

УДК 669.017

И.В. Дермель¹, К.А. Шапкеев¹**ОСОБЕННОСТИ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
В ПРИСУТСТВИИ РЕАКТИВНЫХ ГАЗОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-11-11

Представлены особенности магнетронного распыления металлов и полупроводников в присутствии реактивных газов. В качестве металлических использовались мишени из алюминия и титана, а также полупроводниковая мишень из кремния. В качестве реактивных газов использовался кислород либо атмосферный воздух в среде инертного газа аргона. Представлены результаты по влиянию количества кислорода, а также атмосферного воздуха в газовой смеси на напряжение разряда и скорость осаждения оксидов при распылении.

Ключевые слова: магнетронное распыление, реактивные газы, металл, полупроводник, оксид, магнетрон.

In this article, peculiarities of magnetron sputtering of metals and semiconductors in the presence of reactive gases are discussed. Aluminum, titanium, and silicon targets were used. Oxygen and atmospheric air dissolved in argon were used as reactive gases. An influence of oxygen and atmospheric fractions in the gas mixture on the discharge voltage and oxides' deposition rate during sputtering was investigated.

Keywords: magnetron sputtering, reactive gases, metal, semiconductor, oxide, magnetron.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Одной из задач современного материаловедения является создание новых материалов с многофункциональными покрытиями [1–3]. Материалы с такими покрытиями находят широкое применение в различных областях техники, таких как строительство, энергетика, микроэлектроника, авиация и других [4–7].

Метод магнетронного распыления широко применяется для нанесения как различных промышленно значимых покрытий [8], таких как декоративные, износостойкие или защитные покрытия толщиной несколько микрометров, так и для получения сложных, многослойных оптических конструкций с толщинами слоев в несколько десятков нанометров или электропроводящих покрытий, свойства и структуры которых магнетронные системы распыления позволяют задавать и варьировать в требуемых диапазонах [9].

Магнетронное распыление характеризуется высокой повторяемостью и стабильностью осаждаемых покрытий как по скорости распыления, так и по характеристикам получаемых пленок. Эта особенность магнетронных систем, в отличие, например, от электронно-лучевого испарения, при хорошо подобранных и поставленных режимах нанесения отдельных слоев, позволяет получать достаточно сложные многослойные оптические конструкции без систем контроля толщины осаждаемого покрытия. Помимо этого получаемые покрытия обладают низким внутренним напряжением, что является существенным фактором при осаждении покрытия на тонкие полимерные подложки или

стеклянные изделия, где требуется сохранить высокое качество оптической поверхности. Благодаря высоким энергетической эффективности и степени ионизации магнетронное распыление позволяет добиться получения «плотных» слоев вещества, например оксидов с высоким показателем преломления, на холодной подложке, что имеет существенное значение для материалов подложек, которые не допускают нагрева [10].

В рамках данной работы представлены особенности магнетронного распыления металлов, таких как алюминий и титан, а также полупроводника кремния в присутствии реактивного газа кислорода и атмосферного воздуха.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15. «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Отработку технологических режимов нанесения покрытий оксидов металлов, получаемых путем распыления металлических мишеней в среде реактивного газа (кислорода) и в среде атмосферного воздуха, проводили в вакуумной технологической установке УНИП-900П (рис. 1) с размерами вакуумной камеры: диаметр 900 мм, высота 900 мм.

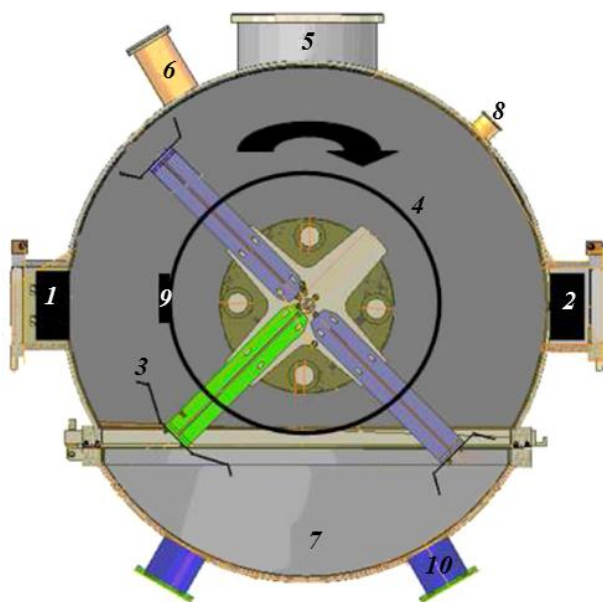


Рис. 1. Принципиальная схема установки УНИП-900П:

1 – магнетрон; 2 – ионный источник; 3 – заслонка; 4 – вращающийся барабан; 5 – откачной порт; 6 – клапан напуска воздуха; 7 – крышка вакуумной камеры; 8 – клапан подачи газа; 9 – подложка, закрепленная на барабане; 10 – смотровое окно

Вакуумная камера перед началом процесса откачивается до остаточного давления не более $5 \cdot 10^{-3}$ Па, рабочее давление составляет $2,5 \cdot 10^{-1}$ Па. Система подачи рабочих газов состоит из двух отдельных натекателей со стабилизированными регуляторами расхода газа. Устройство для нанесения покрытия представляет собой планарный магнетрон с размером катода-мишени 600×100 мм. Оснастка для крепления и вращения изделий выполнена в виде барабана с вертикальной осью вращения. Скорость вращения оснастки с образцами регулируется от 1 до 15 об/мин.

Расход рабочих газов регулировали с помощью регуляторов расхода газа марки РРГ-9.

Измерение давления в вакуумной камере проводили с помощью деформационных и ионизационных вакуумметров.

В качестве подложки использовали оптическое стекло марки К-8 размером 50×50 мм и толщиной 1 мм. Перед нанесением покрытия поверхность подложки очищали батистовой тканью с разведенным в дистиллированной воде полиритом и с ректификатом спирта. После загрузки подложек в камеру их рабочую поверхность подвергали обработке с помощью высоковольтного источника ионов в среде аргона с 5%-ным содержанием кислорода.

Рабочее давление 0,25 Па соответствует оптимальному для стабильной работы магнетрона. Уменьшение рабочего давления приводит к нестабильной работе магнетрона, увеличение давления не оказывает влияния на рабочий режим магнетрона и ведет лишь к излишнему расходу рабочего газа аргона. Магнетрон работает в режиме «стабилизации по току» – рабочий диапазон 1–10 А при напряжении до 650 В.

В качестве мишени применяются чистые металлы: титан, алюминий и полупроводниковый монокристалл кремния с чистотой не менее 99,9%.

Физическая толщина получаемых пленок рассчитывалась исходя из оптической толщины $nh = \lambda_0/4$, измеренной по интерференционным экстремумам на спектрофотометре Agilent Cary 5000. Скорость осаждения пленки (нм/мин) определяли исходя из полученной физической толщины и времени нанесения покрытия.

Перед началом каждого нового процесса мишень очищали от остатков образовавшихся на ее поверхности соединений во время предыдущего процесса путем распыления ее в среде чистого аргона до момента стабилизации напряжения разряда.

Результаты и обсуждение

При нанесении покрытий магнетронным методом распыления, рост пленки происходит за счет сублимации атомов мишени, которые осаждаются как на поверхности подложки, так и на арматуре вакуумной установки. Для создания рабочего давления, необходимого для стабильной работы магнетрона, необходим рабочий газ, в качестве которого применяют инертный газ высокой чистоты – как правило, аргон, реже – более тяжелые газы, такие как криптон. Распыление металлических мишеней в среде чистого аргона будет приводить к образованию металлической пленки, характеристики которой в большей степени будут зависеть от чистоты остаточного вакуума. Наличие в остаточном вакууме примесей различных реактивных газов, таких как кислород или азот, с которыми испаряемый поток металла может вступать в реакцию, приводит к формированию покрытия на поверхности подложки из соединений испаренных атомов мишени с этими газами. Особенно заметно влияние примесей в остаточном вакууме на оптические характеристики получаемых пленок алюминия в диапазоне длин волн 240–360 нм. Получение высокого отражения в этой области возможно лишь при минимальном содержании остаточного кислорода, так как его наличие будет приводить к окислению получаемой пленки и снижению коэффициента отражения [11].

Распыление в среде кислорода

При необходимости получить на поверхности подложки оксид металла, в камеру через отдельный натекаль подается реактивный газ – кислород. Процесс распыления мишени превращается в реактивный процесс с образованием химических соединений испаряемого вещества с кислородом на подложке, вакуумной арматуре и, самое важное, на поверхности испаряемой мишени, что кардинально меняет режимы магнетронного распыления. Образование оксидных соединений на поверхности мишени

магнетрона влечет за собой существенное снижение скорости распыления мишени, приводит к возникновению электрических пробоев и наводок на ее поверхности, а также к изменению соотношения инертного и реактивного газов в рабочей камере.

Оксидный слой, образующийся на поверхности мишени в процессе реактивного распыления, имеет значительно меньший коэффициент распыления, чем у чистого металла. По мере увеличения количества подаваемого кислорода в рабочую камеру, на поверхности мишени увеличивается толщина образованного оксидного слоя, что влечет за собой уменьшение скорости роста пленки на подложке и арматуре вакуумной камеры. Вместе с уменьшением скорости роста пленки, уменьшается поглощение напускаемого кислорода, что приведет к его избытку и полному покрытию поверхности мишени оксидной пленкой [12].

При работе системы магнетронного распыления в режиме стабилизации по току, состояние поверхности мишени и степень покрытия ее оксидным слоем можно контролировать по изменению напряжения разряда. Так, у алюминиевых и кремниевых мишеней (рис.1), при образовании на них оксидных пленок во время их реактивного распыления, напряжение разряда (при стабилизации тока) уменьшается при увеличении количества подаваемого кислорода. При распылении титановой мишени напряжение разряда (при стабилизации тока) будет увеличиваться с увеличением количества подаваемого кислорода и ростом оксидного слоя на поверхности мишени. Это связано с коэффициентом вторичной эмиссии чистых металлов и оксидов, образующихся на поверхностях мишеней (рис. 2).

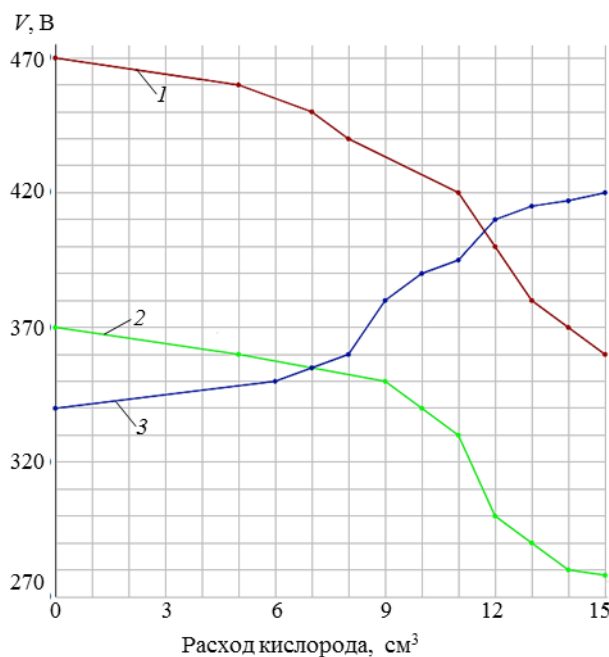


Рис. 2. Влияние расхода кислорода в газовой смеси на напряжение разряда при распылении кремниевой (1), алюминиевой (2) и титановой мишеней (3)

Скорость осаждения оксидных слоев металлов, нанесенных в среде кислорода, напрямую зависит от количества подаваемого реактивного газа и, соответственно, от толщины образующегося на поверхности мишени оксидного слоя. При переходе мишени в состояние полностью покрытой диэлектрическим слоем, скорость нанесения покрытий становится ничтожно малой (<1 нм покрытия в минуту), травление мишени практически прекращается, напускаемый реактивный газ перестает поглощаться. Зависимости скорости осаждения оксидов различных металлов от содержания кислорода приведены на рис. 3.

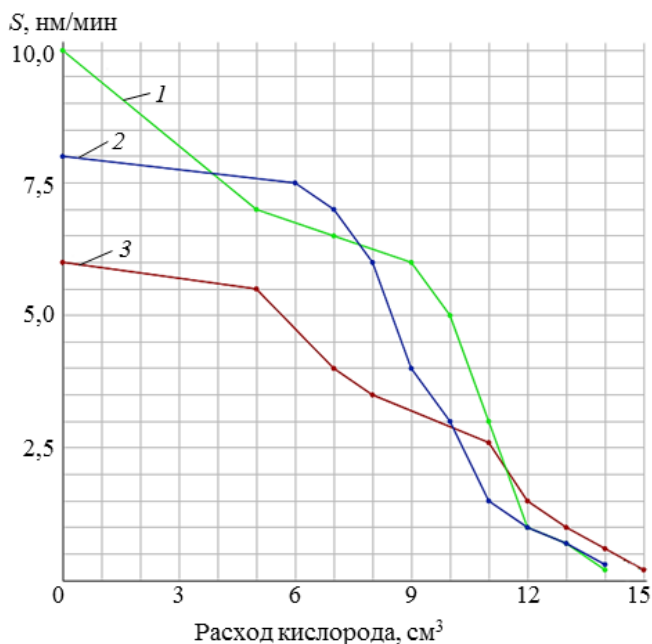


Рис. 3. Влияние расхода кислорода в газовой смеси на скорость осаждения оксидов алюминия (1), титана (2) и кремния (3)

Уменьшение подачи кислорода начинает оказывать влияние тогда, когда на поверхности мишени начинают образовываться свободные от оксидного слоя участки. В результате этого возрастают скорость распыления мишени и скорость осаждения пленки на подложку и арматуру камеры, что влечет за собой увеличение поглощения реактивного газа осаждаемой пленкой и снижение его остаточного давления в камере. В определенный момент это вызывает резкий переход от поверхности мишени, покрытой слоем химического соединения, к практически чистой металлической поверхности. Рабочие режимы в диапазоне между двумя состояниями мишени — полностью металлической поверхности и полностью покрытой оксидом — наиболее привлекательны, так как там получаются наибольшие скорости осаждения оптически прозрачных пленок при стабильной работе магнетрона. Однако поддерживать режим работы магнетрона в диапазоне между двумя этими состояниями контролем напуска потока кислорода весьма затруднительно, так как даже малые изменения условий процесса приводят к быстрому покрытию поверхности мишени слоем химического соединения и переходу поверхности мишени в состояние покрытой диэлектрическим слоем либо к быстрой очистке поверхности мишени от слоя химического соединения и переходу поверхности мишени в состояние чистого металла. Таким образом, диапазон расхода реактивного газа между двумя крайними состояниями мишени — это диапазон, в котором режим процесса неустойчив и обладает скачкообразным переходом от закисленной поверхности мишени с получением пленок с ничтожной скоростью осаждения к очищенной от оксидных соединений металлической поверхности мишени с образованием практически металлических пленок с высокой скоростью нанесения, однако именно в этом промежутке лежат требуемые рабочие режимы для получения качественных оптических слоев.

Помимо этого переход состояния металлической мишени, например титановой, во время реактивного распыления от металлической поверхности к поверхности, покрытой диэлектрическим слоем, может резко (неконтролируемо) ускоряться при образовании оксидного слоя на небольшом участке мишени, что вызвано неравномерным распределением кислорода у поверхности мишени. Это накладывает дополнительные

требования к равномерной подаче кислорода – для получения не только равномерного покрытия на поверхности подложки, но и для создания условий и поддержания равномерного образования оксидного слоя на всей поверхности мишени.

Сложность подбора режимов подачи кислорода для равномерного образования оксидного слоя на поверхности мишени напрямую зависит от ее площади – чем больше площадь, тем сложнее поддерживать стабильно одинаковое количество кислорода у ее поверхности и, соответственно, образование оксидного слоя. Таким образом, при и так достаточно узком и сложно контролируемом диапазоне рабочего давления кислорода для получения оптимальных скоростей нанесения и характеристик получаемых покрытий, на магнетронные системы (с использованием мишеней больших площадей) накладывается необходимость поддержания равномерного количества кислорода у ее поверхности с целью обеспечения равномерного роста оксидного слоя и предотвращения образования участков, полностью покрытых соединениями [13].

Распыление в среде воздуха

Переход от использования кислорода к использованию атмосферного воздуха влечет за собой увеличение объемного содержания реактивного газа в рабочем пространстве камеры вследствие содержания в воздухе других элементов помимо кислорода. Для поддержания оптимального состояния мишени разница расхода напускаемого чистого кислорода и воздуха составляет 1,5–2 раза. При этом увеличение количества рабочего газа приводит к его более равномерному распределению у поверхности мишени, а низкое содержание кислорода позволяет более плавно и равномерно осуществлять контроль образования оксидного слоя на поверхности мишени. Таким образом, использование воздуха в качестве кислородсодержащей смеси позволяет более плавно контролировать состояние мишени во время ее нахождения между двумя стабильными состояниями – изменение давления воздуха и других условий процесса оказывает не такое существенное влияние как при работе в чистом кислороде. Зависимость напряжения разряда и скорости нанесения пленки от количества воздуха в газовой смеси для кремниевой, алюминиевой и титановой мишеней представлены на рис. 4 и 5.

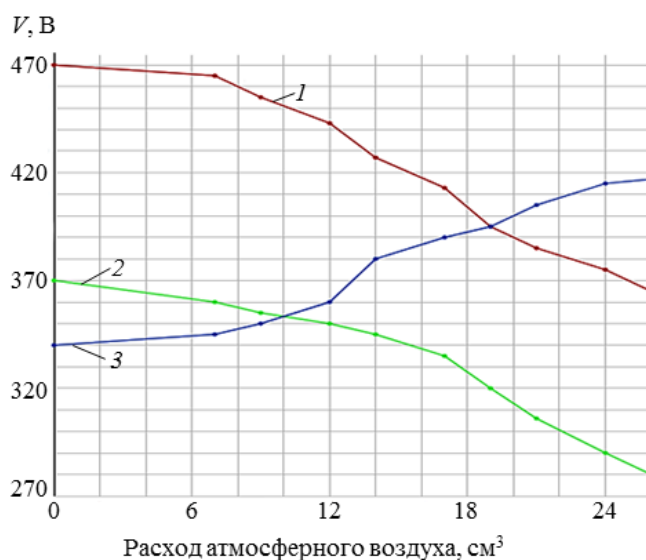


Рис. 4. Влияние расхода атмосферного воздуха в газовой смеси на напряжение разряда при распылении кремниевой (1), алюминиевой (2) и титановой мишеней (3)

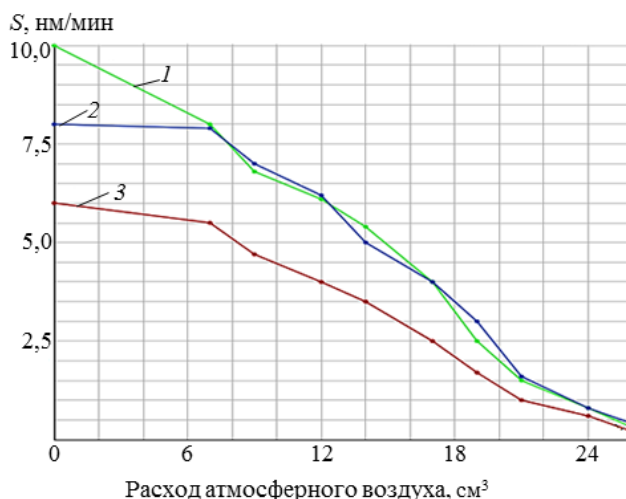


Рис. 5. Влияние расхода атмосферного воздуха в газовой смеси на скорость осаждения оксидов алюминия (1), титана (2) и кремния (3)

Однако, несмотря на упрощение поддержания работы магнетронной системы в требуемых режимах, использование воздуха как реактивного газа имеет и отрицательные стороны и применимо далеко не для всех материалов для получения оптически прозрачных пленок в рабочих диапазонах.

При осаждении алюминия в среде воздуха образование оксидного слоя на поверхности мишени происходит значительно интенсивнее, чем образование нитрида в результате взаимодействия алюминия с содержащимся в воздухе азотом. За счет этого с поверхности мишени происходит травление атомов алюминия и его соединений с кислородом. Атомы алюминия, осажденные на подложку во время реактивного распыления в среде воздуха, прореагируют с кислородом даже при его несоизмеримо малом количестве в соотношении с азотом [14].

При распылении титана в среде воздуха поверхность мишени, также как и алюминиевая, покрывается слоем оксида. С поверхности мишени происходит испарение атомов титана и его соединений с кислородом. В случае с титаном, в отличие от алюминия, пороговое количество кислорода для образования нитридов находится в диапазоне, близком к количеству содержащегося кислорода в воздухе, что означает возможность образования связей титана с азотом, а это пагубно скажется на оптических свойствах получаемых пленок оксида титана. Определить образование соединений нитрида титана можно по появлению поглощения пленки в видимых областях спектра. Поглощение, вызванное образованием нитрида, в отличие от поглощения из-за неполного доокисления титана на поверхности подложки, не компенсируется увеличением подачи реактивного газа (воздуха) [15, 16].

На рис. 6 представлена спектральная характеристика пленки оксида титана толщиной 90 нм, полученной в среде воздуха. Видно, что в области длины волны $\lambda=445$ нм поглощение в пленке составляет 2,5%. Увеличение расхода воздуха в процессе реактивного напыления не устраняет поглощение, а лишь приводит к снижению скорости осаждения покрытия.

В представленных спектральных характеристиках осажденных покрытий исключено Френелевское отражение от поверхностей подложки.

На рис. 7 представлена спектральная характеристика пленки оксида титана толщиной 85 нм, полученной в среде кислорода. Видно, что даже в более коротковолновой области ($\lambda=410$ нм) поглощение в пленке отсутствует.

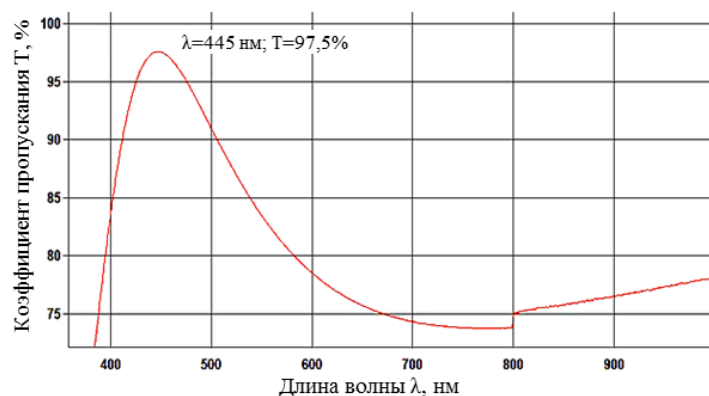


Рис. 6. Спектральная характеристика пленки оксида титана толщиной 90 нм, полученной в среде воздуха

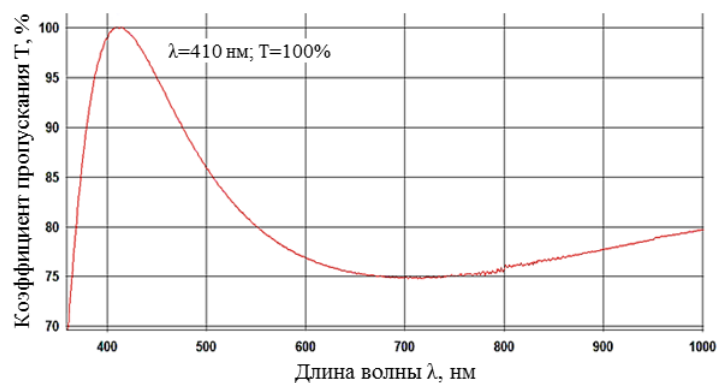


Рис. 7. Спектральная характеристика пленки оксида титана толщиной 85 нм, полученной в среде кислорода

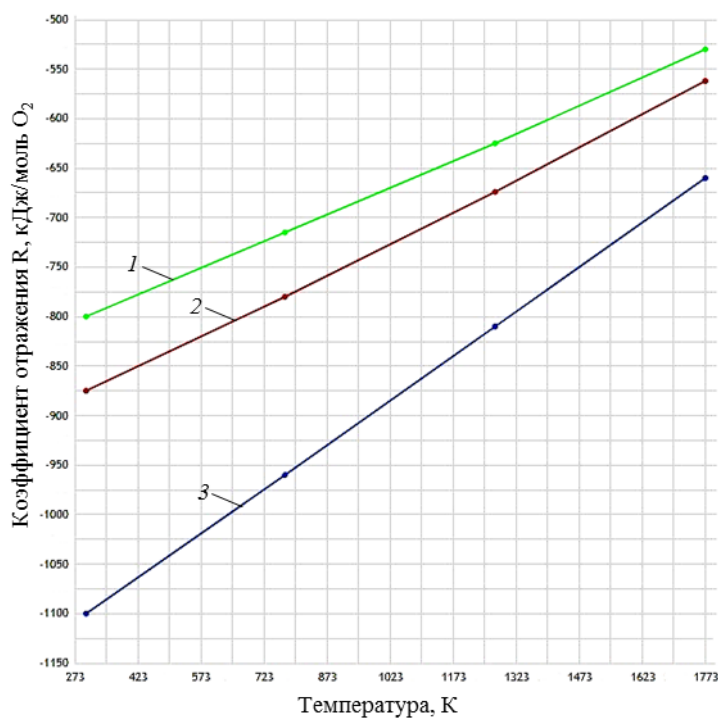


Рис. 8. Диаграмма химического средства элементов к кислороду [17]:
 1 – $Si+O_2=SiO_2$; 2 – $Ti+O_2=TiO_2$; 3 – $4/3Al+O_2=2/3Al_2O_3$

Разница в получаемых пленках оксида титана и алюминия в среде атмосферного воздуха обусловлена более высоким химическим сродством алюминия к кислороду. На рис. 8 представлена диаграмма химического сродства элементов к кислороду. Чем меньше значение коэффициента отражения R , тем больше химическое сродство элемента к кислороду – положение на диаграмме линий $R(T)$ показывает, что алюминий, титан и кремний имеют различное химическое сродство к кислороду [18].

Заключения

В данной работе представлены особенности магнетронного распыления металлов (алюминий и титан), а также полупроводника (кремний) в среде реактивного газа кислорода и воздуха. Показано, что наличие реактивного газа в рабочей камере в момент распыления мишени приводит к образованию оксидов, в том числе на поверхности распыляемой мишени, что существенно снижает скорость испарения вещества и приводит к нестабильной работе магнетрона. Рассмотрены уровни и возникающие сложности при поддержании необходимого количества кислорода для получения оптически прозрачных пленок оксидов с оптимальной скоростью; рассмотрено влияние замены кислорода на воздух на режимы получения оксидных покрытий. Использование воздуха в качестве реактивного газа для получения оптически прозрачных покрытий возможно в случае более высокого сродства металла к кислороду. В случае, когда возникающее 1–3%-ное поглощение не оказывает существенного влияния на требуемые характеристики покрытия, использование воздуха как реактивного газа позволяет более плавно контролировать состояние мишени во время магнетронного напыления, что оказывает основное влияние на характеристики и скорости нанесения покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. №1. С. 64.
3. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Y. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites // *Nanotechnologies in Russia*. 2013. Vol. 8. No. 3–4. P. 163–185.
4. Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Крынин А.Г. Влияние распределения магнитного поля на свойства ИТО покрытия, получаемого на полимерной пленке методом реактивного магнетронного осаждения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №12. Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 09.10.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-11-11.
5. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия и материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 343–348.
6. Крынин А.Г., Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Кисляков П.П. Прозрачные интерференционные покрытия для функциональных материалов остекления // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №11. Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 09.10.2017).
7. Богатов В.А., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия, получаемые методами плазменной технологии, и способы контроля их оптико-физических характеристик // *Авиационные материалы и технологии*. 2001. №1. С. 93–99.
8. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and application // *Vacuum*. 2000. Vol. 56. P. 159–172.
9. Rossnagel S.M. *Sputter Deposition // Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering*. Switzerland: Technomic Publishing Co., 1995. 186 с.

10. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
11. Bassett G.A. Continuous observation of the growth of vacuum evaporated metal films // Proceeding of the European Regional Conference on Electron Microscopy. 1960. Vol. 1. P. 270–275.
12. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным напылением. М.: Техносфера, 2014. 256 с.
13. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
14. Bollman W. The Experimental Foundations of Particle Physics // Physical review. 1956. Vol. 103. P. 1588–1594.
15. Silcox J., Whelan M.J. Structure and Properties of Thin Films. John Willey and Sons, London. 1959. 183 p.
16. Гусев Е.П., Попов А.П. Начальная стадия окисления металлов в модели решеточного газа // Поверхность. 1991. №2. С. 33–46.
17. Кубашевский О.В., Гопкинс Б.А. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1968. С. 370–428.
18. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. М.: Металлургия, 1986. 358 с.