давлении (10^{-5} – 10^{-4} Тор). Непосредственно перед началом этого процесса ионный ток пучка измеряется при помощи электрического зонда, потому что свойства покрытий из некоторых материалов очень чувствительны к уровню ионного воздействия (ионному току, энергии ионов). Измерения ионного тока позволяют точно определить отношение потока ионов к потоку осаждаемых на подложку атомов – важный параметр, влияющий на свойства наносимой пленки. После измерений зонд перемещается из зоны осаждения покрытия.



Рис. 29. Схема нанесения покрытий ионно-ассистированным методом

При работе в смеси газов, содержащей кислород, время жизни накаливаемых катодов в источниках ионов (например, в источнике Кауфмана) ограничено. При типичных условиях ионно-ассистированного осаждения ($E_i = 500$ эВ, $J_i = 30$ мкА/см²) время жизни катода из вольфрамового провода диаметром 0.375 мм составляет 4 часа, а из танталового провода диаметром 0.5 мм только 1.5 часа при тех же условиях.

Необходимо помнить о нейтрализации ионного пучка электронами, особенно при бомбардировке непроводящих материалов, на поверхности которых образуется положительный объемный заряд. Ток нейтронизатора с накальным или полым катодом обычно выбирается равным току ионного пучка.

Данный метод используется для получения многослойных оптических покрытий, формирования композитных покрытий при низких температурах подложки и модификации свойств пленки во время ее нанесения. Можно привести несколько примеров, в которых использовались

преимущества ионного ассистирования. При нанесении ZrO_2 и CeO_2 покрытий, сопровождавшихся бомбардировкой ионами Ag^+ и O_2^+ , было отмечено увеличение плотности покрытия, снижение его водопроницаемости и изменение в кристаллической структуре [38]. Бомбардировка покрытия NbN , наносимого методом испарения, ионами Ag^+ с энергией от 100 до 800 эВ привела к трансформации растягивающих напряжений в покрытии в сжимающие напряжения [39].

3.5. Ионизированное кластерно-лучевое нанесение покрытий

Ионизированное кластерно-лучевое нанесение покрытий входит в состав ионно-ассистированных методов осаждения тонких пленок. Исследование кластерно-лучевой технологии было начато в Японии в 1972 году с целью производства высококачественных пленок с высокими скоростями нанесения. В результате открытия уникальных свойств небольших кластеров появилась возможность реализовать новое направление в технике формирования тонких пленок. Кластером является образование, состоящее из нескольких сотен или тысяч атомов, большинство из которых находится на его поверхности. Поэтому следует ожидать, что физические и химические свойства кластеров во многом должны отличаться от свойств твердого тела или жидкости. Формирование пленок с помощью кластерных пучков является одним из наиболее перспективных методов нанесения покрытий в микроэлектронике.

В данном методе наносимый на подложку материал вводится в вакуумную камеру через небольшое сопло из нагретого тигля, обычно выполненного из графита высокой чистоты. Давление паров внутри тигля на несколько порядков превышает давление в вакуумной камере, в результате чего извлекаемые из сопла пары материала значительно охлаждаются. Это приводит к образованию атомных агломератов или кластеров, атомы которых соединены слабыми межатомными силами. Двигаясь в вакууме в направлении подложки, кластеры могут приобретать положительный заряд в результате ионизации их атомов, например, электронным пучком. При подаче на подложку отрицательного смещения кластеры дополнительно ускоряются и осаждаются на подложке. В результате миграции осажденных атомов по подложке формируется сплошное покрытие с низким уровнем загрязнений.

Характерными особенностями данного метода являются чрезвычайно низкое отношение заряда кластера к его массе, предотвращающее проблемы с пространственным зарядом, большой ток и низкая энергия ионов в пучке, лежащая в диапазоне от единиц до нескольких сотен эВ. Пучки ионов с такими энергиями очень важны во многих промышленных техноло-

гиях, однако получение их на практике затруднено. Транспортировка низкоэнергетичных ионных пучков в вакууме практически невозможна из-за объемного пространственного заряда, образующегося в пучке.

В кластерном пучке каждый кластер состоит из атомов, количество которых лежит в диапазоне от 100 до 2000. Поэтому энергия составляющих его атомов равняется единицам или десяткам эВ, что сравнимо с энергией связи атомов в твердом теле, даже если сами кластеры ускорены напряжением, измеряемым в киловольтах. Это дает возможность нанесения покрытий на разнообразные подложки при низких температурах, и даже формирование пленок, свойства которых не могут быть получены другими методами.

Источник кластеров с цилиндрическим соплом схематически изображен на рис. 30.

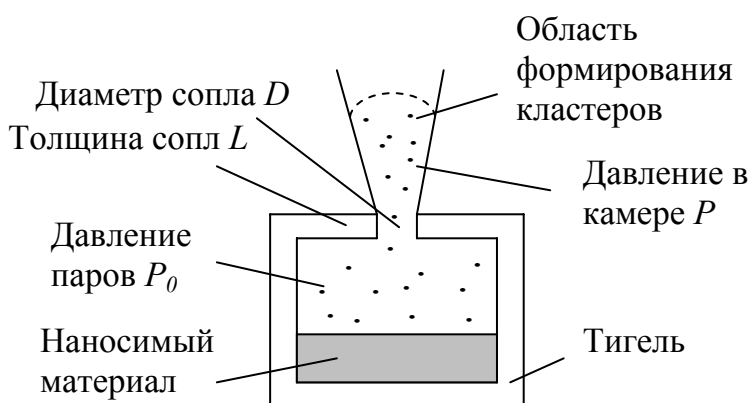


Рис. 30. Схема источника кластеров

Типичными рабочими параметрами источника кластеров являются следующие: давление в тигле $P_0 = 10$ Тор, диаметр сопла $D = 0.5-2$ мм, отношение $L/D = 1$. Экспериментально показано, что ток пучка и размер кластеров увеличиваются с увеличением температуры тигля.

Схема нанесения покрытий ионизованным кластерно-лучевым методом показана на рис. 31. Основными составляющими этого процесса являются: нагрев тигля, ионизация и ускорение кластеров осаждаемого вещества.

Тигель с наносимым материалом может нагреваться до температуры 2000 °С. Отношение ионизированной части потока к полному потоку кластеров регулируется величиной тока электронов, используемых для ионизации материала. Например, степень ионизации кластерного потока $5-7$ % достигается при токе электронов $I_e = 100$ мА, $7-15$ % при $I_e = 150$ мА и $30-35$ % при $I_e = 300$ мА. Скорость нанесения покрытий в данном методе составляет $10-100$ нм/с.

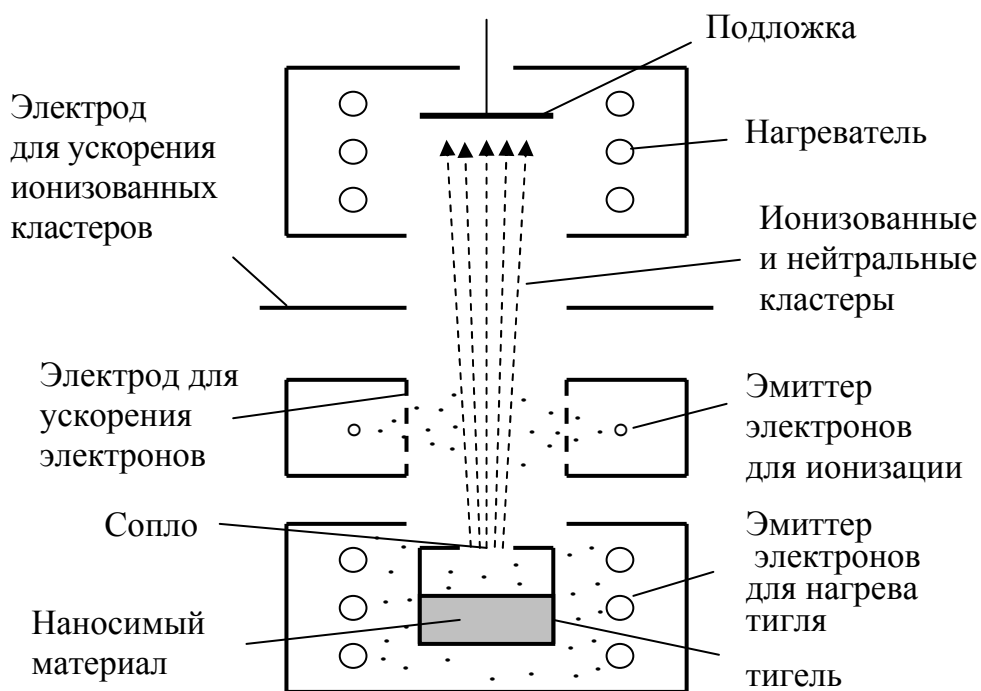


Рис. 31. Схематическое изображение устройства для ионизованного кластерно-лучевого нанесения покрытий

Процесс осаждения покрытия происходит следующим образом: когда ионизованные и нейтральные кластеры ударяются о поверхность подложки, они рассыпаются на отдельные атомы (рис. 32). Эти атомы адсорбируются на подложке, но при этом могут совершать движение (миграция адатомов) вследствие большой кинетической энергии, направленной параллельно поверхности подложки. Адатомы взаимодей-

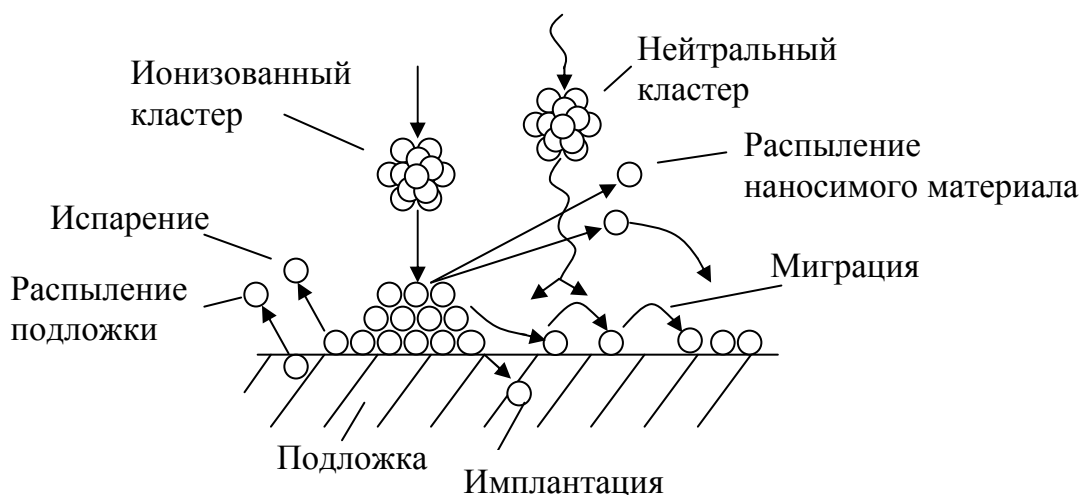


Рис. 32. Процессы, происходящие при нанесении покрытий ионизованным кластерно-лучевым методом

ствуют друг с другом и атомами подложки, в результате чего происходит образование зародышей, вокруг которых начинается рост пленки.

Миграция атомов по поверхности подложки наблюдалась с помощью электронного микроскопа. Результаты наблюдений показали, что миграция может быть усилена посредством увеличения ускоряющего напряжения.

Методом ионизованного кластерно-лучевого нанесения могут формироваться пленки металлов, интерметаллических соединений, полупроводников, оксидов, нитридов и органических материалов на различных подложках.

3.6. Пути повышения эффективности магнетронных распылительных систем

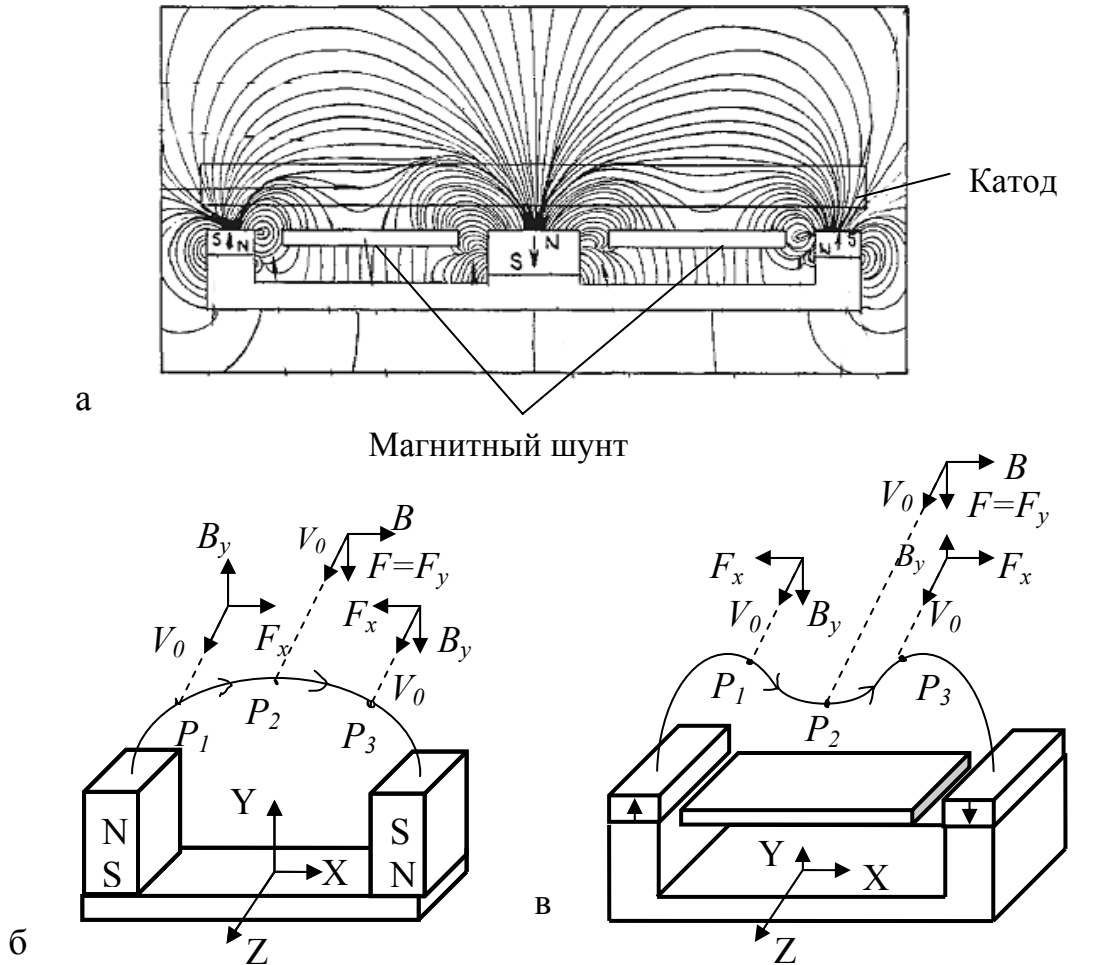
Поскольку метод магнетронного распыления является одним из основных способов нанесения тонкопленочных покрытий в настоящее время, то целесообразно рассмотреть более подробно проблемы, возникающие при его использовании и возможные пути их решения.

Коэффициент использования мишени

В магнетронных распылительных системах локализация плазмы магнитным полем вызывает эрозию катода в виде узкой замкнутой канавки (рис. 26). Причем концентрация плазмы максимальна в центральной части распыляемой канавки из-за фокусирующего действия магнитного поля, силовые линии которого имеют форму дуги. От размеров эрозионной канавки, определяемых магнитным полем, зависит коэффициент использования материала мишени (КИМ), представляющий собой часть объема мишени, распыленную за время, прошедшее до момента, когда глубина эрозионной канавки сравняется с толщиной мишени.

Известно, что в магнетронах с плоскими круглыми или прямоугольными мишенями КИМ очень низок и лежит в пределах 20–25 %. Однако существует ряд способов, позволяющих повысить эффективность использования материала мишени. К ним относятся:

- 1) оптимизация конструкции магнитной системы магнетрона, заключающаяся в выборе размеров, формы, мощности и расположения магнитов;
- 2) использование магнетронов с подвижными магнитными системами, перемещение которых подвергает распылению большую часть мишени;
- 3) использование магнетронов с цилиндрическими мишенями, вращающимися вокруг неподвижной магнитной системы.



а

Магнитный шунт

б

в

Рис. 33. Конструкция магнитной системы магнетрона с магнитным шунтом [40]:

- а) картина магнитного поля; б) силовая линия магнитного поля в виде дуги; в) вогнутая силовая линия магнитного поля

Использование первых двух способов позволяет увеличить коэффициент использования мишени до 40–60 %. Наиболее эффективным является третий способ, с использованием которого КИМ может достигать значения 80 %.

Устранить фокусирующее действие магнитного поля и, тем самым расширить эрозионную канавку, можно изменив кривизну силовых линий магнитного поля. В литературе [40] для этого использовался, так называемый, магнитный шунт, представляющий собой кольцо из магнитно-мягкого материала, расположенное между полюсами магнитной системы (рис. 33, а). Данный шунт приводит к появлению вогнутых по своей форме линий магнитного поля, проходящих внутри объема распыляемой мишени. На рис. 33, б показано как форма линий магнитного поля влияет на движение электронов внутри тоннеля, образованного этими линиями. На электроны, находящиеся в точках P_1 и P_3 на выпуклой силовой линии,

действует сила F_x , заставляющая их двигаться к центру тоннеля и, в итоге, являющаяся причиной образования V-образной формы эрозионной канавки. В случае вогнутой силовой линии на электроны, находящиеся в тех же точках, действует сила F_x , направленная к стенкам тоннеля. Это приводит к более широкой зоне распыления и к увеличению коэффициента использования мишени до 45–60 %.

Недостатком данного метода является значительное снижение величины магнитного поля в зоне распыления, компенсировать которое можно только уменьшением толщины мишени.

В литературе [41] предложен другой способ оптимизации формы магнитного поля. В конструкцию магнитной системы добавлен дополнительный ряд постоянных магнитов, расположенный вокруг центрального магнита, как показано на рис. 34, а. Картина магнитного поля, создаваемого такой магнитной системой, изображена на рис. 34, б. Видно, что линии магнитного поля, проходящие внутри объема распыляемой мишени, имеют вогнутую форму. Это дает основание предположить, что в данной работе используется тот же принцип расширения зоны эрозии, что и в предыдущей работе. Он заключается в устранении фокусирующего действия магнитного поля на электроны. В данной работе максимальный полученный коэффициент использования мишени также составил 45–60 %.

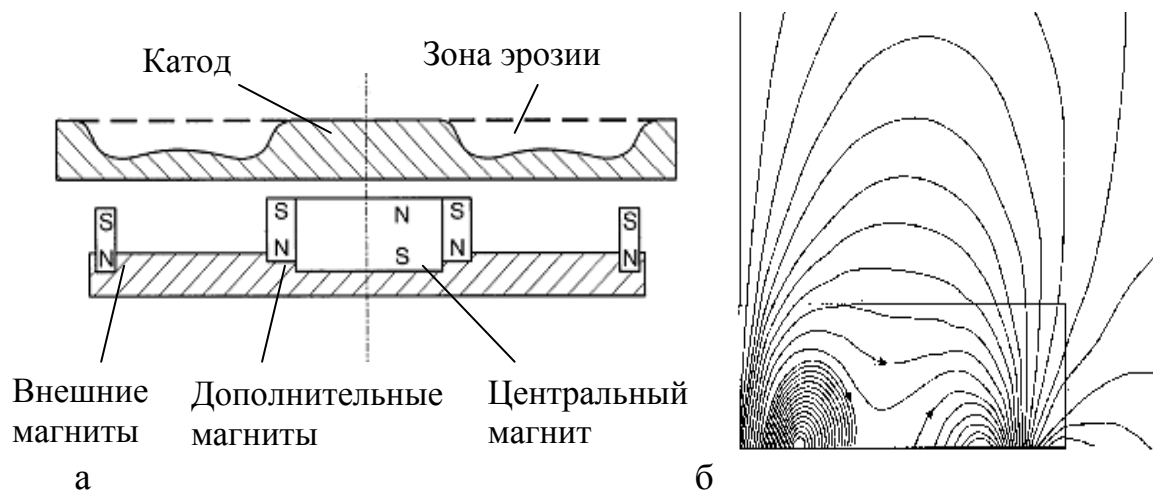


Рис. 34. Конструкция магнитной системы магнетрона с дополнительными магнитами [41]:
а) магнитная система; б) картина магнитного поля

В некоторых случаях [42] оптимизация магнитной системы заключается в том, что для создания магнитного поля используется набор разных по величине магнитов, намагниченных перпендикулярно мишени и расположенных группами, как показано на рис. 35, а. Картина создаваемого та-

кими магнитами магнитного поля изображена на рис. 35, б. Принцип, лежащий в основе повышения эффективности использования мишени, заключается в увеличении магнитного поля и скорости распыления на краях эрозионной канавки и уменьшении в ее центре. Магнитная система была протестирована на магнетроне длиной 155 см и шириной 25 см, работающем на мощности 40 кВт в атмосфере аргона при давлении 3 мТорра. Было замечено значительное расширение зоны эрозии, положительно сказавшееся на коэффициенте использования мишени. Произошло практически двукратное его увеличение, с 17–25 до 35–45 %.

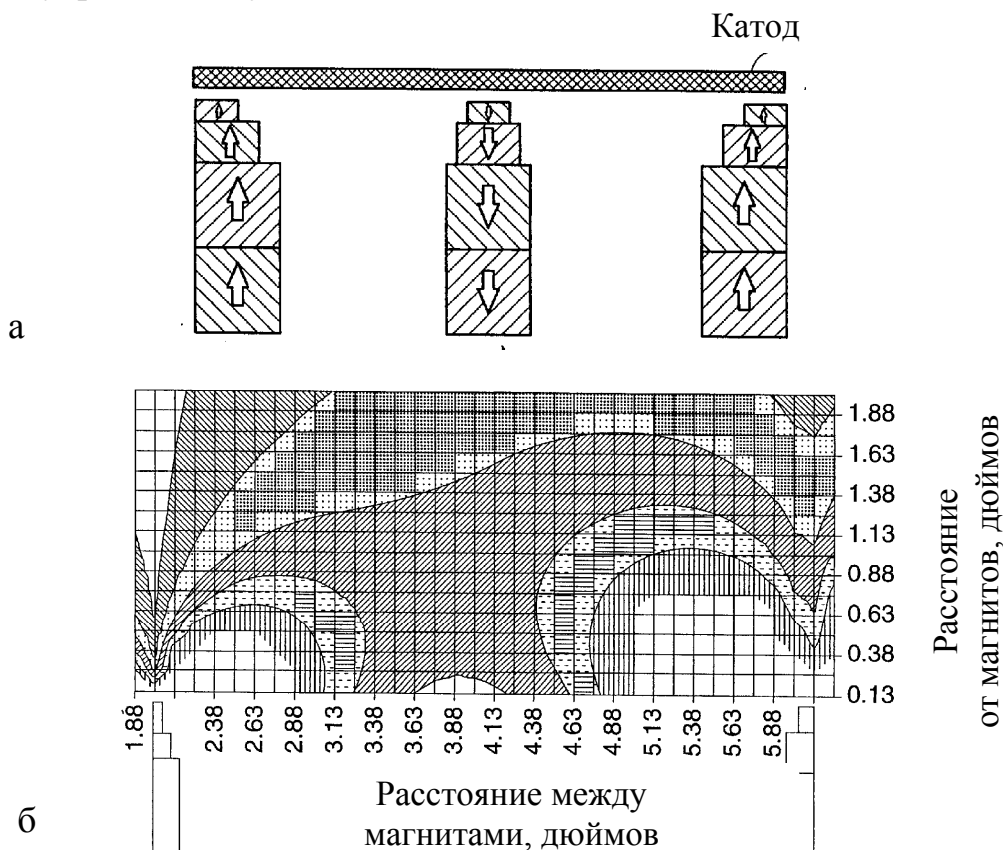


Рис. 35. Конструкция магнитной системы магнетрона, состоящая из набора разных по величине магнитов [42]:
 а) расположение магнитов в магнитной системе;
 б) картина магнитного поля над поверхностью магнитов

Обнаружено, что большое влияние на ширину зоны эрозии и работу магнетрона в целом играет форма магнитов. В работе [43] обычные магниты были заменены магнитами с усеченной формой, как показано на рис. 36. Такие усеченные магниты создают линии магнитного поля, охватывающие более протяженную часть мишени, что приводит к более широкой зоне эрозии. Использование усеченных магнитов в магнетроне

с диаметром мишени 5 см, работающем на мощности 100 Вт при давлении аргона 5 мТорр, показало увеличение коэффициента использования мишени с 18 % до 35 %. Одновременно с этим было обнаружено увеличение скорости нанесения пленок меди с 0.8 до 1.1 нм/с, однородности толщины нанесенной пленки с $\pm 5\%$ до $\pm 3\%$, повышение величины магнитного поля на поверхности мишени с 400 до 800 Гс, а также снижение рабочего давления от 2 до 0,1 мТорр.

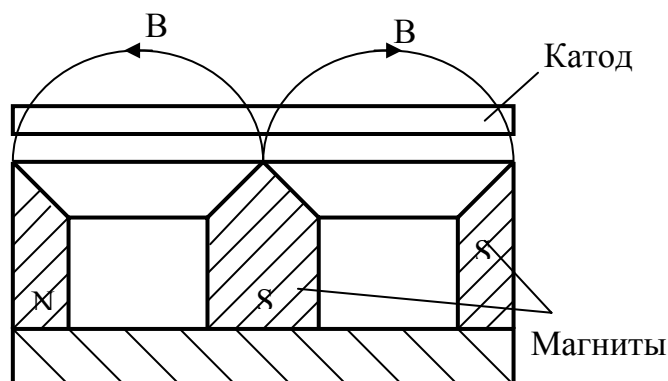


Рис. 36. Конструкция магнитной системы магнетрона с использованием усеченных магнитов [43]

Еще одним способом оптимизации магнитного поля на поверхности мишени может быть использование дополнительных магнитов, намагниченных параллельно плоскости мишени [44]. Недостатком такого подхода является увеличение количества используемых магнитов и снижение величины магнитного поля на поверхности мишени.

Значительно повысить эффективность использования материала мишени позволяют механически перемещаемые магнитные системы. В магнетронах с плоскими круглыми мишенями широкое распространение получили магнитные системы в виде сердца, вращаемые вокруг оси мишени (рис. 37).

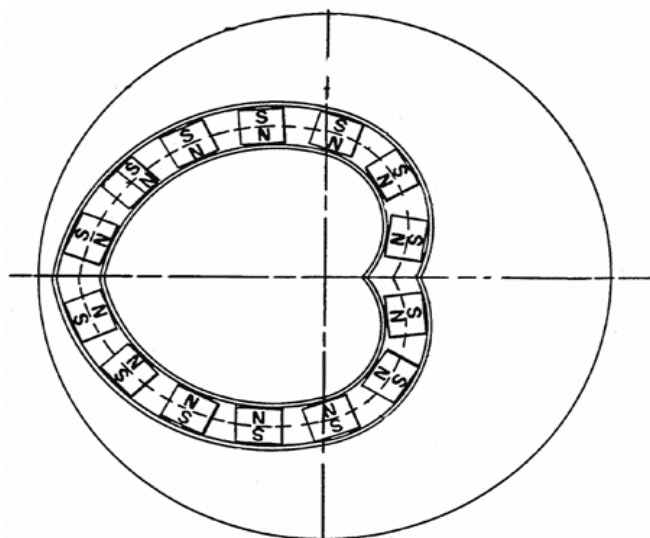


Рис. 37. Конструкция вращаемой магнитной системы круглого планарного магнетрона [48]

Их конструктивные особенности описаны в литературе [45–47]. Вращение магнитной системы вызывает эрозию практически всей поверхности мишени. Причем в [48] было показано, что профиль эрозии мишени зависит даже от незначительных изменений формы сердцеобразной магнитной системы. К сожалению, оценить эффективность таких систем трудно, поскольку в выше указанной литературе не приводятся результаты измерений коэффициента использования материала мишени.

В магнетронах с плоскими прямоугольными мишенями используются, как правило, протяженные магнитные системы, состоящие из трех рядов постоянных магнитов, формирующих замкнутый контур силовых линий магнитного поля. В литературе [49] использовалась такая магнитная система размером $90 \times 652 \times 35$ мм, которая совершала возвратно-поступательные движения в направлениях, изображенных на рис. 38. На рисунке сплошной линией изображена магнитная система в левом нижнем положении, а пунктирной линией она же в правом верхнем положении.

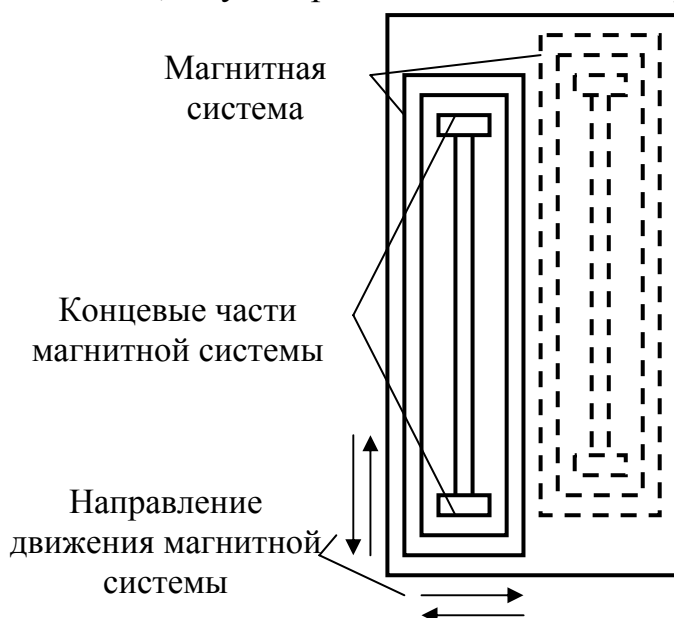


Рис. 38. Схема перемещения магнитной системы магнетрона с прямоугольной мишенью [49]

Амплитуда движения магнитной системы в направлении влево-вправо составляла 120 мм. При использовании только этого движения на концах мишени образовывались области с более глубокой эрозией, чем на её центральной части. Причиной этой ускоренной эрозии является наличие поворота на концах магнитной системы, совершающего возвратно-поступательные движения вдоль одной и той же линии. Следует отметить, что в случае неподвижной магнитной системы, скорость эрозии мишени на протяжении всей её длины примерно одинакова. Именно области ускоренной эрозии, соответствующие концам магнитной системы, ограничивают коэффициент использования материала мишени, который в данном случае составил 37 %. Если к перемещению магнит-

ной системы влево-вправо добавлялось движение вверх-вниз с амплитудой 40 мм, то коэффициент использования мишени вырос до значения 46 %. Это происходило за счет увеличения площади поверхности, подвергаемой распылению поворотной частью магнитной системы.

В литературе [50] исследовалось влияние траектории движения протяженной магнитной системы на эффективность использования материала мишени. Рассматриваемые траектории представлены на рис. 39. В экспериментах использовались алюминиевые мишени размером 150×1200 мм и толщиной до 25 мм, распыляемые при мощности 30 кВт. Как и в предыдущей работе, движение магнитной системы приводило к более глубокой, по сравнению с центральной частью, эрозии на концах мишени. Поэтому производилось сравнение коэффициентов использования как концевой, так и центральной части мишени. Результаты экспериментов приведены в табл. 14.

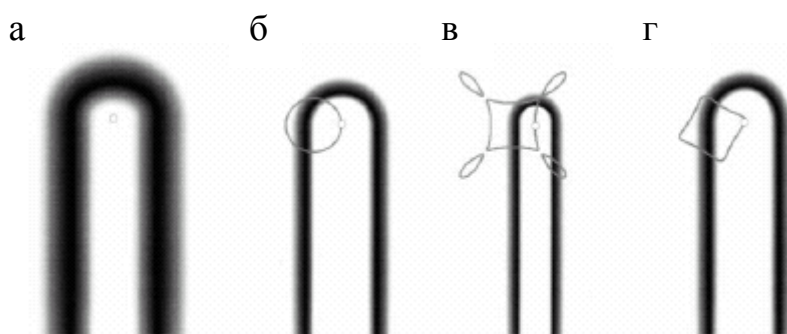


Рис. 39. Траектории движения магнитной системы [50]:
 а) неподвижная, б) круговое движение,
 в) и г) гипотрохоидальное движение

Таблица 14

Результаты измерения коэффициента использования мишени при различных траекториях перемещения магнитной системы [50]

| Траектория | Неподвижная | Круговая | Гипотрохоидальная | |
|---|-------------|----------|-------------------|----|
| Представлена на рис. 1.24 | а | б | в | г |
| На концевой части мишени, % | 22 | 26 | 39 | 36 |
| На центральной части мишени, % | 25 | 34 | 57 | 67 |
| Суммарный коэффициент использования мишени, % | 24 | 32 | 53 | 61 |

Как и следовало ожидать, при неподвижной магнитной системе разница между эрозией на концах и в центре мишени незначительна. Хотя эта разница становится очевидной при перемещении магнитной системы, суммарный коэффициент использования мишени может быть

увеличен в 2–2.5 раза при использовании гипотрохоидального движения магнитной системы.

Эрозия почти всей поверхности прямоугольной мишени может достигаться за счет использования сканирующей вдоль длинной стороны катода магнитной системы, создающей на поверхности мишени несколько эллиптических по форме разрядов, имеющих продольную ось, перпендикулярную длинной стороне катода [51]. Точное число разрядов зависит от длины мишени. На рис. 40 изображена такая магнитная система, создающая два распыляемых контура.

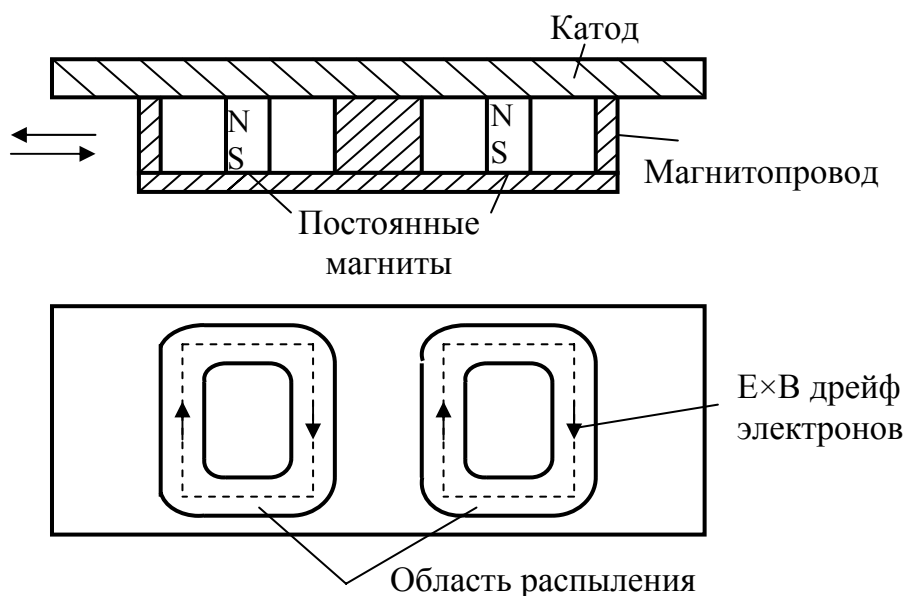


Рис. 40. Схематическое изображение магнитной системы, создающей на поверхности мишени два распыляемых контура [51]

Считается, что для длинных магнетронов перемещение многоконтурной магнитной системы является механически более простым, чем перемещение стандартной протяженной магнитной системы, изображенной на рис. 38. В экспериментах использовался магнетрон с размерами мишени $188 \times 98 \text{ мм}^2$. К сожалению, коэффициент использования материала этой мишени не приводится. Можно предположить, что он будет ограничен в результате более быстрой эрозии катода в местах движения поворотной части магнитной системы.

Как уже упоминалось выше, наибольший коэффициент использования мишени имеют магнетроны с цилиндрической мишенью, вращаемой вокруг неподвижной магнитной системы (рис. 41). Впервые конструкция такого магнетрона была предложена в 1982 году. В ней магнитная система создает на поверхности катода замкнутый контур силовых линий магнитного поля, так же как и в планарных магнетронах. Вра-

щающиеся магнетроны имеют более сложную конструкцию, чем планарные, но, как правило, это компенсируется такими его достоинствами как высокие коэффициент использования мишени и рабочая мощность. Хотя существуют случаи, в которых использование цилиндрических мишеней не является наилучшим вариантом. Выполнение мишеней в виде труб возможно не из всех материалов. Например, изготовить катоды из керамических материалов легче в плоской форме.

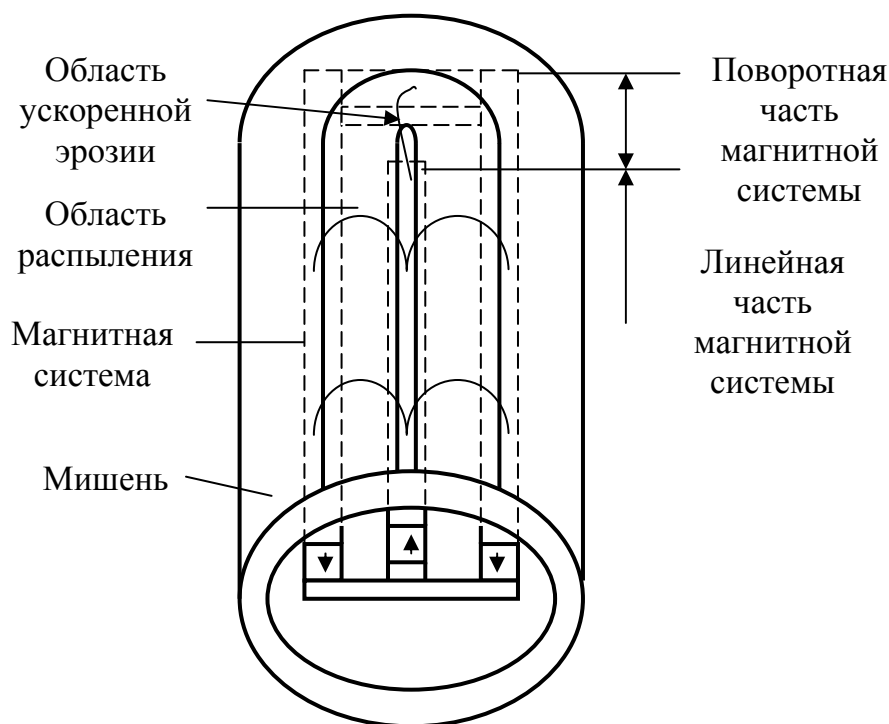


Рис. 41. Схема магнетронной распылительной системы с цилиндрическим катодом

Существует два недостатка, свойственных цилиндрическим магнетронам с вращающимся катодом из-за их геометрии. 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.

Поэтому желательно располагать магниты как можно ближе к внутренней стороне мишени, для того чтобы иметь максимальное магнитное поле на ее поверхности. Другим недостатком вращающихся магнетронов является ускоренная эрозия мишени в местах, где магниты (и распыляемая канавка) совершают U-образный поворот (рис. 41). Верх этого поворота представляет собой часть распыляемой канавки, которая все-

гда остается в одном и том же продольном положении при вращении мишени. Это приводит к появлению на обоих концах мишени канавок, в которых скорость эрозии превышает среднюю по длине мишени.

Существует несколько способов устранения ускоренной эрозии в цилиндрических магнетронах с вращающимся катодом. Например, используется расширение распыляемой канавки в области ускоренной эрозии за счет изменения геометрии магнитного поля, создаваемого поворотной частью магнитной системы [52]. Это достигается увеличением расстояния между магнитами или между магнитами и мишенью, что приводит к расширению тоннеля, образуемого силовыми линиями магнитного поля. Следствием этого является уменьшение плотности плазмы в области ускоренной эрозии и увеличение площади поверхности, подвергаемой воздействию этой плазмы. В результате, однородность эрозии мишени улучшается. Недостатком данного метода является появление нестабильностей в плазме вследствие уменьшения магнитного поля и потери электронов в местах ослабленного магнитного поля. В работе [53] говорится о конструкции магнитной системы с «заостренной» поворотной частью, выполненной в виде треугольника или параболы. Недостатком такой поворотной части является маленький радиус поворота распыляемой канавки, что приводит к нежелательным потерям электронов. Снизить потерю электронов можно, повысив величину магнитного поля на поворотной части магнитной системы, но это также приведет к увеличению плотности плазмы в этом месте и более быстрой эрозии. Недостатком поворотной части, выполненной в виде параболы, является возможность ее исполнения только с помощью дискретных магнитов, как показано на рис. 42. Промежутки между этими магнитами будут вносить неоднородность в результирующее магнитное поле.

Также в работе [53] предлагаются конструкции поворотной части магнитной системы вращающегося магнетрона, отличительной чертой которых является большой радиус поворота магнитов. Наиболее предпочтительной считается форма поворота в виде эллипса, изображенная на рис. 43, а. Существует множество комбинаций «г», «р» и «s», при которых радиус поворотной части будет достаточно большим, для того чтобы свести до минимума потери электронов и разницу в эрозии поворотной и линейной частей распыляемой канавки.

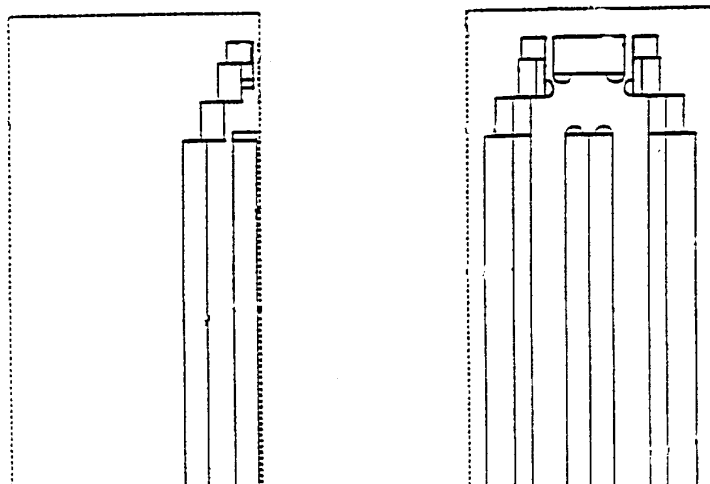


Рис. 42. Магнитная система с поворотной частью в виде параболы, выполненной с помощью дискретных магнитов [53]

Эта разница может быть снижена до менее чем 20 % при использовании конструкций поворотной части магнитной системы, изображенных на рис. 43, б и в. Недостатком этих конструкций является сложность изготовления. Она может быть частично упрощена заменой ряда магнитов полюсными наконечниками из магнитно-мягкого материала, которому легко придать любую криволинейную форму.

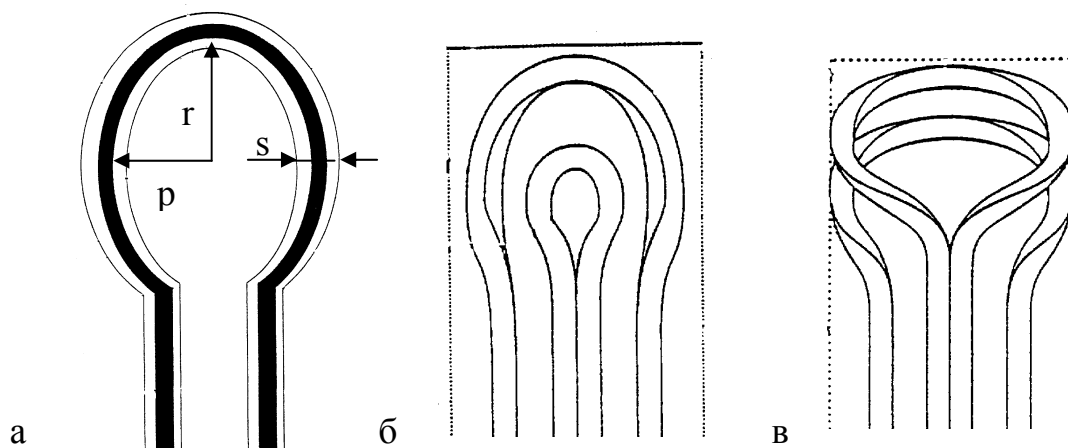


Рис. 43. Конструкции поворотной части магнитной системы с большим радиусом поворота [53]:

а – идеализированная конструкция в форме эллипса,
б и в – варианты конструкции

Некоторые исследователи считают, что ускоренная эрозия на концах мишени является следствием бóльшей в 2.5 раза плотности мощности, приходящейся на поворотную часть эрозионной канавки по сравнению с ее линейной частью [54]. Самым очевидным решением этой проблемы

кажется простое увеличение толщины мишени в области ускоренной эрозии. Но эксперименты показали, что локальное увеличение в 2.5 раза толщины мишени приводит к сильному уменьшению магнитного поля на ее поверхности и, как следствие, уменьшению захвата плазмы и появлению в ней нестабильностей. Для того чтобы уменьшить в 2 раза плотность мощности в каждой точке зоны распыления, было предложено использовать магнитную систему, создающую не один, как обычно, а два замкнутых контура силовых линий магнитного поля. Важной особенностью такой магнитной системы, изображенной на рис. 44, является смещение магнитных контуров относительно друг друга в направлении продольной оси мишени.

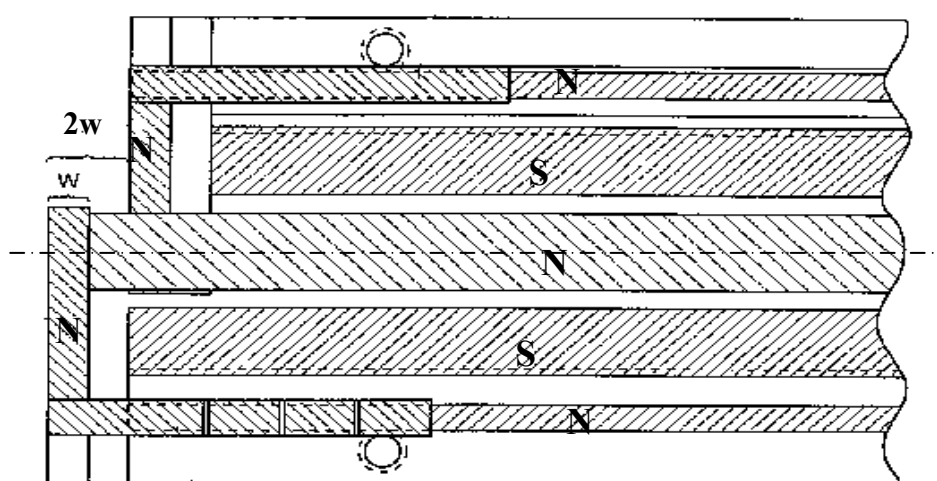


Рис. 44. Двухконтурная магнитная система цилиндрического магнетрона со смещенными в направлении продольной оси контурами [54]

При такой конструкции плотность мощности, приходящейся на поворотные части эрозионных канавок будет лишь в 1.25 раза больше, чем на их линейные части. Данный подход позволит получить коэффициент использования мишени не меньше 80 %. Небольшое (в 1.25 раза) увеличение толщины мишени на ее концах приведет к возможности использовать почти 100 % материала мишени. Недостатком описанной магнитной системы будет неизбежное увеличение внутреннего диаметра катода, усложнение конструкции и увеличение стоимости всего магнетрона.

Существует еще один важный фактор, ограничивающий коэффициент использования материала мишени. Это асимметричная аномальная эрозия мишени, возникающая в месте соединения поворотной и линейной частей эрозионной канавки. Скорость аномальной эрозии может в 1.5 раза превышать скорость эрозии на линейной части мишени. В литературе это явление описывается как свойственное магнетронам с пря-

моугольными плоскими мишенями [57, 58]. На рис. 45 представлена фотография мишени, на которой область с аномальной эрозией находится в левом верхнем углу эрозионной канавки. Такая же область имеется в правом нижнем углу, но на рисунке она не показана.

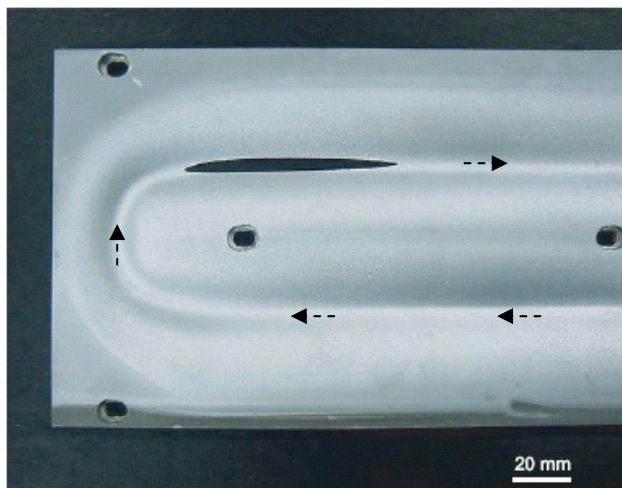


Рис. 45. Фотография эродированной прямоугольной мишени с аномальной эрозией в левом верхнем углу (стрелками показано направление дрейфового движения электронов) [57]

Асимметричное расположение этих областей связано с направлением дрейфа электронов. Обнаружено, что аномальная эрозия возникает в том случае, если величина магнитного поля на поворотной части эрозионной канавки меньше чем на ее линейной части. Расчеты показали, что тогда электроны, входящие в поворот и двигающиеся в нем, имеют значительно бóльшие скорости (вследствие уменьшения магнитного поля), чем электроны, выходящие из поворота на линейную часть [57]. Поэтому при движении в области поворота электроны совершают значительно меньше столкновений с атомами рабочего газа и сохраняют свою относительно большую энергию. Эта энергия идет на интенсивную ионизацию газа на выходе из поворота, что приводит к увеличению скорости эрозии в этом месте. Показано, что при создании равного по величине магнитного поля на линейной и поворотной частях магнитной системы можно значительно снизить разницу в скорости дрейфового движения электронов и практически исключить аномальную эрозию.

Однородность толщины наносимых покрытий

В настоящее время существует множество применений тонкопленочных покрытий, требующих, чтобы однородность их толщины лежала в пределах $\pm 2\%$. Возможно несколько способов увеличения однородности покрытий, наносимых методом магнетронного распыления. К ним относится использование распределенного вдоль магнетрона и контролируемого газонапуска, применение различных конструкций анодов, располагаемых в непосредственной близости от распыляемого катода, а также модифициро-

ванных определенным образом магнитных систем. Обязательным условием является использование постоянных магнитов, которые обеспечивают однородное ($\leq \pm 5\%$) магнитное поле на поверхности мишени.

Система, использующая множество отверстий для напуска газа, распределенных равномерно вдоль магнетрона, применялась в [59] для управления скоростью нанесения покрытий за счет доставки различных порций газа в локальные области плазмы. Ряд резистивных датчиков устанавливался вдоль поверхности подложки для измерения локального сопротивления пленки и отправки сигнала обратной связи на устройство, контролирующее расход газа. Таким образом, посредством контроля электрического сопротивления пленки регулировалась однородность ее толщины.

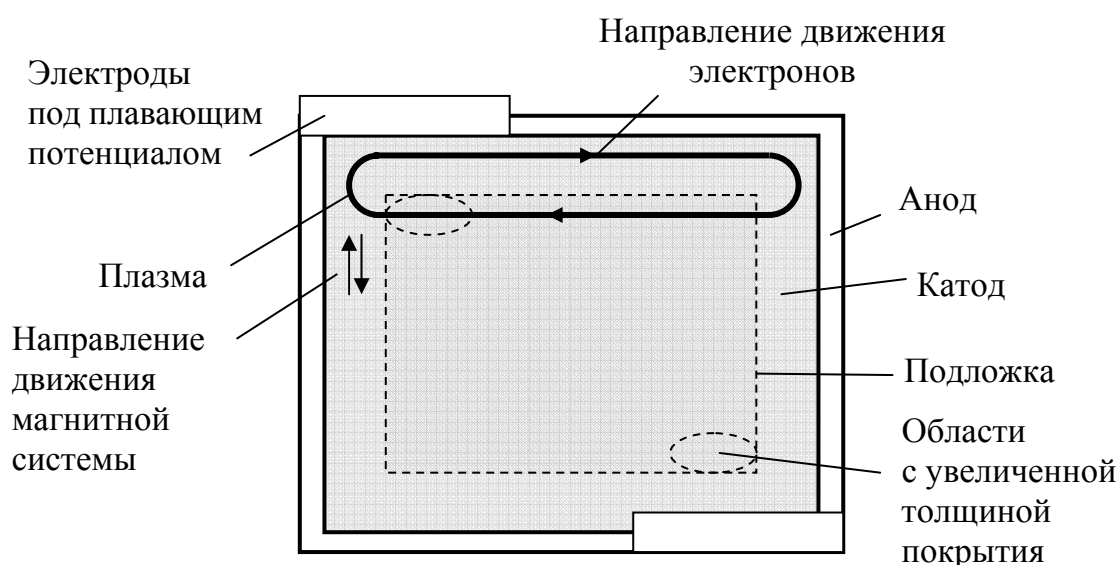


Рис. 46. Магнетронная распылительная система со сканирующей магнитной системой (вид сверху) [60]

Разные методы используются для улучшения однородности в магнетронах с прямоугольной мишенью и сканирующей вдоль ее поверхности протяженной магнитной системой. Особенностью таких магнетронов является то, что пленки, нанесенные с их помощью, имеют две области с увеличенной толщиной пленки, располагающиеся по диагонали в углах подложки (рис. 46). Наличие этих областей не позволяет достигнуть однородности толщины пленки менее $\pm 7\%$. В работе [60] говорится, что причиной такой неоднородности пленки является разница расстояний, которые необходимо пройти электронам, стартующим в разных частях мишени, до анода. При давлении 0.2 Па длина свободного пробега электронов между столкновениями с атомами равняется 0.2 м, что существенно меньше размеров мишени и подложки ($550 \times 650 \text{ мм}^2$). Поэтому плотность электронов в области, где они имеют большие расстояния до

анода, становится меньше, чем в области, где они имеют короткие расстояния до анода. Для решения этой проблемы, части анодов, в непосредственной близости от области с повышенной концентрацией плазмы, были закрыты электродами, находящимися под плавающим потенциалом (рис. 46). Это привело к увеличению расстояния, необходимого пройти электронам до анода, и уменьшению плотности плазмы в этих областях. В итоге однородность толщины пленки улучшилась до $\pm 4.4\%$.

Другой метод решения проблемы однородности в магнетроне такого же типа предлагается в работе [61]. Контроль над толщиной пленки осуществлялся изменением расстояния от некоторых частей магнитной системы до поверхности мишени, что приводило к локальным изменениям магнитного поля на ее поверхности. Для этого рельсы, по которым перемещалась магнитная система, на одном конце мишени имели небольшой наклон в сторону, где раньше была область с максимальной скоростью эрозии, тем самым, снижая величину магнитного поля в этой области. На противоположном конце мишени рельсы имели наклон в другую сторону. Такой подход позволил улучшить однородность толщины нанесенной пленки до $\pm 3-4\%$.

В протяженных магнетронах большое влияние на распределение толщины пленки играют размер и положение анодов. Если электронный ток, собираемый анодом, становится меньше тока, задаваемого источником питания, то анод приобретает положительный потенциал по отношению к плазме. У маленьких анодов положительный потенциал достигает таких высоких значений, что вокруг них создается плазма. Эта плазма играет роль источника ионов, которые дрейфуют к катоду и изменяют скорость его распыления в локальных областях. Таким образом, меняя положение анода можно регулировать скорость нанесения пленки на заданных участках.

В работе [62] используются аноды, представляющие собой металлические щетки, нанизанные на стержень, как показано на рис. 47. Эти аноды имеют длину, соизмеримую с длиной катода и располагаются в близости от него. Утверждается, что плотность расположения щеток на таких анодах влияет на распределение толщины наносимой пленки.

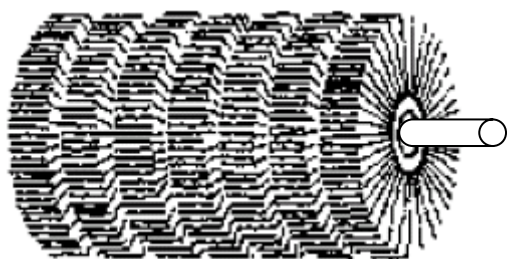


Рис. 47. Конструкция анода из металлических щеток [62]

Одним из недостатков протяженных магнетронов является меньшая скорость нанесения покрытия на части подложки, расположенные вблизи концов магнетрона. Это происходит вследствие того, что распыленный материал летит на подложку не под прямым углом, а распределяется по закону косинуса. Поэтому часть материала, распыленного с концов мишени, не попадает на подложку. На рис. 48 показано типичное распределение толщины нанесенного покрытия по длине мишени. Зона однородности, показанная на рисунке, уменьшается с увеличением расстояния между мишенью и подложкой. Для достижения однородности толщины покрытия на всей площади подложки необходимо использовать либо магнетроны с мишенью, которая на 20–40 см длиннее, чем обрабатываемая подложка, либо магнетроны с модифицированными магнитными системами, у которых объем распыленного материала на концах мишени больше чем на ее центральной части.

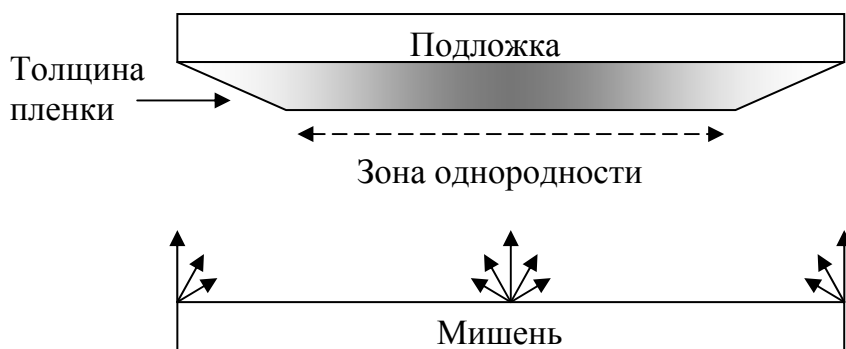


Рис. 48. Схема распределения толщины пленки по длине мишени протяженного магнетрона

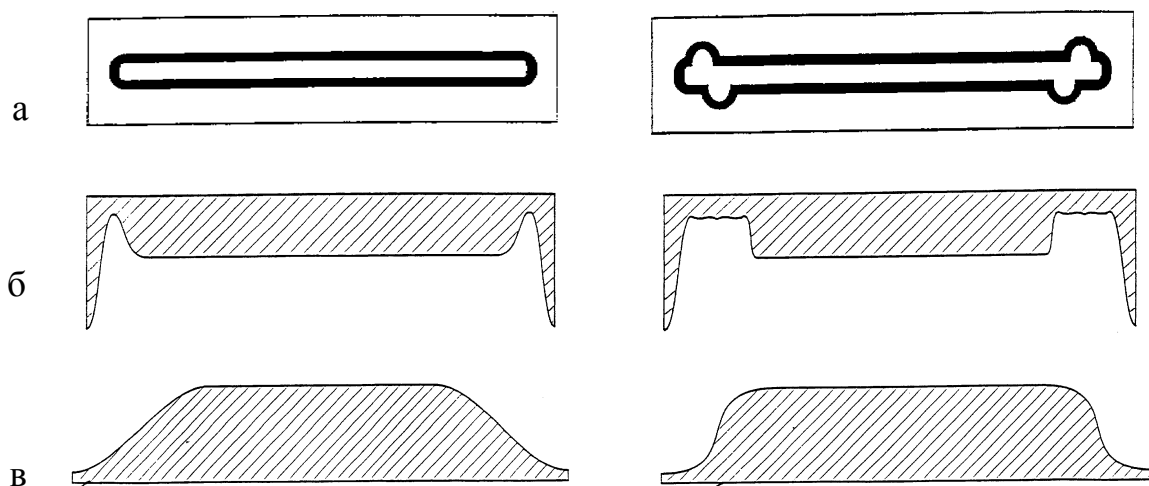


Рис. 49. Профили эрозии мишени и распределения толщины пленки для обычного магнетрона (слева) и магнетрона с магнитной системой, имеющей выступы на концах (справа) [53]:

а — форма эрозионной канавки, б — профиль эрозии мишени, в — распределение толщины пленки по длине подложки

Например, в работе [53] в магнетроне с цилиндрической вращающейся мишенью использовалась магнитная система, имеющая на концах асимметричные выступы. На рис. 49 справа показана форма получаемой эрозионной канавки, профиль эрозии мишени и распределение толщины пленки для такого магнетрона.

Видно, что по сравнению с обычным магнетроном зона однородности пленки расширилась за счет увеличения объема материала, распыленного с концов мишени.

В литературе [63] расширение зоны однородности от 220 до 350 мм при длине плоской мишени 440 мм достигалось за счет увеличения скорости распылнения концов мишени. Для этого использовалось локальное увеличение магнитного поля, создаваемого концевым магнитом 4 (рис. 50). Величина магнитной индукции концевого магнита определяла степень увеличения магнитного поля, а величина зазора ΔX степень его локализованности. Недостатком этого метода вероятнее всего будет низкий коэффициент использования мишени из-за быстрой эрозии ее концевых частей.

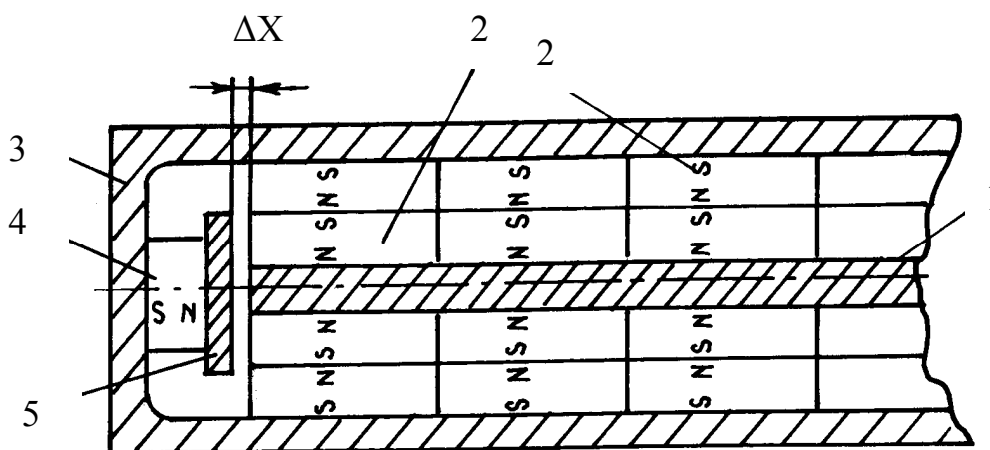


Рис. 50. Конструкция магнитной системы магнетрона (вид сверху) [63]:

1 – центральный магнитопровод, 2 – постоянные магниты,
3 – внешний магнитопровод, 4 – концевой магнит, 5 – концевой наконечник

Ионное воздействие на поверхность растущей пленки

В «обычных» или «сбалансированных» магнетронных распылительных системах плазма локализуется магнитным полем у поверхности распыляемого катода и область плотной плазмы простирается не более чем на 50 мм от его поверхности. Поэтому плотность ионного тока на подложки, находящиеся на большем расстоянии (обычно $\ll 1 \text{ мА/см}^2$), недостаточна для того, чтобы влиять на морфологические, композици-

онные и кристаллизационные свойства наносимых покрытий. Плотные покрытия без избыточных внутренних напряжений обычно получают при бомбардировке большими потоками ($> 1 \text{ мА/см}^2$) относительно низкоэнергетичных (100 эВ) ионов. Такие условия обеспечиваются в несбалансированных магнетронных распылительных системах, впервые описанных в 1986 году. Такое название они получили благодаря конструкции магнитной системы, создающей магнитное поле, часть линий которого не замыкается на расположенный рядом магнит с противоположным полюсом, а направляется в сторону подложки (рис. 51). В конструкции магнетрона типа 2, представляющей наибольший практический интерес, это может достигаться, например, если магниты внешнего ряда значительно превосходят по величине магниты центрального ряда. Наличие несбалансированных линий магнитного поля дает возможность вторичным электронам уходить по ним в сторону подложки и совершать там ионизацию газа.

Конструкция несбалансированного магнетрона типа 1 не получила широкого распространения, т.к. в ней несбалансированные линии магнитного поля направлены в сторону стенок камеры в результате чего плотность плазмы у подложки низкая.

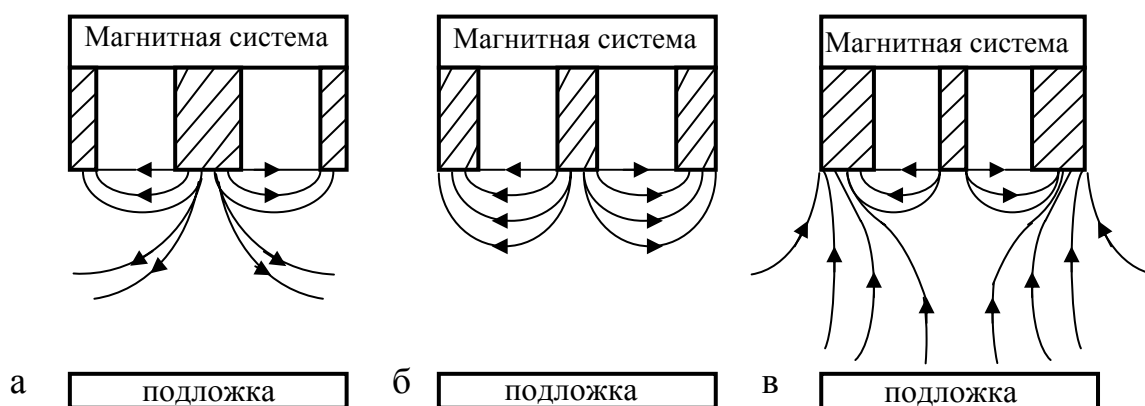


Рис. 51. Возможные конфигурации магнитного поля:
 а – несбалансированный магнетрон (Тип 1), б – сбалансированный магнетрон,
 в – несбалансированный магнетрон (Тип 2)

Магнитное поле в несбалансированных магнетронах может создаваться как постоянными магнитами [64], так и магнитными катушками [65]. Большой интерес представляют конструкции магнетронов, позволяющие регулировать степень ионного воздействия на растущую пленку непосредственно во время ее нанесения. В литературе [66] описывается конструкция небольшого планарного магнетрона, в котором магнитное поле создается с помощью магнитных катушек. Утверждается, что путем изменения

тока в этих катушках можно реализовать оба типа конфигурации магнитного поля несбалансированного магнетрона, а также плавный переход между ними. Изменять степень несбалансированности магнетрона можно и с помощью магнитных систем на постоянных магнитах [67]. Для этого внешний и внутренний ряды магнитов делаются подвижными относительно друг друга. В сбалансированном режиме внешние магниты отодвинуты на 15 мм от мишени, в то время как внутренние магниты максимально к ней приближены. Если в слабо несбалансированном режиме все магниты приближены к мишени, то в сильно несбалансированном режиме к ней приближены только внешние магниты, а внутренние отодвинуты вглубь магнетрона на 15 мм.

В литературе [68] предложена конструкция плоского круглого магнетрона с дополнительным удержанием плазмы. Особенностью этой конструкции является наличие системы из 8 дополнительных постоянных магнитов (размером $40 \times 12 \times 10$ мм), расположенных на диаметре 87 мм и на расстоянии 20 мм от мишени, как показано на рис. 52, б. Все дополнительные магниты имеют одинаковую полярность с внутренним полюсом магнетрона. При такой конструкции, часть линий магнитного поля, исходящих из внешнего кольца магнитов, не замыкается на внутреннем полюсе магнетрона, а направляется в сторону от мишени, как в несбалансированном магнетроне 2-го типа. Это приводит к дополнительному удержанию плазмы между мишенью и подложкой. Измерение параметров плазмы показало, что в магнетроне с дополнительным удержанием плазмы концентрация электронов в 2 раза, а температура электронов почти на порядок превышает эти параметры для обычного магнетрона во всех исследуемых точках, располагаемых на расстоянии от 15 до 80 мм от мишени.

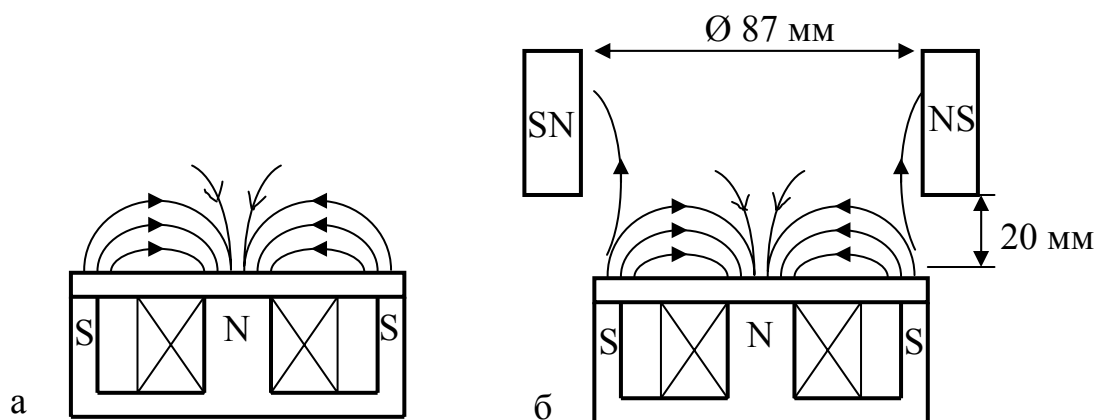


Рис. 52. Схематическое изображение конфигурации магнитного поля в обычном (а) магнетроне и магнетроне с дополнительным удержанием плазмы (б) [68]

Изобретение несбалансированных магнетронов расширило возможность регулировать свойства наносимых покрытий. Известно, что свойства последних определяются их микроструктурой и химическим составом. Тип микроструктуры (M) покрытия зависит от параметров процесса, при котором оно наносилось, например, $M = f(T/T_M)$, $M = f(T/T_M, P_{Ar})$, $M = f(T/T_M, U_S)$, $M = f(T/T_M, E_P)$, где T и T_M – температура подложки и температура плавления материала покрытия, соответственно, P_{Ar} – давление аргона, U_S – смещение подложки и E_P – энергия, приходящаяся на один наносимый атом. Микроструктура пленок может быть разделена на четыре зоны, представленные на рис. 53 [23]:

- зона 1: пористая структура, состоящая из конических кристаллитов, разделенных пустотами;
- зона Т: переходная структура, состоящая из плотно упакованных волокон;
- зона 2: структура из столбчатых зерен;
- зона 3: структура из рекристаллизованных зерен.

Основными параметрами, определяющими микроструктуру пленок, считаются отношение T/T_M и энергия E_P . При этом следует учитывать, что энергия, поставляемая на растущую пленку обычным нагревом (T/T_M) и бомбардирующими частицами (E_P) физически не эквивалентны ($1 \text{ эВ} = 11600 \text{ К}$).

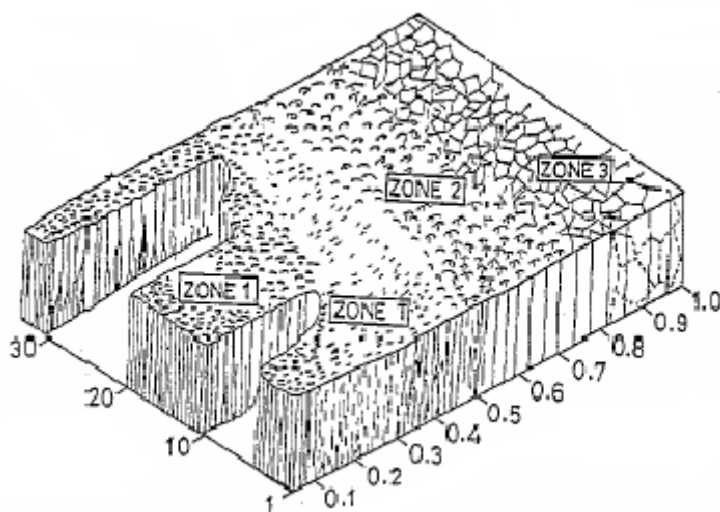


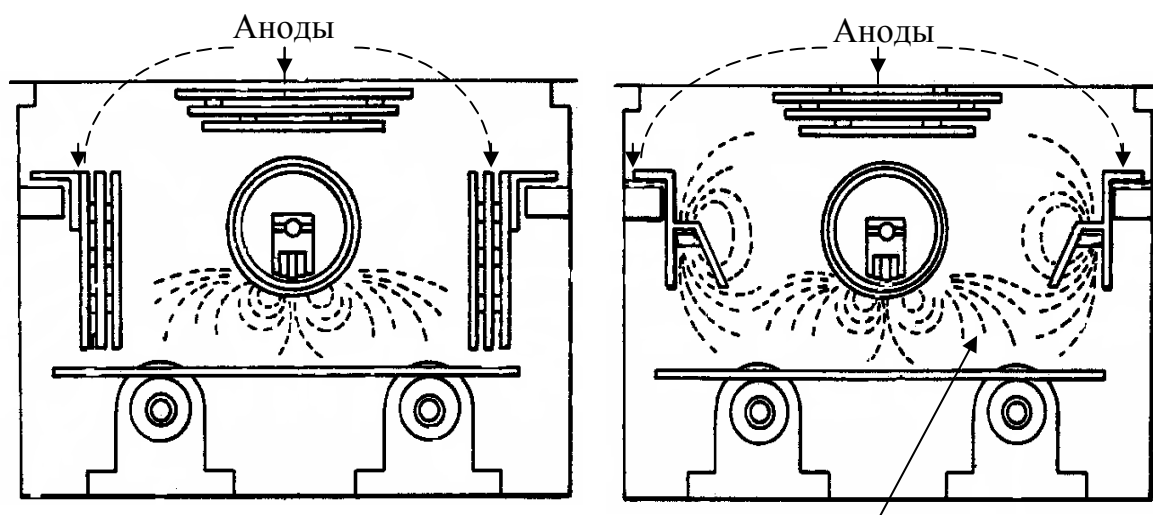
Рис. 53. Микроструктура тонкопленочных покрытий согласно зонной модели [23]

Проблема «исчезающего» анода

Под термином «исчезающий» анод подразумевается потеря анодом способности собирать электроны из плазмы и замыкать электрический ток, в результате покрытия поверхности анода, независимо от того, что он представляет собой, стенки вакуумной камеры или отдельный элемент диэлектриче-

ской пленкой во время процесса реактивного напыления. Наличие диэлектрической пленки на аноде может также привести к накоплению на ее поверхности электронов, электрическому пробое пленки и попаданию материала анода на подложку. Даже если дугообразование не происходит, накопление заряда вызывает электрические поля, которые влияют на сбор электронов анодом и создают неоднородности плотности плазмы вдоль протяженных поверхностей. Поэтому, для нормального функционирования магнетронной распылительной системы приходится часто производить механическую чистку анодов, либо заменять их новыми. Срок службы анодов может быть продлен за счет использования специальных их конструкций.

В работе [62], как уже упоминалось выше, в качестве анодов использовались проволочные кольца с внешним диаметром 7.6 см, состоящие из приблизительно 2000 проволочек. Каждая проволочка имеет толщину, достаточную для того, чтобы не разрушиться во время протекания больших токов. Считается, что такая конструкция анодов менее восприимчива к наращиванию диэлектрического материала. Сильное электрическое поле, возникающее около каждого острия достаточно для пробоя диэлектрического материала и предотвращения его накопления на анодной поверхности. Острия анода также облегчают распределение и рассеивание тепла. Аноды могут заземляться либо подключаться к отдельному источнику питания для подачи на них потенциала смещения. Утверждается, что аноды с проволочными кольцами могут работать более 300 часов при реактивном нанесении таких материалов как диоксид и нитрид кремния.



Линии магнитного поля

Рис. 54. Два варианта конструкций анодов [69]:
 а) пластинчатые аноды с большой суммарной площадью поверхности;
 б) аноды с постоянными магнитами

В литературе [69] рассматривалось несколько возможных конструкций анода, способных увеличить длительность его работы. На рис. 54, а показана конструкция анода, представляющего собой набор пластин, расположенных с задней и боковых сторон распыляемого катода. Число пластин должно быть таким, чтобы суммарная площадь их поверхности была равна или превышала площадь стенок вакуумной камеры. Зазор между пластинами должен в 3–5 раз превышать длину темного катодного пространства. Задачей такой конструкции анодов является создание максимально возможной площади чистой и проводящей поверхности.

В другой конструкции в качестве анода использовалась алюминиевая фольга толщиной 0.125 мм, которая наматывалась на рулон по мере загрязнения и обеспечивала постоянно возникающую чистую поверхность. Скорость движения фольги равнялась примерно 2.5 см в минуту.

Еще одна конструкция анода представляла собой металлические ролики, которые были наполовину погружены и вращались в ванне с расплавленным металлом. Для этого использовались металлы с температурой плавления до 700 °С, расплавляемые с помощью резистивного нагрева.

На рис. 54, б представлена конструкция анода, использующая постоянные магниты для захвата электронов, покидающих магнитную ловушку у поверхности мишени, и направления их вдоль силовых линий магнитного поля в сторону анода.

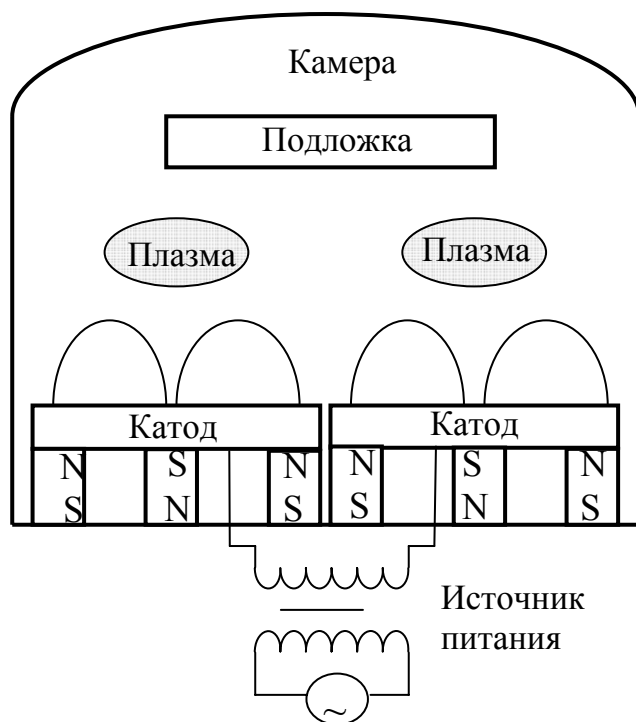


Рис. 55. Схема дуальной магнетронной распылительной системы

Одним из способов решения проблемы исчезающего анода является использование так называемых дуальных магнетронов, изобретенных в 1988 году. Они представляют собой два протяженных магнетрона, расположенных в непосредственной близости друг от друга и подключенных к одному среднечастотному источнику питания (рис. 55). При этом во время одной полуволны импульса первый магнетрон играет роль катода, а второй магнетрон роль анода. На второй полуволне полярность магнетронов меняется на противоположную.

Тонкий слой диэлектрической пленки, образующейся на магнетроне, играющем роль анода, легко распыляется затем за время, когда он становится катодом. Проблема исчезающего анода полностью решается при смене функций катода и анода с частотой ~ 40 кГц. Время непрерывной работы дуальных магнетронов в реактивной атмосфере определяется только временем жизни мишени.

Дуальные магнетроны имеют также и недостатки, основными из которых является сложность конструкции и, как следствие, большая стоимость. Серьезную проблему создает магнитное поле на поверхности магнетрона, когда он играет роль анода. Магнитное поле препятствует потоку электронов достичь анода, что увеличивает его потенциал относительно плазмы.

Эти недостатки дуальных магнетронов устраняются в случае использования одиночного магнетрона с парой анодов, подключенных к источнику питания переменного тока, согласно схеме на рис. 56 [70].

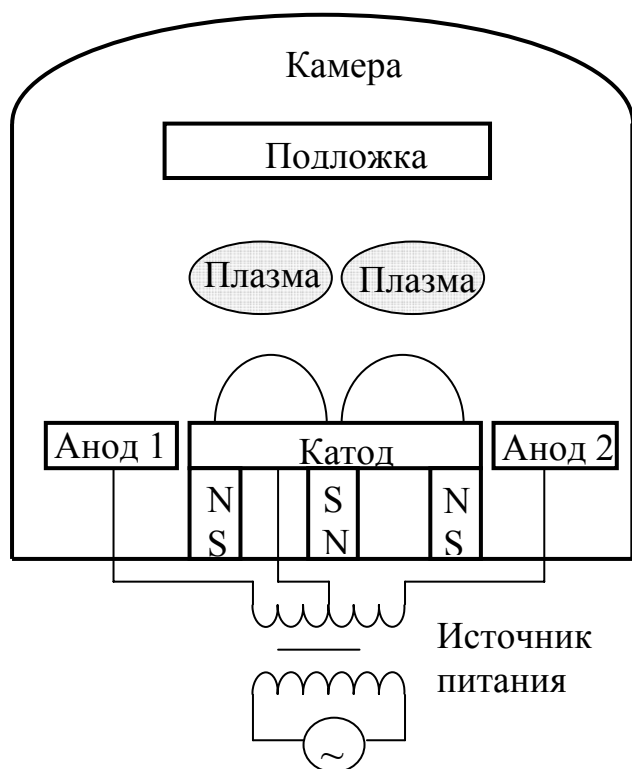


Рис. 56. Схема магнетронной распылительной системы с дублирующим анодом [70]

Система работает следующим образом. Когда анод 1 становится положительным относительно анода 2, то он начинает собирать электроны. Если его размеры достаточны и магнитное поле отсутствует, его потенциал становится близким к потенциалу плазмы. В это время катод и анод 2 находятся под отрицательным потенциалом относительно плазмы и подвергаются распылению ионами.

Затем полярность напряжения на анодах меняется, а катод продолжает оставаться под тем же отрицательным напряжением, равным половине полного напряжения на вторичной обмотке.

Потенциальной проблемой такой системы с дублирующим анодом является необходимость распыления поверхности анодов для поддержания ее чистоты. Это может привести к попаданию материала анода на подложку, что в некоторых случаях недопустимо. Поэтому возникает необходимость в установке системы дополнительных экранов, закрывающих подложку от материала, распыленного с анодов.

Приведенные примеры показывают, что существует множество способов повышения эффективности метода магнетронного распыления, существует необходимость в развитии более простых, экономичных, но эффективных способов.

4. ВАКУУМНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Вакуумные установки для нанесения покрытий ионно-плазменными методами можно разделить на два основных класса: установки периодического (циклического) действия и установки непрерывного действия (конвейерные и кластерные). Установки периодического действия состоят из одной вакуумной камеры и характеризуются прерывистостью технологического процесса, т.е. в них выполнение основных (нанесение покрытия) и дополнительных (нагрев, очистка, травление и охлаждение подложки) рабочих операций следует после выполнения холостых операций, таких как напуск воздуха в камеры, загрузка и выгрузка изделий, откачка камер. Установки непрерывного действия состоят из нескольких вакуумных камер, в которых непрерывность технологического процесса достигается за счет совмещения рабочих и холостых операций во времени. Это обуславливает их большую производительность.

Примером установки периодического действия может служить установка серии «ВНУК», разработанная в Институте сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) для нанесения покрытий на архитектурное стекло [71]. Установка состоит из следующих узлов: вакуумная камера с подвижной кареткой, система оптического контроля свойств покрытий, система газонапуска, автоматизированная система вакуумной откачки, магнетронные распылительные системы и ионные источники с источниками питания, пульт управления. Схематическое изображение установки показано на рис. 57. Вертикально расположенная камера имеет размеры $2.5 \times 4.5 \times 0.4$ м³, что позволяет одновременно обрабатывать в ней 2 стекла размером 1.6×2.3 м². Установка оснащена четырьмя протяженными магнетронами, формирующими потоки распыленных атомов, направленные в противоположные стороны, и ионным источником для предварительной очистки подложек. Система водоохлаждаемых анодов также обеспечивает равномерное распределение рабочего газа вдоль технологических устройств. Газовая система установки состоит из двух натекателей РРГ-9, управление которыми осуществляется с пульта управления. Управление вакуумным оборудованием установки осуще-

ствляется АСУ на базе персонального компьютера. При средней длительности рабочего цикла 70 мин данная установка позволяет выпускать стекла с низкоэмиссионным покрытием объемом 3000 м² в месяц (при трехсменной работе).

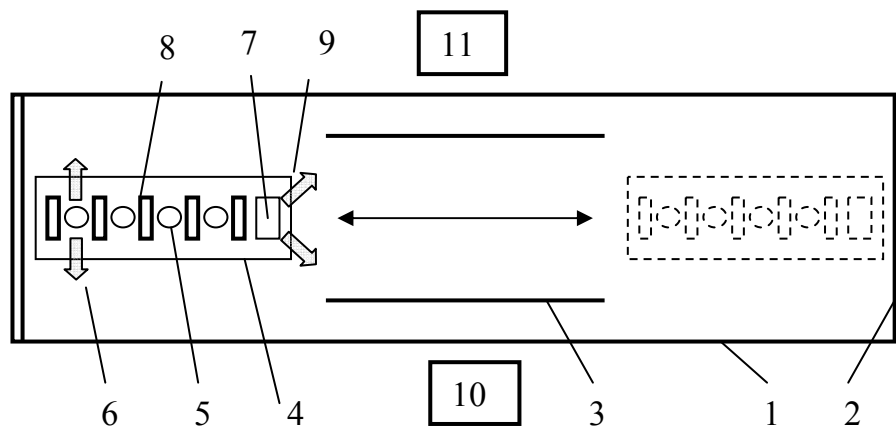


Рис. 57. Схема установки периодического действия «ВНУК» [71]:
 1 – вакуумная камера, 2 – дверь, 3 – стекла, 4 – каретка, 5 – магнетроны,
 6 – потоки распыленных атомов, 7 – ионный источник, 8 – аноды, 9 – ионный пучок, 10 – источник света, 11 – оптическая система регистрации

В работе [72] приводится сравнение производительности конвейерной установки и установки периодического действия. В качестве подложек были выбраны корпуса автомобильных подшипников, имеющие диаметр 50 мм и ширину 20 мм. Обе установки оснащались двумя магнетронными распылительными системами с размерами мишеней 600×190 мм. Покрытия представляли собой многослойный композит алюминия и олова. За один цикл нанесения покрытий обрабатывалось 1320 образцов. В установке периодического действия в рабочий цикл входили следующие действия: загрузка/выгрузка образцов (10 мин), откачка камеры (30 мин), нагрев и травление образцов (30 мин), нанесение покрытия (60–180 мин) и охлаждение образцов (40 мин). В конвейерной установке время рабочего цикла определялось только длительностью самого продолжительного этапа, т.е. нанесения покрытия. Производительность обеих установок за одну рабочую смену (8 ч) в зависимости от времени нанесения покрытий показана в табл. 15.

Расчеты показали, что суммарная стоимость установки периодического действия равна примерно 141 000 фунтов, а конвейерной установки 352 000 фунтов. Стоимость отдельных компонентов установок представлена в табл. 16.

Сравнение производительности установки периодического действия и конвейерной установки

| Время нанесения покрытия, мин | Установка периодического действия | | | Конвейерная установка | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| | Время процесса, мин | Количество циклов за смену (8 ч) | Суммарное количество образцов | Время процесса, мин | Количество циклов за смену (8 ч) | Суммарное количество образцов |
| 60 | 180 | 2 | 2640 | 60 | 8 | 10560 |
| 75 | 195 | 2 | 2640 | 75 | 6 | 7920 |
| 90 | 210 | 2 | 2640 | 90 | 5 | 6600 |
| 105 | 225 | 2 | 2640 | 105 | 4 | 5280 |
| 120 | 240 | 2 | 2640 | 120 | 4 | 5280 |
| 135 | 255 | 1 | 1320 | 135 | 3 | 3960 |
| 150 | 270 | 1 | 1320 | 150 | 3 | 3960 |
| 165 | 285 | 1 | 1320 | 165 | 2 | 2640 |
| 180 | 300 | 1 | 1320 | 180 | 2 | 2640 |

Из табл. 15 следует, что установка периодического действия позволяет наносить покрытия на 2 534 400 образцов в год, а конвейерная установка позволяет обрабатывать 7 603 200 образцов за то же время. При этом расходы на обработку одного образца в этих установках равны 0.117 и 0.081 фунта, соответственно. Поэтому можно сделать вывод, что для данной конкретной технологии использование конвейерной установки экономически выгоднее. Следует учитывать, что конвейерные установки используются только для нанесения покрытий на небольшие трехмерные подложки или плоские подложки большой площади. Для получения покрытий на крупных трехмерных подложках лучше подходят установки периодического действия. Также эти установки выгоднее использовать в технологиях, у которых время холостых и дополнительных рабочих операций значительно меньше времени нанесения покрытия.

Согласно работе [73] в настоящее время существует две концепции построения конвейерных установок с магнетронными распылительными системами. К первой относятся установки с изолированными напылительными модулями, а ко второй установки камерного типа 1-го и 2-го поколения.

Стоимость производства установки периодического действия и конвейерной установки

| Компоненты установки | Стоимость установки периодического действия, фунтов | Стоимость конвейерной установки, фунтов |
|--|---|---|
| Вакуумная камера | 30000 | 125000 |
| Система откачки | 20000 | 100000 |
| Вакуумметры | 3000 | 15000 |
| Регуляторы давления | 3000 | 3000 |
| Магнетроны | 16000 | 16000 |
| Источники питания магнетронов | 24000 | 24000 |
| Источник смещения подложки | 10000 | 10000 |
| Контроль процесса (компьютер, интерфейсные платы и т.д.) | 20000 | 20000 |
| Технологическая оснастка | 4000 | 10000 |
| Шлюзы загрузки/выгрузки | 0 | 10000 |
| Другое | 11000 | 19000 |
| Сумма | 141000 | 352000 |

В установках первой концепции магнетроны располагаются в непосредственной близости друг от друга, формируя группы, предназначенные для совместного нанесения какого-либо одного материала покрытия. Зоны напыления представляют собой отдельные механические модули, имеющие дополнительные газоразделительные насосы на выходе (рис. 58, а).

Установки камерного типа 1-го поколения состоят из последовательно расположенных отсеков, в каждом из которых располагается по одному магнетрону либо насосу (рис. 58, б). При этом поддерживается последовательность: насос-магнетрон-насос. Каждое из устройств находится на большом снимаемом фланце, что позволяет переставлять их между отсеками в последовательности необходимой для конкретной технологии. Для откачки используются только турбомолекулярные насосы. Краткое описание такого типа установок дано в литературе [74].

Установки камерного типа 2-го поколения используют большие отсеки и большие скорости откачки (рис. 58, в и г). Это позволяет применять магнетроны с большими размерами и используемыми мощностями. Ускоренная откачка и газовая развязка соседних магнетронов позволяет стабилизировать процессы реактивного магнетронного нанесения покрытий и оптимизировать скорость их роста. При этом использование большого количества насосов экономически выгодно. К установкам, изображенным на рис. 1.45, в и г, относятся установки Terra-G компании Applied Films [75] и System 780 компании Von Ardenne [73], соответственно.

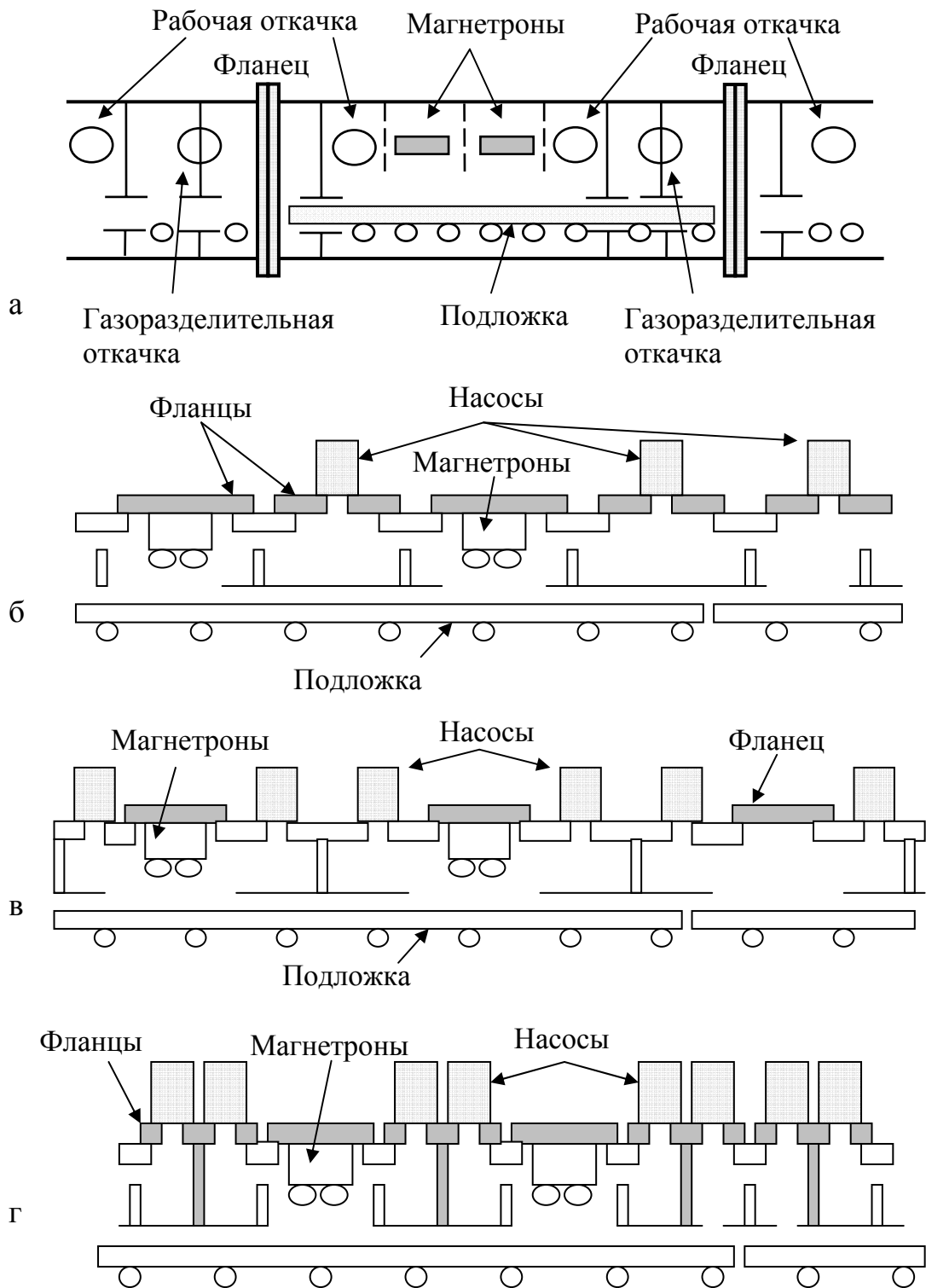


Рис. 58. Варианты конструкций напылительных модулей конвейерных установок:

- а) установка с изолированным напылительным модулем;
- б) установка камерного типа 1-го поколения;
- в) и г) установки камерного типа 2-го поколения

В настоящее время применяются все перечисленные выше установки, хотя считается, что в ближайшее время установки камерного типа 1-го поколения будут вытеснены с рынка.

Поскольку конвейерные установки, как правило, занимают очень большие площади, в некоторых случаях наиболее оптимальным является использование установок кластерного типа. В работе [76] нанесение покрытий оксида индия, допированного оловом, на стеклянные подложки размером 400×500 мм осуществлялось в кластерной установке Anelva C-3500, схематическое изображение которой представлено на рис. 59. Данная установка представляет собой шесть вакуумных камер (загрузочная, разгрузочная, нагревательная и три напылительные), расположенных вокруг центральной транспортной камеры.

Все камеры, за исключением загрузочной и разгрузочной, оборудованы

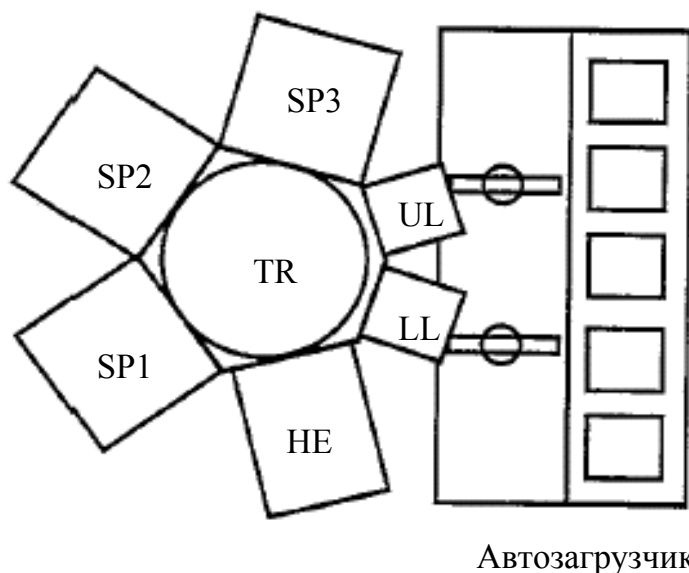


Рис. 59. Схематическое изображение кластерной установки Anelva C-3500: TR, LL, UL, HE, SP1-SP3 – транспортная, загрузочная, разгрузочная, нагревательная и три напылительные камеры, соответственно

дованы криогенными насосами, обеспечивающими остаточное давление порядка 10^{-5} Па. Подложки перемещались между вакуумными камерами с помощью манипулятора, которым оборудована транспортная камера. Нанесение покрытий производилось посредством магнетронных распылительных систем на стационарные подложки, в отличие от конвейерных установок, где обрабатываются подложки движущиеся. Производительность установки составляет 30–60 образцов/ч. Хотя абсолютная величина производительности не превышает 1/3–1/2 производительности конвейерной машины, отношение производительности к площади, занимаемой установкой у кластерной машины в 2–3 раза больше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Archer N.J. in «Ceramic Surfaces and Surface Treatments», Morell R., Nicolas M.G. (Eds.), Brit. Ceram. Proc., 1984, №. 34. – P. 187–194.
2. Generation of pulsed direct-current plasma above 100 torr for large area diamond deposition / W.-S. Lee, K.-W. Chae, K.Y. Eun, Y.-J. Baik // *Diamond and Related Materials*, 2001, – V. 10. – P. 2220–2224.
3. CVD-processes by hollow cathode glow discharge / A. Hellmich, T. Jung, A. Kielhorn, M Ribland // *Surf. Coat. Technol.*, 1998, – V. 98. – P. 1541–1546.
4. Thin film processing by radio frequency hollow cathodes / L. Bårdoš, H. Barànkovà, S. Berg // *Surf. Coat. Technol.*, 1997, – V. 97. – P. 723–728.
5. Ion-induced secondary electron emission in SiH₄ glow discharge, and temperature dependence of hydrogenated amorphous silicon deposition rate // C. Böhm, J. Perrin and P. Roca // *J. Appl. Phys.*, – V. 73, 1993. – P. 2578–2580.
6. Effects of discharge parameters on deposition rate of hydrogenated amorphous silicon for solar cells from pure SiH₄ plasma / S. Ishihara, M. Kitagava, T. Hirao, K. Wasa, T. Arita and K. Mori // *J. Appl. Phys.*, – V. 62, 1987. – P. 485–491.
7. Fabrication of a-Si:H electrophotographic photoreceptors by magnetron plasma CVD method / M. Wakaki, K. Tamahashi and M. Hanazoni // *J. Non-Cryst. Solids*, – V. 115, 1989. – P. 207–209.
8. High rate PECVD of a-Si alloys on large areas / S. Röhlecke, R. Tews, A. Kottwitz, K. Schade // *Surf. Coat. Technol.*, – V. 74/75, 1995. – P. 259–263.
9. Linearly extended plasma source for large-scale applications / M Kaiser, K.-M. Baumgartner, A. Schulz, M. Walker, E. Rauchle // *Surf. Coat. Technol.* – V. 116–119, 1999. – P. 552–557.
10. Handbook of thin-film deposition process and techniques / Edited by K.K. Schuegraf // Noyes Publications, 1988. – P. 413.
11. Diamond-like amorphous carbon coatings for large areas of glass / V. S. Veerasamy, H.A. Luten, R.H. Petrmichl, S.V Thomsen // *Thin Solid Films*. – V. 442, 2003. – P. 1–10.
12. Method for deposition of diamond-like carbon and silicon-doped diamond-like carbon coatings from a hall-current ion source / L.J. Mahoney, D.W. Brown, R.H. Petrmichl // United States Patent № 6,086,962, 2000.

13. A review of ion beam assisted deposition of optical thin films / S. Mohan, M. Ghanashyam Krishna // *Vacuum*, – V. 46, № 7, 1995. – P. 645–659.
14. End-Hall ion source / H.R. Kaufman, et al. // *United States Patent* № 4,862,032, 1989.
15. A new large-scale plasma source with plasma cathode / K. Yamauchi, K. Hirokawa, H. Suzuki and T. Satake // *Vacuum*, – V. 47, № 6–8, 1996. – P. 1009–1012.
16. Acceleration of plasma by a closed Hall current / A.V. Zharinov, Yu.S. Popov // *Sov. Phys. – Tech. Phys.*, V.12, 1967. – P. 208–211.
17. Momentum transfer through magnetic fields / G.S. Janes, J. Dotson and T. Wilson // *Pros. 3rd Symp. on Advanced Propulsion Concepts*, New York, 1962, 153–176.
18. Stationary plasma thrusters / N.V. Belan, – V. P. Kim, A.I. Oransky and – V. B. Tikhonov // *Kharkov*, 1989. – P. 142.
19. Accelerator with extended anode layer / E.A. Ljapin and A.V. Semenkin // *7th All-Union Conf. on Plasma Accelerators and Ion Injectors*, Kharkov, 1989. – P. 210–211.
20. Installation, operation and use of Spindrift 270EC and «S» series linear anode layer ion sources / *Plasma Surface Engineering Corporation* // Web address: www.msi-pse.com.
21. Источник ионов с замкнутым дрейфом электронов / М.А. Парфенюк, Ю.П. Маишев и Ю.П. Тереньтьев // *Патент РФ* № 2030807, 1995.
22. Industrial ion sources and their application for DLC coating / A. Shabalin, M. Amann, M. Kishinevsky, K. Nauman and C. Quinn // *SVC – 42nd Annual Technical Conference Proceedings*, Chicago, Illinois, 1999.
23. Review of Technical Development and Production Experience in Gas Turbine Overlay Coatings / R.J. Hill, D.H. Boone // *Proc. 7th ICVM Conf.*, Tokyo, 1982. – P. 338.
24. Evaporation / R.F. Bunshah // *CEI Course on Deposition Technol. and Their Applications*, 1981.
25. Process for the manufacture of thin films / M. Auwarter // *United States Patent* № 2,920,002, 1960.
26. Plasma assisted physical vapor deposition processes: A review / R.F. Bunshah, C.V. Deshpandey // *J. Vac. Sci. and Technol.*, A3 (3), 1985. – P. 553–560.
27. State of the art in large area vacuum coatings on glass / K. Suzuki // *Thin Solid Films*, – V. 351, 1999. – P. 8–14.
28. Arc discharge synthesis of uniform thickness diamond coatings on large areas / V.A. Belous, V.V. Vasil'ev, D.Yu. Zaleskij, N.V. Samokhvalov, V.E. Strel'nitskij // *Diamond and Related Materials*, – V. 7, 1998. – P. 143–146.

29. Reactive pulsed laser deposition of silica and doped silica thin films / A.C. Ford, T. Tepper, C.A. Ross // *Thin Solid Films* – V. 437, 2003. – P. 211–216.
30. *Vacuum Technology, Thin Film Sputtering* / R.V. Stuart // Acad. Press, 1983.
31. D.G. Teer «Evaporation and Sputter Techniques», in «Coatings for High Temperature Applications», E. Lang (Ed), Applied Sci. Publ., NY, 1983. – P. 79.
32. J.A. Thornton «Deposition Technologies for Films and Coatings», R.F. Bunshah (Ed.), Publ. Noyes, Park Ridge, NJ, 1982.
33. Ion beam sputter deposition of SmCo permanent magnetic thin films for microsystems applications / R. Balu, A.R. Raju and S. Mohan // *Proceedings of ISSS International Conference on Smart Materials Structures and Systems*, Bangalore, India, 2005.
34. Ion bombardment control of morphology during the growth hydrogenated amorphous silicon thin films by reactive ion beam deposition / A. Kasdan, D.P. Goshorn // *Appl. Phys. Lett.*, 1983, – V. 42, № 1. – P. 36–38.
35. Металлические и керамические покрытия / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки // М.: Мир, 2000, 516 с.
36. Meeting the demands of modern large area glass coatings: latest developments of horizontal and vertical coaters and applications / M. Geisler, Ch. Braatz, J. Brch, A. Kastner, M. Kress, M. Ruske, T. Willms, A. Zmelty // *Thin Solid Films*, – V. 442, 2003. – P. 15–20.
37. Magnetron sputtering on large scale substrates: an overview on state of the art / R. Kukla // *Surface and Coatings Technology*, – V. 93, 1997. – P. 1–6.
38. P.J. Martin, R.P. Netterfield and W.G. Sainty // *J. Appl. Phys.*, 1984, – V. 24. – P. 235.
39. J.J. Cuomo, J.M.E. Harper, C.R. Guarnieri, D.S. Yee, L.J. Attanasio, J. Angilello, C.T. Wu, R.H. Hammond // *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, – V. 20. – P. 349.
40. Magnetron sputtering cathode / R.P. Welty // *United States Patent* № 4,892,633, 1990.
41. Planar magnetron sputtering apparatus / W.P. Kastanis, et al. // *United States Patent* № 6,432,285, 2002.
42. High target utilization magnet array and associated methods / R.L. Newcomb, et al. // *United States Patent* № 6,372,098, 2002.
43. Sputtering cathode / M.A. Bernick // *United States Patent* № 5,736,019, 1998.
44. Planar magnetron sputtering magnet assembly / B.W. Manley // *United States Patent* № 5,262,028, 1993.
45. Planar magnetron sputtering apparatus and its magnetic source / M. Suzuki, et al. // *United States Patent* № 4,872,964, 1989.

46. Sputtering apparatus with a rotating magnet array having a geometry for specified target erosion profile / R.L. Anderson, et al. // United States Patent № 4,995,958, 1991.
47. Sputtering apparatus with a magnet array having a geometry for a specified target erosion profile / D.J.Harra // United States Patent № 5,314,597, 1994.
48. Sputtering apparatus / Kokai // Japanese Patent № 62-211,375, 1987.
49. Sputter deposition system / K.S. Kim, et al. // United States Patent № 5,833,815, 1998.
50. Advances in magnetron sputter sources / W. De Bosscher, H. Lievens / Thin Solid Films, – V. 351, 1999, p.15–20.
51. Rectangular magnetron with full target erosion / J. Musil // J. Vac. Sci. Technol., A 17(2), 1999. – P. 555–563.
52. Magnetron cathode for a rotating target / K. Hartig, A. Dietrich, J. Szczyrbowski // United States Patent № 5,364,518, 1994.
53. Magnetron with parallel race track and modified end portions thereof / W. De Bosscher, H. Lievens // United States Patent № 6,375,814, 2002.
54. Apparatus and method for sputtering / S.V. Morgan, J. Vanderstraeten, E. Vanderstraeten, G. Gobin // United States Patent № 6,264,803, 2001.
55. A cross-corner effect in a rectangular sputtering magnetron / Qi Hua Fan, Li Qin Zhou and J. J. Gracio // J. Phys. D: Appl. Phys., – V. 36, 2003. – P. 244–251.
56. An anomalous erosion of a rectangular magnetron system / E. Shidoji, M. Nemoto and T. Nomura // J. Vac. Sci. Technol., A 18(6), 2000. – P. 2858–2863.
57. A cross-corner effect in a rectangular sputtering magnetron / Qi Hua Fan, Li Qin Zhou and J. J. Gracio // J. Phys. D: Appl. Phys., – V. 36, 2003. – P. 244–251.
58. An anomalous erosion of a rectangular magnetron system / E. Shidoji, M. Nemoto and T. Nomura // J. Vac. Sci. Technol., A 18(6), 2000. – P. 2858–2863.
59. Apparatus for obtaining transverse uniformity during thin film deposition on extended substrate / S.F. Meyer // United States Patent № 4,849,087, 1989.
60. Apparatus for obtaining transverse uniformity during thin film deposition on extended substrate / S.F. Meyer // United States Patent № 4,849,087, 1989.
61. Non-planar magnet tracking during magnetron sputtering / H.I. Halsey, R.E. Demaray, R. Black, A. Hosokawa, A. De Salvo, – V. L. Hall // United States Patent № 5,855,744, 1999.
62. Магнетронное устройство распыления для осаждения тонкой пленки на подложку и способ осаждения / П.А. Сик, Р.Д. Хилл, Д.Л. Воссен, С.К. Шульц // Патент РФ № 94022474, 1996.

63. Магнетронная распылительная система / П.С. Ананьин, В.П. Кривококов, В.Н. Легостаев // Патент РФ № 2107971, 1998.
64. Ion-assisting magnetron sources: Principles and uses / B. Window and G.L. Harding // *J. Vac. Sci. Technol., A* 8(3), 1990. – P. 1277–1282.
65. Optimized magnetic field shape for low pressure magnetron sputtering / S. Kadlec and J. Musil // *J. Vac. Sci. Technol., A* 13(2), 1995. – P. 389–393.
66. Unbalanced planar magnetron with continuous control of operating mode from type I to type II / J. Kourtev, S. Groudeva-Zotova, I. Garnev and – V. Orlinov // *Vacuum*, – V. 47(11), 1996. – P. 1395–1397.
67. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications / P.J. Kelly, R.D. Arnell // *Vacuum*, – V. 56, 2000. – P. 159–172.
68. A comparison of internal plasma parameters in a conventional planar magnetron and a magnetron with additional plasma confinement / P. Spatenka, I. Leipner, J. Vicek and J. Musil // *Plasma Sources Sci. Technol.*, – V. 6, 1997. – P. 46–52.
69. Anode structures for magnetron sputtering apparatus / E.R. Dickey, E.G. Bjornard, J.J. Hoffmann // United States Patent № 5,106,474, 1992.
70. Continuous deposition of insulating material using multiple anodes alternated between positive and negative voltages / Schatz; Douglas S. (Fort Collins, CO); Scholl; Richard A. (Fort Collins, CO) // 5,897,753, 1999.
71. Технологическая установка «ВНУК» для нанесения теплоотражающих покрытий на архитектурные стекла / Н.С. Сочугов, С.П. Бугаев, Н.Ф. Ковшаров, О.Б. Ладыженский // Proceedings of the 6th international conference on modification of materials with particle beams and plasma flows, Tomsk, Russia, 2002. – P. 43–46.
72. Economics and design aspects for continuous PVD coating systems which provide high throughput / P. Stevenson, A. Matthews // *Surf. Coat. Technol.*, – V. 93, 1997. – P. 142–149.
73. New developments for highly flexible in-line sputter system for architectural glass coating / D.Schulze, E. Madler, W. Erbkamm, C. Hecht, J. Melcher, F. Milde // 46th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, USA, 2003. – P. 1–15.
74. A new plant generation for large area vacuum coating of architectural and automotive glass / H. Schilling // Proceedings of the 42th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, USA, 1999. – P. 186.
75. A new plant generation for large area vacuum coating of architectural and automotive glass / H. Schilling // Proceedings of the 42th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, USA, 1999. – 186 p.
76. Large area deposition of ITO films by cluster type sputtering system / K. Ishibashi, K. Watabe, T. Sakurai, O. Okada, N. Hosokawa // *Journal of Non-Crystalline Solids*, – V. 218, 1997. – P. 354–359.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Б.С. Данилин. – М.: Энергоатомиздат, 1989.
2. Нанесение пленок в вакууме / В.Е. Минайчев // Сер. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. Кн. 6. – М.: Высшая школа, 1989, 110 с.
3. Нанесение покрытий плазмой / В.В. Кудинов, П.Ю. Пекшев, В.Е. Белашенко и др. – М.: Наука, 1990.
4. Физические основы электронно-ионной технологии / И.А. Аброян, А.Н. Андронов, А.И. Титов. – М.: Высшая школа, 1984.
5. Металлические и керамические покрытия / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки. – М.: Мир, 2000, 516 с.

Дополнительная

1. Введение в физику плазмы / Б.М.Смирнов. – М.: Наука, 1982.
2. Технология тонких пленок / Справочник под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. – М.: Сов. радио, 1977. – Т. 1.
3. Основы современной физики газоразрядных процессов / Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1980.
4. Физика химически активной плазмы / В.Д. Русанов, А.А. Фридман. – М.: Наука, 1984.
5. Магнетронные распылительные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. – М.: Радио и связь, 1982.

Учебное издание

Кривобоков Валерий Павлович
Сочугов Николай Семенович
Соловьёв Андрей Александрович

ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ (МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ)

Учебное пособие


| | |
|----------------|--|
| Редактор | <i>Р.Д. Игнатова</i> |
| Верстка | <i>Д.В. Сотникова</i> |
| Дизайн обложки | <i>О.Ю. Аршинова О.А. Дмитриев</i> |

Подписано к печати 28.07.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать Хегох. Усл. печ. л. 6,05. Уч.-изд. л. 5,47.
Заказ 772. Тираж 200 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.