Министерство образования Российской Федерации

Марийский государственный технический университет

Кафедра конструирования и производства радиоаппаратуры

Вакуумное напыление

##### ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

к курсовой работе по дисциплине

Основы физики твёрдого тела и микроэлектроники

Разработал: студент группы ЭВС-31

Колесников

Консультировал: доцент

Игумнов В.Н

##### Йошкар-Ола 2003г.

Содержание

Введение

1.Термическое вакуумное напыление

1.1 Резистивное напыление

1.2 Индукционное напыление

1.3 Электронно-лучевое напыление

1.4 Лазерное напыление

1.5 Электродуговое напыление

2. Распыление ионной бомбардировкой

2.1 Катодное распыление

2.2 Магнетронное распыление

2.3 Высокочастотное распыление.

2.4 Плазмоионное распыление в несамостоятельном газовом разряде

3. Технология тонких пленок на ориентирующих подложках

3.1 Механизмы эпитаксиального роста тонких пленок

3.2 Молекулярно-лучевая эпитаксия

Заключение

Литература

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки, наносимые в вакууме, широко применяются в производстве дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем (ИМС).

Получение высококачественных и воспроизводимых по электрофизическим параметрам тонкопленочных слоев является одним из важнейших технологических процессов формирования структур как дискретных диодов и транзисторов, так и активных и пассивных элементов ИМС.

Таким образом, от совершенства технологических процессов нанесения тонких пленок в значительной степени зависят надежность и качество изделий микроэлектроники, технический уровень и экономические показатели их производства.

Тонкопленочная технология базируется на сложных физико-химических процессах и применении различных металлов и диэлектриков. Так, тонкопленочные резисторы, электроды конденсаторов и межсоединения выполняют осаждением металлических пленок, а межслойную изоляцию и защитные покрытия – диэлектрических.

Важным этапом является контроль параметров тонких пленок (скорости их нанесения, толщины и ее равномерности, поверхностного сопротивления), который проводится с помощью специальных приборов, как при выполнении отдельных технологических операций, так и по завершении всего процесса.

Методы ионно-плазменного и магнетронного напыления находят широкое применение в современной микроэлектронике. Высокие скорости напыления и энергия падающих на подложку атомов в процессе напыления позволяют использовать эти методы для получения пленок различного состава и структуры, и, в частности, для низкотемпературной эпитаксии.

В настоящее время исследованиям в данной области уделяется значительный интерес.

Целью данной курсовой работы является рассмотрение основных методов напыления и распыления в вакууме, физико-химических процессов, а также описание и работа установок использующихся в данных методах.

Процесс нанесения тонких пленок в вакууме состоит в создании (генерации) потока частиц, направленного в сторону обрабатываемой подложки, и последующей их концентрации с образованием тонкопленочных слоев на покрываемой поверхности.

Для модификации свойств поверхности твердого тела используют различные режимы ионной обработки. Процесс взаимодействия ионного пучка с поверхностью сводится к протеканию взаимосвязанных физических процессов: конденсации, распыления и внедрения. Превалирование того или иного физического эффекта определяется главным образом энергией E1 бомбардирующих ионов. При Е1=10-100 эВ конденсация преобладает над распылением, поэтому имеет место осаждение покрытия. При повышении энергии ионов до 104 эВ начинает преобладать процесс распыления с одновременным внедрением ионов в металл. Дальнейшее повышение энергии бомбардирующих ионов (Е1 >104 эВ) приводит к снижению коэффициента распыления и установлению режима ионной имплантации (ионного легирования).

Технологический процесс нанесения тонкопленочных покрытий в вакууме включает 3 основных этапа:

- генерация потока частиц осаждаемого вещества;

- переноса частиц в разреженном пространстве от источника до подложки;

- осаждения частиц при достижении подложки.

Существуют 2 метода нанесения вакуумных покрытий, различающихся по механизму генерации потока осаждаемых частиц: термическое напыление и распыление материалов ионной бомбардировкой. Испаренные и распыленные частицы переносятся на подложку через вакуумную среду (или атмосферу реактивных газов, вступая при этом в плазмохимические реакции). Для повышения степени ионизации потока осаждаемого вещества в вакуумную камеру могут быть введены специальные источники заряженных частиц (например, термокатод) или электромагнитного излучения. Дополнительное ускорение движения ионов к обрабатываемой поверхности может достигаться за счет приложения к ней отрицательного напряжения.

Общими требованиями, предъявляемыми к каждому из этих методов, является воспроизводимость свойств и параметров получаемых пленок и обеспечения надежного сцепления (адгезии) пленок с подложками и другими пленками.

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

Покинувшие поверхность источника частицы вещества движутся через вакуумное (разреженное) пространство с большими скоростями (порядка сотен и даже тысяч метров в секунду) к подложке и достигают ее поверхности, отдавая ей при столкновении часть своей энергии. Доля передаваемой энергии тем меньше, чем выше температура подложки.

Сохранив при этом некоторый избыток энергии, частица вещества способна перемещаться (мигрировать) по поверхности подложки. 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. При достаточно крупном объединении такие частицы полностью теряют способность мигрировать и фиксируются на подложке, становясь центром кристаллизации.

Вокруг отдельных центров кристаллизации происходит рост кристаллитов, которые впоследствии срастаются и образуют сплошную пленку. Рост кристаллитов происходит как за счет мигрирующих по поверхности частиц, так и в результате непосредственного осаждения частиц на поверхность кристаллитов. Возможно также образование дуплетов в вакуумном пространстве при столкновении двух частиц, которые в конечном итоге адсорбируются на подложке.

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, т.е. подвижность адсорбированных молекул, что повышает вероятность встречи мигрирующих молекул и приводит к формированию пленки крупнокристаллической структуры. Кроме того, при увеличении плотности падающего пучка повышается вероятность образования дуплетов и даже многоатомных групп. В то же время рост количества центров кристаллизации способствует образованию пленки мелкокристаллической структуры.

Разреженное состояние газа, т.е. состояние, при котором давление газа в некотором замкнутом герметичном объеме ниже атмосферного, называют вакуумом.

Вакуумная техника занимает важное место в производстве пленочных структур ИМС. Для создания вакуума в рабочей камере из нее должны быть откачаны газы. Идеальный вакуум не может быть достигнуть, и в откачанных рабочих камерах технологических установок всегда присутствует некоторое количество остаточных газов, чем и определяется давление в откачанной камере (глубина, или степень вакуума).

1. Термическое вакуумное напыление

Сущность данного процесса нанесе6ния тонких пленок заключается в нагреве вещества в вакууме до температуры, при которой возрастающая с нагревом кинетическая энергия атомов и молекул вещества становится достаточной для их отрыва от поверхности и распространения в окружающем пространстве. Это происходит при такой температуре, при которой давление собственных паров вещества превышает на несколько порядков давление остаточных газов. При этом атомарный поток распространяется прямолинейно и при соударении с поверхностью испаряемые атомы, и молекулы конденсируются на ней.

Процесс испарения осуществляется по обычной схеме: твердая фаза – жидкая фаза – газообразное состояние. Некоторые вещества (магний, кадмий, цинк и др.) переходят в газообразное состояние, минуя жидкую фазу. Такой процесс называется сублимацией.

Основными элементами установки вакуумного напыления, упрощенная схема которой представлена на рис.1, являются: 1 - вакуумный колпак из нержавеющей стали; 2 - заслонка; 3 - трубопровод для водяного нагрева или охлаждения колпака; 4 - игольчатый натекатель для подачи атмосферного воздуха в камеру; 5 - нагреватель подложки; 6 - подложкодержатель с подложкой, на которой может быть размещен трафарет; 7 - герметизирующая прокладка из вакуумной резины; 8 - испаритель с размещённым в нём веществом и нагревателем (резистивным или электронно-лучевым).

Процесс проведения операции вакуумного напыления включает в себя выполнение следующих действий. В верхнем положении колпака с подложкодержателя снимают обработанные подложки и устанавливают новые. Колпак опускают и включают систему вакуумных насосов (вначале для предварительного разрежения, затем высоковакуумный). Для ускорения десорбции воздуха с внутренних поверхностей и сокращения времени откачки в трубопровод подают горячую проточную воду. По достижении давления внутри камеры порядка 10-4 Па (контроль по манометру) включают нагреватели испарителя и подложек. По достижении рабочих температур (контроль с помощью термопар) заслонку отводят в сторону и пары вещества достигают подложки, где происходит их конденсация и рост плёнки. Система автоматического контроля за ростом плёнки фиксирует либо толщину плёнки (для диэлектрика плёночных конденсаторов), либо поверхностное сопротивление (для резисторов), либо время напыления (проводники и контакты, защитные покрытия). Вырабатываемый при этом сигнал об окончании напыления после усиления воздействует на соленоид заслонки, перекрывая ею поток пара. Далее отключают нагреватели испарителя и подложек, выключают систему откачки, а в трубопровод подают холодную проточную воду. После остывания подколпачных устройств через натекатель плавно впускают атмосферный воздух. Выравнивание давлений внутри и вне колпака даёт возможность поднять его и начать следующий цикл обработки.

Процесс термического вакуумного напыления характеризуется температурой на испарителе t°ис, давлением воздуха в рабочей камере P0, температурой нагрева подложек t°п. Температура нагрева вещества в испарителе (t°ис) должна обеспечивать достаточно высокую интенсивность испарения, чтобы время напыления пленки не превышало 1-2 минут. В то же время чрезмерно высокая интенсивность приводит к образованию мелкозернистой неустойчивой структуры в плёнке, о чём будет сказано ниже.

Интенсивность испарения удобно характеризовать упругостью пара (давлением пара в состоянии насыщения) PS. Упругость пара для данного вещества зависит только от температуры

 (1.1)

где А и В - коэффициенты, характеризующие род материала;

Т - абсолютная температура вещества, К.

Оптимальной интенсивностью испарения принято считать интенсивность, при которой упругость пара составляет ~1,3 Па. Соответствующая этой упругости температура испарения называется условной и может быть вычислена из (1.1). Так, для алюминия она равна 1150°C, для хрома - 1205°C, для меди - 1273°C, для золота - 1465°C и т.д.

Низкое давление воздуха Р0 в рабочей камере необходимо для:

- обеспечения свободной диффузии атомов вещества испарителя в объём рабочей камеры;

- прямолинейного движения атомов вещества без столкновения с молекулами остаточного воздуха и бесполезного рассеивания материала в объёме камеры;

- исключения химического взаимодействия напыляемого вещества с молекулами воздуха.

Перечисленные условия обеспечиваются при остаточном давлении Р010-4 Па. Такой вакуум сравнительно легко достигается с помощью форвакуумного механического и высоковакуумного диффузионного насосов, включённых последовательно.

Температура подложки в процессе осаждения оказывает существенное влияние на структуру плёнки, а, следовательно, и на стабильность её электрофизических свойств в процессе эксплуатации.

Атомы вещества поступают на подложку с энергией кТ (к=8,63×10-5 эВ/K- постоянная Больцмана; K- абсолютная температура) и скоростями порядка 1000 м/с. Часть энергии при этом передаётся поверхностным атомам подложки, а остаточная энергия позволяет им некоторое время мигрировать в поверхностном потенциальном поле. Доля остаточной энергии тем выше, чем выше температура подложки. В процессе миграции атом может либо покинуть подложку (на потенциальном бугре поля), либо частично погасить энергию, вступив во взаимодействие с другим мигрирующим атомом. Полностью потерять способность мигрировать и закрепиться на нагретой подложке (конденсироваться) может лишь многоатомная группа, которая становится одним из центров кристаллизации. При невысокой плотности потока атомов, т.е. умеренной температуре на испарителе, число центров кристаллизации на единицу площади невелико и к моменту образования сплошной плёнки вокруг них успевают вырасти крупные кристаллы.

Снижение температуры подложки и повышение плотности потока приводит к более раннему образованию центров кристаллизации, увеличению их числа на единицу площади и формированию мелкокристаллической структуры. В процессе эксплуатации электронной аппаратуры, когда она подвергается периодическим циклам нагрева и медленного охлаждения мелкокристаллическая структура постепенно рекристаллизуется в крупнокристаллическую. Электрофизические свойства при этом необратимо изменяются, происходит "старение" плёнки. В резистивных плёнках, например, наблюдается со временем уменьшение удельного сопротивления.

Итак, для формирования тонких плёнок, стабильных в процессе эксплуатации, необходимо подложку нагревать и не форсировать процесс напыления за счёт повышения температуры на испарителе.

В производстве тонкоплёночных структур, как и в случае полупроводниковых, используются групповые подложки. Групповые подложки имеют прямоугольную форму с размерами 60х48 мм или 120х96 мм, изготовлены из изолирующего материала (ситалл, поликор, стекло) и рассчитаны на одновременное изготовление до нескольких десятков идентичных модулей. Таким образом, свойства напыленной плёнки должны быть одинаковы на всей площади групповой подложки.

В первом приближении поток атомов от испарителя к подложке представляет собой расходящийся пучок и поэтому плотность потока в плоскости подложки не равномерна: в центре подложки она максимальна и убывает от центра к периферии. Это означает, что при напылении плёнки на неподвижную подложку в центральной области подложки образуется более толстая плёнка, нежели на краях подложки. Например, резисторы, сформированные в центральных модулях, будут иметь заниженные сопротивления по сравнению с аналогичными резисторами периферийных модулей.

С учётом изложенного производственные установки термовакуумного напыления снабжены вращающимися устройствами (дисками, барабана-ми), несущими несколько подложек (6, 8 или 12). Подложки последовательно и многократно проходят над неподвижным испарителем (рис.2), постепенно набирая необходимую толщину плёнки. В результате центральный "холм", который мог бы образоваться, на неподвижной подложке, размывается в хребет, вытянутый в направлении движения подложки. Для выравнивания толщины плёнки в поперечном направлении применяют корректирующую диафрагму, устанавливаемую между испарителем и подложкой в непосредственной близости от нее. Профиль диафрагмы рассчитывается на основании исследования рельефов плёнки, получаемых при напылении на неподвижную и движущуюся подложки. В результате различия времени облучения центральной и периферийной зон подложки равномерность толщины плёнки на всей площади групповой подложки повышается и находится в пределах ±2% (для подложек 60х48 мм).

Основными достоинствами этого метода генерации являются:

- возможность нанесения пленок металлов (в том числе тугоплавких), сплавов, полупроводниковых соединений и диэлектрических пленок;

- простота реализации;

- высокая скорость испарения веществ и возможность регулирования ее в широких пределах за счет изменения подводимой к испарителю мощности;

- стерильность процесса, позволяющая при наличии высокого (а при необходимости сверхвысокого) вакуума получать покрытия практически свободные от загрязнений.

Все испарители различаются между собой по способу нагрева испаряемого вещества. По этому признаку способы нагрева классифицируются следующим образом: резистивный, индукционный, электронно-лучевой, лазерный и электродуговой.

###

### 1.1 Резистивное напыление

Это первый метод нанесения тонкопленочных покрытий в вакууме, который до недавнего времени наиболее широко применялся. Отличительными особенностями его являются техническая простота, удобство контроля и регулирования режимов работы испарителя и возможность получения покрытий различного химического состава.

В резистивных испарителях тепловая энергия для нагрева испаряемого вещества образуется за счет выделения джоулева тепла прохождении электрического тока через нагреватель.

К материалам, используемым для изготовления нагревателей резистивных испарителей, предъявляются следующие требования.

1. Давление пара материала нагревателя при температуре испарения осаждаемого вещества должно быть пренебрежительно малым.

2. Материал нагревателя должен хорошо смачиваться расплавленным испаряемым веществом, так как это необходимо для обеспечения хорошего теплового контакта между ними.

3. Между материалом нагревателя и испаряемым веществом не должны возникать никакие химические реакции и образовываться легколетучие сплавы этих веществ, так как в противном случае происходит загрязнение наносимых пленок и разрушение нагревателей.

Для нанесения покрытий резистивным методом применяются различные конструкции и способы испарения металлов и сплавов. Наиболее широко используются проволочные, ленточные, тигельные и автотигельные испарители дискретного действия.

Проволочные испарители, основное достоинство которых заключается в простоте устройства и высокой экономичности, изготавливаются из проволоки тугоплавких металлов (W, Mo, Ta) и выпускаются самых разнообразных форм (в виде петли, цилиндрической спирали, конической спирали, V-образной формы и др.). Применяются для испарения веществ, которые смачивают материал нагревателя. При этом расплавленное вещество силами поверхностного натяжения удерживается в виде капли на проволочном нагревателе. Применяемая проволока (обычно диаметром от 0,5 до 1,5 мм) должна иметь по всей длине одинаковое сечение, иначе из-за местных перегревов будет нарушена равномерность получаемого слоя и, кроме того, проволока быстро перегорит. При хорошем смачивании материала нагревателя испаряемым металлом всегда имеет место более или менее активное взаимодействие между ними, что в конечном свете приводит к разрушению испарителя и снижению чистоты наносимого покрытия. С помощью проволочных испарителей может происходить в телесном угле вплоть до 4 П.

Ленточные испарители изготавливаются из тонких листов тугоплавких металлов и имеют специальные углубления (в виде желобков, лодочек, чашек или коробочек), в которых размещается испаряемый материал. Они применяются для испарения порошковых материалов и неорганических соединений. Эти испарители, так же как и проволочные просты по конструкции, но по сравнению с последними потребляют большую мощность вследствие значительных потерь на тепловое излучение. Ленточные испарители имеют большую направленность испарения, и практически предельно возможная область испарения их ограничена телесным углом 2 П.

Тигельные испарители могут применяться для испарения материалов, не вступающих в реакцию с материалом тигля и не образующих с ним сплавов. Они изготавливаются из тугоплавких металлов (W, Mo, Ta) из окислов металлов (Al2O3, BeO, ZrO2, ThO2 и др.) и графита. Для осаждения материалов с низкой температурой испарения можно также использовать тигли из тугоплавкого стекла и кварца.

Тигли из окиси алюминия используются для металлов, температура испарения которых ниже 1600оС (Cu, Mn, Fe, Sn); тигли из окиси бериллия могут быть использованы до температуры 1750оС, окиси тория – до 2200оС. При испарении материалов при температурах порядка 2500оС применяются тигли из графита. Однако многие материалы при высоких температурах реагируют с углеродом с образованием карбидов и поэтому не могут быть испарены из таких тиглей (например, Al, Si, Ti). Из графитовых испарителей эффективно испаряются Be, Ag, Sr. Многие окислы активно восстанавливаются углеродом, что дает возможность очищать металлы с помощью графитовых тиглей.

Основное достоинство тигельных испарителей состоит в том, что с их помощью можно осуществлять испарение большого количества веществ. По сравнению с проволочными и ленточными испарителями они являются более инерционными, так как малая теплопроводность материалов не позволяет обеспечить быстрый нагрев испаряемого материала. Кроме того, тигли из окислов не допускают быстрого нагрева ввиду опасности их разрушения тепловым ударом. К недостаткам тигельных испарителей следует также отнести и то, что с их помощью может быть получен только узкий пучок испаряемого вещества.

Для испарения сплавов и веществ сложного состава (например, металлокерамиче- ских смесей), которые состоят из компонентов с резко отличными скоростями испарения, применяются поверхностные испарители дискретного действия. В них используется метод взрывного испарения. Температура поверхности испарителя, на которую падают мелкодисперсные частиц, выбирается такой, чтобы все падающие частицы сложного вещества мгновенно испарялись. Подача мелкодисперсных частиц на раскаленную поверхность производится со скоростью, разной скорости испарения частиц этого вещества, что обеспечивает получение пленок требуемого состава.

Широкое распространение получат так называемые автотигельные испарители, в которых капля или ванна расплавленного металла соприкасается с тем же металлом, находящимся в твердом состоянии. Такой способ позволяет получать покрытия высокой частоты.

Для получения покрытий, характеризующихся высокой однородностью структуры и химического состава, испарением порошковых материалов предварительно необходимо провести процессы сепарации и отсева порошка по фракциям, тщательное механическое перемешивание при использовании порошков различного химического состава, дегазацию порошка и отвод выделившихся газов из объема вакуумной камеры.

Методу резистивного испарения присущи недостатки, значительно снижающие область его использования. К числу основных недостатков метода следует отнести отсутствие заметной ионизации паров испаряемого материала, трудности управления основными параметрами потока, высокую инерционность испарителей.

### 1.2 Индукционное напыление

Для устранения нежелательных последствий, связанных с взаимодействием между испаряемым веществом и испарителем, и получения покрытий высокой чистоты используется индукционное испарение.

Принцип действия тикля с индукционным нагревом показан на рис.3. При плавлении масса металла (1) под действием сил электромагнитного поля, создаваемого катушкой (2), поднимается таким образом, что поверхность соприкосновения нагретого до высокой температуры металла с тиглем (3) оказывается минимальной. В результате происходит ослабление химических реакций между испаряемым металлом и тиглем.

К недостаткам индукционного метода нагрева следует отнести невозможность непосредственного испарения диэлектриков и необходимость использования специальных

Индукторов для испарения различных металлов, а также низкий КПД установки.

### 1.3 Электронно-лучевое напыление

В производственных условиях широко используется электронно-лучевые испарители, которые позволяют получать тонкие пленки металлов, сплавов и диэлектриков. Хорошая фокусировка электронного пучка в этих испарителях позволяет получать большую концентрацию мощности (до 5·108 Вт/см2) и высокую температуру, что обеспечивает возможность испарения с большой скоростью даже самых тугоплавких материалов. Быстрое перемещение нагретой зоны в результате отклонения потока электронов, возможность регулирования и контроля мощности нагрева и скорости осаждения создают предпосылки для автоматического управления процессом. Метод позволяет получить высокую чистоту и однородность осаждаемой пленки, поскольку реализуется автотигельное испарение материала.

Принцип действия электронно-лучевого испарителя таков. В электронной пушке происходит эмиссия свободных электронов с поверхности катода и формирование их в пучок под действие ускоряющих и фокусирующих электростатических и магнитных полей. Через выходное отверстие пушки пучок выводится в рабочую камеру. Для проведения электронного пучка к тиглю с испаряемым материалом и обеспечения параметров пучка, требуемых для данного технологического процесса, используют главным образом магнитные фокусирующие линзы и магнитные отклоняющие системы. Беспрепятственное прохождение электронного пучка до объекта возможно только в высоком вакууме. В камере испарителя устанавливается рабочее давление около 10-4 Па. Испаряемый материал нагревается вследствие бомбардировки его поверхности электронным пучком до температуры, при которой испарение происходит с требуемой скоростью. В образовавшемся потоке пара располагают подложку, на которой происходит конденсация. Испарительное устройство дополняют средствами измерения и контроля, которые особенно важны для управления электронного пучка в процессе напыления.

Основные параметры, достижимые в электронно-лучевых испарителях: 104-105 Вт/см2; удельная скорость испарения - 2·10-3 -2·10-2 г/(см2 ·с); эффективность процесса испарения (по меди) - 3·10-6 г/Дж; энергия генерируемых частиц – 0,1-0,3 эВ; скорость осаждения частиц на подложке – 10-60 нм/с.

В простейшем случае электронный пучок направляют на исправляемый материал сверху отвесно или под косым углом к поверхности. При этом для обеспечения фокусировки пучка и получения требуемой удельной мощности на поверхности испаряемого материала используют длиннофокусные генераторы электронных пучков. Существенными недостатками такого расположения являются возможность образования пленок на деталях электронно-оптической системы, что приводит к изменению параметров электронного луча, и ограничение полезной площади для размещения подложки из-за затенения части технологической камеры пушкой. Указанных недостатков можно избежать, размещая пушку горизонтально и отклоняя электронный пучок на испаряемый материал с помощью различных систем, обеспечивающих поворот пуска на угол до 270°.

К недостаткам метода электронно-лучевого испарения следует отнести:

- необходимости наличия высокого ускоряющего напряжения (порядка 10 кВ);

- низкий энергетический КПД установок ввиду затрат энергии на образование вторичных электронов (до 25 % энергии первичного пучка) нагрев тигля, рентгеновское и ультрафиолетовое излучение;

- газовыделение в рабочем объеме вследствие бомбардировки вторичными электронами подложки, технологической оснастки и стенок камеры;

- генерацию радиационных дефектов в наносимых тонких пленках при бомбардировке их вторичными электронами;

- отсутствие заметной ионизации потока осаждаемого вещества;

- плохую адгезию тонких пленок к основе вследствие низкой энергии осаждаемых частиц.

### 1.4 Лазерное напыление

В лазерных испарителях нагрев испаряемого вещества, помещенного в вакуум, осуществляется при помощи фокусированного излучения оптического квантового генератора (ОКГ), находящегося вне вакуумной камеры. Нанесение пленок с помощью лазера возможно благодаря следующим свойствам луча: точной фокусировке излучения и дозировке его энергии, высокой плотности потока энергии (108 – 1010 Дж/см2).

Основными достоинствами метода импульсного лазерного напыления (ИЛН) являются:

- предельно чистые условия вакуумного испарения (источник энергии для испарения вещества находится вне вакуумного объема, испарение производится из « собственного тигля»);

- возможность получения пленок самых тугоплавких материалов и сохранения стехиометрического состава многокомпонентных соединений (высокая плотность потока энергии лазерного излучения и его малая длительность позволяют достичь высоких температур – до десятков тысяч градусов, при которых все компоненты испаряются в одинаковой мере);

- высокая мгновенная скорость напыления (103–105нм/с) и реализуемый беззародышевый механизм роста пленки, которые обеспечивают сплошность слоев при толщине, близкой к мономолекулярной. Это позволяет использовать ИЛН для получения ультратонких пленок и сверхрешеток;

- использование только низкоэнергетической части плазмы, что способствует получению бездефектных пленок, близких по своим параметрам к пленкам, получаемым методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Импульсный лазер – очень удачная разновидность испарителя для МЛЭ, поэтому лазерное напыление может органически вписываться в аппаратуру метода МЛЭ;

- стабильность наносимых за 1 импульс слоев толщиной 0,1 – 10,0Å/имп позволяет программировать напыление пленок строго контролируемой толщины;

- высокая производительность и технологичность.

В настоящее время для ИЛН применяются мощные газовые лазеры на СО2 (λ=10,6мкм) или твердотельные рубиновые (λ=0,6943 мкм) и неодимовые (λ= 1,06 мкм) лазеры. Для испарения диэлектриков рекомендуется применять СО2 - лазеры, поскольку диэлектрики лучше поглощают длинноволновое излучение. Наилучшие результаты по получению тонких и ультратонких пленок, особенно пленок соединений, получены с помощью неодимовых лазеров.

Для обеспечения лучшей воспроизводимости свойств пленок и осуществления контроля, управления и автоматизации технологического процесса используют метод частотного ИЛН, который заключается в последовательном нанесении пленки в вакууме небольшими порциями (менее монослоя за 1 импульс), следующими друг за другом с определенной частотой. Для металлов и сплавов оптимальным оказался режим f = 50 Гц, τ = 10 нс, выделяемая на поверхности мишени мощность q=5·108 - 5·109 Вт/см2 , а для полупроводников и диэлектриков 10 кГц, 200 нс и 107 - 108 Вт/см2 соответственно.

Для улучшения однородности и воспроизводимости пленочных образцов и структур применяется или сканирование лазерного луча по неподвижной мишени, или перемещение в вакуумной камере установки.

Важнейшим физико-технологическим параметром лазерного метола получения пленок, определяющим температуру и длительность испарения, состав и состояние испаренного вещества, а через них – скорость и механизм конденсации, структуру и свойства осажденного слоя, является режим работы ОКГ. Так, режим СИ (секундный импульс) позволяет испарять без диссоциации даже сложные органические соединения, МИ (миллисекундный импульс) дает поровую фазу с разнообразным набором молекулярных фрагментов-комплексов, в режиме НИ (наносекундный импульс) достигаются очень высокие температуры – до десятков тысяч градусов, что приводит к полной диссоциации пара и его сильной ионизации. Импульсные ОКГ используются, как правило, в режимах МИ (q=106 - 107 Вт/см2) и НИ (q≥109 Вт/см2). Электронно-микроскопически было установлено, что пленки, полученные в режиме МИ (q=5·105 Вт/см2 ), однородны по толщине, тогда как НИ-конденсаты (q=108 – 109Вт /см2) независимо от материала пленки, подложки и толщины пленки обнаруживали «шероховатость» с характерным размером ~ 50 нм.

Одной из важных характеристик лазерного испарения является его эффективность – отношение испаренной заIипульс массы mi к энергии лазерного импульса Ei:β = mi /Ei.

В результате НИ становится существенным взаимодействие пара с излучением и пара с мишенью. В первый момент пар экранизирует собой поверхность мишени, интенсивно поглощая лазерное излучение. Затем начинается переизлучение поглощенной энергии. Вторичное излучение, взаимодействия с мишенью, приводит к ее испарению. В силу изменения механизма испарения в режиме НИ большая часть энергии импульса ОКГ тратится на разогрев пара и существенно меньшая – на его образование, поэтому эффективность β при прочих равных условиях значительно меньше (на порядок), чем в режиме МИ. Характерными величинами для эффективности испарения являются следующие значения: βМИ=0,1 мг/Дж, βНИ=0,01 мг/Дж. На величину эффективности испарения могут сильно влиять уменьшение теплопроводности и увеличения поглощения, которые реализуются при использовании порошковых мишеней.

При испарении вещества наносекундными импульсами ОКГ имеет место эшелированный характер разлета (а, следовательно, и конденсации на подложке): впереди движутся быстрые электроны, затем ионы максимальной зарядности (с энергией до 1000 ЭВ и более), в конце ионной составляющей – ионы минимальной зарядности, и наконец самая медленная часть сгустка – нейтральная (с энергией ~ I ЭВ). Эшелированный характер разлета плазменного сгустка приводит к неоднородному во времени процессу. Процесс конденсации начинается с «ионного шока» - бомбардировки поверхности подложки ионами высоких энергий при большой плотности (может достигать сотен А/см). После быстрых ионов на подложку налетает более медленная часть сгустка: малозарядные ионы и нейтральные атомы. Последствиями «ионного шока» могут быть: очистки поверхности подложки, ее нагрев, травление со вскрытием имеющихся дефектов и образованием новых и эрозия мишени. Это, в свою очередь, оказывает большое влияние на свойства конденсата, например, на повышенную адгезию пленок, полученных с помощью ОКГ.

Необходимо отметить, что, несмотря на импульсный характер испарения, из-за дисперсии скоростей разлета компонентов плазменного сгустка скорость конденсации может быть практически постоянной, если частота следования импульсов достаточно велика, так что f > 1 / τк (τк - время конденсации).

Испарения вещества испульсным ОКГ происходит в существенно неравновесных условиях, при интенсивных механических воздействиях, вызванных термическими напряжениями, ударными волнами, газовым далением и т.д. В результате разрушения мишени одновременно с паром или плазмой образуются твердые и жидкие микрочастицы, имеющие скорость разлета, близкую к скорости парового сгустка, и вызывающие появление микродефектов в конденсируемой пленке, - так называемого брызгового эффекта. Для уменьшения брызгового эффекта можно использовать различные приемы: применение порошковой мишени с последующей дегазацией, медленное (от импульса к импульсу) или скоростное (за время одного импульса) сканирование.

Интересным структурным аспектом проблемы лазерной конденсации является возможность получения сплошных сверхтонких конденсатов, связанная с высокой скоростью поступления пара на подложку и реализуемым беззародышевым механизмом роста. Само понятие «зародыш» связывается с устойчивой группировкой атомов, противопоставляемой подвижным адсорбированным атомам. При ИЛН существенного движения адатомов за время осаждения монослоя (10-5 - 10-7 с) не происходит: адатом не успевает переместиться на значительное расстояние, прежде чем рядом с ним не появится новый атом, второй, третий и т.д. Рост пленки становится беззародышевым: присоединение атомов к конденсируемому слою осуществляется не из поверхностного двумерного газа, а непосредственно из паровой фазы. Поскольку ИЛН как метод получения бездефектных тонких, и особенно ультратонких пленок и сверхрешеток, получил развитие лишь в последние годы, он пока реализован только в исследовательских установках.

### 1.5 Электродуговое напыление

При вакуумном дуговом способе нанесения тонких пленок металлов и их соединений генерация потока вещества, составляющего основу покрытия, осуществляется за счет эрозии электродов электрической дугой. Принципиально возможно использование различных форм стационарной вакуумной дуги (дуга с холодным расходуемым катодом; дуга с распределенным разрядом на горячем расходуемом катоде; дуга с нерасходуемым полым катодом, горящая в парах материала анода), существование которых обусловлено принципиально различным протеканием самосогласованных процессов генерации вещества и эмиссии электронов с катода. Однако широкое применение нашла лишь первая форма вакуумной дуги.

Электрическая дуга с холодным расходуемым катодом реализуется в диапазоне давлений от сотен атмосфер до сколь угодно низких и представляет собой низковольтный (U= 10-30В) сильноточный (I = 101 - 104 А) разряд, горящий в парах материала катода. При этом генерация материала катода осуществляется катодными пятнами вакуумной дуги. В катодных пятнах также протекают локальные процессы интенсивной электронной эмиссии. Число катодных пятен пропорционально току дуги, плотность тока в пятне очень высока и составляет 105 - 107 А/см2, концентрация мощности в катодном пятне 107 - 108 Вт/ cм2 .

Испарение материала катода из области катодного пятна (с характерными размерами 10-4 - 10-2см) осуществляется под действием низковольного ионного пучка. При этом часть продуктов испарения возвращается в виде ионного тока на катод (поддерживая процессы генерации и эмиссии электронов), а остальная их доля поступает в объем системы, формируя плазму, которая составляет эффективный продукт генерации. Продукты генерации, фазовый состав которых определяется в основном видом материала катода, содержит микрокапельную (размеры частиц от нескольких микрон и ниже), паровую и ионизированную фазы (ионы различной кратности). На тугоплавких металлах доля капельной фазы составляет менее 1% от полного расхода, на легкоплавких - десятки процентов. Данный метод особенно эффективен при генерации плазм тугоплавких металлов.

При работе электродугового испарителя металлов в коаксиальной конструкции катодные пятна стремятся уйти на боковую поверхность катода (в область, где расстояние до анода минимально). Это исключает возможность проведения осаждения пленок на подложки, расположенные над (под) торцевой поверхностью катода. Для удержания катодных пятен на торцевой поверхности катода используют 2 вида конструкций.

1. Испарители с электростатическим удержанием катодных пятен. В конструкциях данного типа боковая поверхность катода, не подлежащая испарению, прикрыта экраном, изолированным от электродов испарителя. Катодное пятно, попадая на боковую поверхность катода (под экран), прекращает свое существование, так как прерывается поток плазмы, служащей проводником тока между катодным пятном и анодом. Для нормальной работы испарителя с электростатическим экраном ток дуги необходимо увеличивать настолько, чтобы на поверхности катода одновременно существовало не менее двух катодных пятен. В этом случае при погасании одного пятна горение дуги поддерживается другими. Во многих случаях увеличение тока дуги является нежелательными, так как это приводит к повышению содержания капельной фазы материала катода в наносимых покрытиях , что снижает их качество. Поэтому наиболее широкое применение нашли конструкции второго типа.

2. Испарители с магнитным удержанием катодных пятен.

Удержание катодных пятен на поверхности испарения катода осуществляется с помощью магнитного поля. При стремлении катодного пятна уйти на боковую поверхность катода радиальная составляющая силы, возникающей при взаимодействии тока с направленным под углом к нему магнитным полем, удерживает катодыне пятна на поверхности испарения. Серьезной проблемой, с которой приходится сталкиваться при электродуговом испарении холодного катода, является эрозия капель из катодного пятна, что вызывает появление микродефектов в конденсируемой пленке и может стать причиной снижения эксплуатационных характеристик покрытий. Образование капельной фазы связано с катодными процессами вакуумной дуги и зависит как от теплофизических характеристик материала катода (удельная теплоемкость, коэффициент температуропроводности, температура плавления, удельная теплота плавления, температура кипения, давление насыщенных паров), состояния его рабочей поверхности (наличие микронеровностей, трещин) и внутреннего объема (наличие газовых включений), так и от технологических параметров нанесения покрытий) ток дуги, ток подмагничивания, парциальные давления газов в камере установки).

По сложившимся в настоящее время представлениям испускание жидких капель катодным пятном вакуумной дуги происходит при формировании на поверхности катода эрозионных кратеров и обусловлено воздействием давления плазмы на поверхность жидкого металла. Данный механизм образования капельной фазы не позволяет объяснить установленную экспериментально зависимость содержания микрокапель в покрытии от содержания газовых включений в катоде (в частности, факт полного отсутствия микрокапель в покрытиях при использовании катодов с газосодержанием менее 10-6 %). Следует также отметить, что при осуществлении процесса плавления-вымывания жидкой пленки с боковой поверхности эрозионного кратера разлет капель должен происходить в основном под малым углом к поверхности катода. Между тем в покрытиях, как правило, фиксируются капли, разлетающиеся в направлении нормали к поверхности катода. Их образование связано, по мнению авторов, с процессами объемного парообразования (пузырькового кипения) в катодном пятне.

Исходя из данного механизма, можно выделить следующие физически значимые параметры процесса образования микрокапель: концентрацию газовых включений в катоде N0 (определяет число центров парообразования, обуславливающих пузырьковое кипение), концентрацию мощности в катодном пятне q (определяет толщину слоя расплава, время существования пузырька в расплаве и радиус пузырька, соответствующий длительности его существования), скорость движения катодного пятна (ограничивает временные рамки процесса).

Основные параметры, характеризующие установки для нанесения покрытий вакуумным электродуговым способом

- удельная скорость испарения – 2·10-4 –5·10-3 г/(см2 ·с);

- эффективность процесса испарения – 2·10-6 –10-5 г/Дж;

- степень ионизации – 10-90%;

- энергия генерируемых частиц – 10 – 100 эВ;

- скорость осаждения ~5 нм/с.

К основным достоинствам метода нанесения тонких пленок вакуумным электродуговым испарением относятся следующие:

- возможность точно регулировать скорость нанесения покрытий путем изменения тока дуги;

- возможность управлять составом покрытия, используя несколько катодов из различных материалов или же составные (многокомпонентные) катоды;

- высокая энергия плазменной струи, способствующая получению высокой адгезии покрытия;

- высокая степень ионизации, способствующая эффективной агломерации зародышей и формированию сплошных пленок минимально возможных толщин;

- возможность получения тонких пленок соединений металлов за счет ввода в камеру реакционного газа;

- технологичность процесса осаждения, позволяющая использовать для управления процессом ЭВМ.

электронный лучевой напыление эпитаксия

2. Распыление ионной бомбардировкой

Термическое вакуумное напыление имеет ряд недостатков и ограничений, главные из которых следующие:

- напыление плёнок из тугоплавких материалов (W, Mo, SiO2, Al2O3 и др.) требует высоких температур на испарителе, при которых неизбежно загрязнение потока материалом испарителя;

- при напылении сплавов различие в скорости испарения отдельных компонентов приводит к изменению состава плёнки по сравнению с исходным составом материала, помещённого в испаритель;

- инерционность процесса, требующая введения в рабочую камеру заслонки с электромагнитным приводом;

- неравномерность толщины плёнки, вынуждающая применять устройства перемещения подложек и корректирующие диафрагмы.

Первые три недостатка обусловлены необходимостью высокотемпературного нагрева вещества, а последний - высоким вакуумом в рабочей камере.

Принцип действия устройств ионного распыления основан на таких физических явлениях, как ионизация частиц газа, тлеющий разряд в вакууме и распыление веществ бомбардировкой ускоренными ионами.

Ионизация – это процесс превращения нейтральных частиц газа (атомов и молекул) в положительно заряженные ионы. Сущность этого процесса состоит в следующем. Находящийся между двумя электродами газ всегда содержит несколько свободных электронов. Если между электродами анодом и катодом – создать электрическое поле, это поле будет ускорять свободные электроны. При встрече с нейтральной частицей газа ускоренный первичный электрон выбивает из нее вторичный электрон, превращая нейтральную частицу газа в положительно заряженный ион. Т.о., в результате столкновения появляется новая пара заряженных частиц: выбитый вторичный электрон и положительно заряженный ион.

Отраженный первичный электрон и вторичный электрон, в свою очередь, могут быть ускорены электрическим полем и при взаимодействии с нейтральными частицами газа образовать по паре заряженных частиц. Так развивается лавинообразный процесс появления в газовой среде двух видов заряженных частиц, и газ, будучи в нормальных условиях электрическим изолятором, становится проводником.

Современные представления о процессе взаимодействия, приводящего к распылению, предполагают, что в результате проникновения иона в материал возникает каскад бинарных упругих столкновений смещенных атомов, в которых происходит обмен энергией и импульсом между атомами. Средне время развития каскада столкновений порядка 2·10-13с. Конечным результатом каскада столкновений может стать передача поверхностному атому (в слое толщиной ~1 нм) достаточной энергии и необходимого импульса нужной направленности (в направлении границы твердое тело-вакуум) для преодоления сил его связи на поверхности, что и приводит к распылению.

Процесс распыления ионной бомбардировкой является "холодным" процессом, т.к. атомарный поток вещества на подложку создаётся путём бомбардировки поверхности твёрдого образца (мишени) ионами инертного газа и возбуждения поверхности атомов до энергии, превышающей энергию связи с соседними атомами. Необходимый для этого поток ионов создаётся в электрическом газовом разряде, для чего давление газа в рабочей камере должно быть в пределах 0,1×10 Па, т.е. на несколько порядков более высокое, чем в камере установки термовакуумного напыления.

Последнее обстоятельство приводит к рассеиванию потока атомов с мишени и повышению равномерности толщины осаждаемых плёнки до ±1% , причём без применения дополнительных устройств.

Метод ионного распыления основан на бомбардировке мишени, изготовленной из осаждаемого материала, быстрыми частицами. Выбитые из мишени в результате бомбардировки частицы образуют поток наносимого материала, который осаждается в виде тонкой пленки на подложках, расположенных на некотором расстоянии от мишени.

Важным фактором, определяющим эксплуатационные особенности и конструкции установок ионного распыления, является способ генерации ионов, бомбардирующих мишень. В соответствии с этим установки ионного распыления оснащаются простой двухэлектродной или магнетронной системой.

### 2.1 Катодное распыление

Катодное распыление - одна из разновидностей распыления ионной бомбардировкой постепенно вытесняется более совершенными процессами высокочастотного и магнетронного распыления. Однако, будучи относительно простым и в то же время содержащим все основные черты этой группы процессов, оно представляет собой наиболее удобную форму для изучения процессов этого вида распыления вообще. На рис. 4 представлена схема рабочей камеры установки катодного распыления. Основными элементами камеры являются: 1 - анод с размещенными на нём подложками; 2 - игольчатый натекатель, обеспечивающий непрерывную подачу аргона; 3 - катод - мишень из материала, подлежащего распылению и осаждению; 4 - вакуумный колпак из нержавеющей стали; 5 - экран, охватывающий катод с небольшим зазором и предотвращающий паразитные разряды на стенки камеры; 6 - постоянный электромагнит, удерживающий электроны в пределах разрядного столба; 7 - герметизирующая прокладка. Питание осуществляется постоянным напряжением, нижний электрод с подложками заземлён и находится под более высоким потенциалом, чем катод-мишень. Переменная нагрузка служит для регулирования тока разряда. На рис.5 представлена упрощённая структура разряда и распределение потенциала вдоль разряда, а также типы частиц, участвующих в процессе.
Разряд разделён на две зоны: тёмное катодное пространство и светящаяся область. На тёмное катодное пространство приходится основное падения напряжения. Здесь заряженные частицы разгоняются до энергии, достаточной, чтобы ионы, бомбардируя катод-мишень, освобождали поверхностные атомы и электроны (если мишень из проводящего материала), а электроны - на границе тёмного катодного пространства ионизировали молекулы аргона. При ионизации образуется ион аргона, который, ускоряясь, стремится к мишени, и электрон, который, как и "отработанный" ионизирующий электрон, дрейфует к аноду в слабом поле светящейся области. Освобожденный с поверхности мишени атом вещества, преодолевая столкновения с молекулами и ионами аргона, достигает поверхности подложки. При этом непрерывный поток ионов бомбардирует мишень, и непрерывный поток атомов вещества движется к подложке.

Режимы катодного распыления.

На рис.6а приведена вольтамперная характеристика разряда. При подаче постоянного напряжения в несколько киловольт происходит пробой межэлектродного промежутка, быстрое нарастание тока и падение напряжения в разряде (область зажигания разряда I). При увеличении тока разряда за счёт уменьшения сопротивления Rн площадь катода-мишени, покрытая разрядом, возрастает, плотность разрядного тока и напряжение на разряде остаются постоянными и невысокими, а скорость распыления мала (область нормально тлеющего разряда II). В области III вся площадь мишени покрыта разрядом, и увеличение разрядного тока приводит к повышению плотности разрядного тока, напряжения на разряде и скорости распыления. Область Ш, называемая областью аномально тлеющего разряда, используется в качестве рабочей области в процессах катодного распыления. Для предотвращения перехода в область дугового разряда (область IV) предусмотрены интенсивное водяное охлаждение мишени и ограничение источника питания по мощности.

На рис. 6,б выделена рабочая область III ВАХ. Крутизна характеристики в этой области зависит от давления рабочего газа, в нашем случае аргона. Рабочая точка, характеризующая режимы обработки - давление газа Р, ток Jp и напряжение Up разряда, лежит на нагрузочной характеристике источника питания

 (2.1)

где Uп - напряжение питания.

С другой стороны, скорость распыления мишени W г/см2×с

 (2.2)

где С - коэффициент, характеризующий род распыляемого материала и род рабочего газа;

Uнк - нормальное катодное падение напряжения (область II ВАХ);

jp - плотность разрядного тока;

dTП - ширина тёмного катодного пространства.

Из (2.2) следует, что максимальная скорость распыления достигается при максимальной мощности, выделяемой в разряде. Согласно нагрузочной характеристике (2.1)

 (2.3)

Максимум этой функции определяет оптимальные значения тока Jp0 и напряжения Uр0:

.

При этом однозначно определяется оптимальное значение давления рабочего газа. Выбор значений Un и Rн должен, как было сказано, предотвращать переход в область дугового разряда, при котором наблюдается выброс с мишени крупных частиц и осаждение тонкой, однородной по толщине плёнки становится невозможным.

### 2.2 Магнетронное распыление

К ограничениям и недостаткам процесса катодного распыления относятся:

- возможность распыления только проводящих материалов, способных эмитировать в разряд электроны, ионизирующие молекулы аргона и поддерживающие горение разряда;

- малая скорость роста плёнки (единицы нм/с) из-за значительного рассеивания распыляемых атомов материала в объёме рабочей камеры.

Разновидность методов на основе тлеющего разряда является магнетронное распыление. Магнетронные системы ионного распыления относятся к системам распыления диодного типа, в которых атомы распыляемого материала удаляются с поверхности мишени при ее бомбардировке ионами рабочего газа (обычно аргона), образующимися в плазме аномального тлеющего разряда. Для увеличения скорости распыления необходимо увеличить интенсивность ионной бомбардировки мишени, т. е. плотность ионного тока на поверхности мишени. С этой целью используют магнитное поле В, силовые линии которого параллельны распыляемой поверхности и перпендикулярны силовым линиям электрического поля Е.

Катод (мишень) помещен в скрещенное электрическое (между катодом и анодом) и магнитное поле, создаваемое магнитной системой. Наличие магнитного поля у распыляемой поверхности мишени позволяет локализовать плазму аномального тлеющего разряда непосредственно у мишени. Дуги силовых линий В замыкаются между полюсами магнитной системы. Поверхность мишени, расположенная между местами входа и выхода силовых линий В и интенсивно распыляемая, имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы. При подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный потенциал) и анодом (положительный или нулевой потенциал) возникает неоднородное электрическое поле и возбуждается аномальный тлеющий разряд. Эмиттированные с катода под действием ионной бомбардировки электроны захватываются магнитным полем и оказываются как бы в ловушке, создаваемой, с одной стороны, магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой стороны – поверхность мишени, отталкивающей электроны. В результате электроны совершают сложное циклоидальное движение у поверхности катода. В процессе этого движения электроны претерпевают многочисленные столкновения с атомами аргона, обеспечивая высокую степень ионизации, что приводит к увеличению интенсивности ионной бомбардировки мишени и соответственно значительному возрастанию скорости распыления.

Основные параметры магнетронных систем ионного распыления:

- удельная скорость распыления – (4-40)·10-5 г/(см2·с);

- эффективность процесса генерации (по меди) - 3·10-6 г/Дж;

- энергия генерируемых частиц – 10-20 эВ;

- энергия осаждаемых частиц – 0,2-10,0 эВ;

- скорость осаждения 10-60 нм/c;

- рабочее давление – (5-50)·10-2 Па.

К основным достоинствам магнетронных распылительных систем следует отнести:

- высокие скорости распыления при низких рабочих напряжениях (≈500 В) и небольших давлениях рабочего газа;

- низкие радиационные дефекты и отсутствие перегрева подложек;

- малую степень загрязненности пленок посторонними газовыми включениями;

- возможность получения равномерных по толщине пленок на большой площади подложек.

### 2.3 Высокочастотное распыление

Высокочастотное распыление начали применять, когда потребовалось наносить диэлектрические. Металлы и полупроводниковые материалы обычно распыляют при постоянном напряжении на мишени. Если материал мишени является диэлектриком, то при постоянном напряжении на электроде мишени распыление быстро прекращается, так как поверхность диэлектрика при ионной бомбардировке приобретает положительный потенциал, после чего отражает практически все положительные ионы. Для осуществления процесса распыления диэлектрика необходимо периодически нейтрализовать положительный заряд на нем. С этой целью к металлической пластине, расположенной непосредственно за распыляемой диэлектрической мишенью, прикладывают ВЧ-напряжение с частотой 1-20 МГц (наибольшее распространение для ВЧ-распыления получила частота 13,56 МГц, разрешенная для промышленного применения).

При отрицательной полуволне напряжения на диэлектрической мишени (катоде) происходит обычное катодное распыление. В этот период поверхность мишени заряжается положительными ионами, вследствие чего прекращается ионная бомбардировка мишени. При положительной полуволне напряжения происходит бомбардировка мишени электронами, которые нейтрализуют положительный заряд на поверхности мишени, позволяя производить распыление в следующем цикле.

Основные параметры, достижимые в установках ВЧ-распыления материалов:

- удельная скорость распыления - 2·10-7 - 2·10-6 г/(см2·с);

- эффективность процесса распыления (по меди) - 6·10-7 г/Дж;

- энергия генерируемых частиц – 10-200 эВ;

- скорость осаждения – 0,3-3,0 нм/с;

- энергия осаждаемых частиц – 0,2-20 эВ;

- рабочее давление в камере установки – 0,5-2,0 Па.

### 2.4 Плазмоионное распыление в несамостоятельном газовом разряде

В распылительных системах данного типа горение газового разряда поддерживается дополнительным источником (магнитное поле, ВЧ-поле, термокатод). На рис.7 представлена трехэлектродная распылительная система, в которой в качестве дополнительного источника электронов используется термокатод.

Термокатод (1) испускает электроны в сторону анода (3). Этот поток ионизирует остаточный газ, поддерживая горение разряда. На распыленную мишень (2) подается высокий отрицательный потенциал, в результате чего положительные ионы плазмы (4) вытягиваются на мишень и бомбардируют ее поверхность, вызывая распыление материала мишени. Положки (5) располагаются напротив мишени и на них осаждается распыленный материал.

Использование несамостоятельного газового разряда позволяет осуществлять нанесение покрытий при низком рабочем давлении в камере установки (5·10-2 Па), что обеспечивает снижение концентрации газов, захваченных пленкой, а также увеличение средней энергии осаждаемых частиц вследствие уменьшения числа столкновений распыленных частиц с молекулами газа на пути к подложке.

Скорость распыления в рассмотренной 3-электродной системе регулируется силой тока эмиссии термокатода, давлением в камере установки и напряжением на мишени и может изменяться в широких пределах (1-1000 А/мин).

Таким образом, к преимуществам систем триодного распыления по сравнению со стандартными диодными распылительными системами следует отнести: более высокие скорости осаждения; уменьшения пористости и повышение чистоты осаждаемых пленок; повышение адгезии пленок к подложкам.

3. Технология тонких пленок на ориентирующих подложках

Классическим методом получения чистых поверхностей многих материалов является испарение и конденсация в сверхвысоком вакууме. Тонкие пленки металлов или элементарных полупроводников, получаемые вакуумным испарением обычно поликристаллические или аморфные, т.е. в них невозможна определенная кристаллографическая ориентация поверхности.

Технология многослойных структур должна обеспечивать высокое качество роста материалов слоистых структур и совершенство границ раздела между этими материалами. Только в этом случае могут быть реализованы те потенциальные возможности, заложенные в полупроводниковых сверхрешетках и многослойных магнитных структурах.

Для получения тонких высококачественных пленок и многослойных структур используют чаще всего механизмы эпитаксиального роста материала пленки на соответствующей монокристаллической подложке. Наибольшее распространение получил метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), позволяющий формировать совершенные монокристаллические слои различных материалов в условиях сверхвысокого вакуума. Этот метод успешно применяется для выращивания тонких пленок полупроводников, металлов, диэлектриков, магнитных материалов, высокотемпературных сверхпроводников и многих других веществ. К настоящему времени накоплен достаточно большой объем как теоретических исследований, так и практических работ в этой области, поэтому технология МЛЭ является самым распространенным методом получения полупроводниковых сверхрешеток и многослойных магнитных структур.

В последние годы все большее распространение для выращивания полупроводниковых сверхрешеток приобретает технология роста из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (РГФ МОС). В этом методе также используется процесс эпитаксиального роста материалов на нагретой подложке при термическом разложении металлорганических соединений. Механизмы роста в методе РГФ МОС изучены не так глубоко, как в МЛЭ, однако этим методом успешно выращивают большинство полупроводниковых соединений AIIIBV, AIIBIV и AIVBVI.

Из методов эпитаксиального роста для получения полупроводниковых сверхрешеток может быть использована и жидкофазная эпитаксия, в которой монокристаллические слои получают из контактирующих с подложкой пересыщенных растворов. С понижением температуры избыточное количество полупроводника осаждается из раствора на подложку, что связано с уменьшением растворимости полупроводникового материала. Наилучшие результаты дает жидкофазная эпитаксия для полупроводниковых соединений типа AIIIBV и их твердых растворов. Многослойные полупроводниковые структуры получают в многокамерных реакторах для жидкофазной эпитаксии путем последовательным созданием контакта с разными расплавами.

Тонкие магнитные пленки и многослойные магнитные структуры могут быть получены различными методами напыления, включая высокочастотное и магнетронное распыление. Эти методы позволяют получать слои практически любого состава. Некоторые исследователи считают, что наилучшие возможности для технологии многослойных магнитных структур дают различные методы электролитического осаждения.

###

### 3.1 Механизмы эпитаксиального роста тонких пленок

Вопросы, связанные с механизмами роста, становятся чрезвычайно важными при создании гетероструктур и многослойных структур, от которых требуется высшая степень однородности состава при толщине менее 100 Å.

Наиболее важные индивидуальные атомные процессы, сопровождающие эпитаксиальный рост следующие:

- адсорбция составляющих атомов или молекул на поверхности подложки;

- поверхностная миграция атомов и диссоциация адсорбированных молекул;

- присоединение атомов к кристаллической решетке подложки или эпитаксиальным слоям, выращенным ранее;

- термическая десорбция атомов или молекул, не внедренных в кристаллическую решетку.

Конденсация на подложку нового материала из газовой фазы определяется скоростью столкновения атомов или молекул с подложкой (число частиц, поступающих за единицу времени на единицу площади)

 (3.1)

где p – давление паров, М – молекулярный вес частиц, k – постоянная Больцмана и Т – температура источника.

Частица, конденсированная из газовой фазы, может сразу же покинуть поверхность подложки или диффундировать по поверхности. Процесс поверхностной диффузии может привести к адсорбции частицы на поверхности подложки или растущей пленки или к процессу поверхностной агрегации, сопровождающимся образованием на поверхности зародышей новой кристаллической фазы конденсируемого материала. Адсорбция отдельных атомов, как правило, происходит на ступеньках роста или других дефектах. Атомный процесс взаимодиффузии, при котором атомы пленки и подложки обмениваются местами, играют важную роль в процессе эпитаксиального роста. В результате этого процесса граница между подложкой и растущей пленкой становится более гладкой.

Процессы на поверхности, сопровождающие эпитаксиальный рост при МЛЭ могут быть описаны количественно. Каждый из индивидуальных атомных процессов, рассмотренных выше, характеризуется собственной энергией активации и может быть в первом приближении представлен экспоненциальным законом. Скорость десорбции, например

 (3.2)

где Ed – энергия активации процесса десорбции, Ts– температура подложки.

На феноменологическом уровне различают три основные типа роста тонких эпитаксиальных пленок:

1. Послойный рост (layer-by-layer growth). При этом механизме роста каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. Этот механизм роста называют также ростом Франка-ван дер Мерве (Frank-van der Merve, FM). Послойный рост имеет место, когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое. Схематическое представление послойного роста пленки для различной степени покрытия  (в долях монослоев ML) показано на рис. 8,а.

2. Островковый рост или рост Вольмера-Вебера (island growth, Vollmer Weber, VW). Этот механизм является полной противоположностью послойному росту. Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов (см. рис.8,б).

3. Промежуточным между этими двумя механизмами является рост Странски-Крастанова (Stransky-Krastanov, SK, layer-plus-islandgrows), при котором первый слой полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков пленки. К этому механизму могут приводить многие факторы, в частности достаточно большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток пленки и подложки (см. рис.8,в).

Условие, разграничивающее реализацию того или иного механизма роста, можно получить из анализа соотношений между коэффициентами поверхностного натяжения между подложкой и вакуумом S, между пленкой и вакуумом F и между подложкой и пленкой S/F (рис.9).

Коэффициент поверхностного натяжения поверхности равен свободной энергии единицы поверхности. Соответственно эти коэффициенты определяют силы поверхностного натяжения, действующие на единицу элемента длины границы раздела. Согласно этому определению сила dF, действующая на бесконечно малый элемент dl границы раздела двух сред равна

Из условия равновесия для любого элемента длины линии соприкосновения подложки, трехмерного островка пленки и вакуума (рис. 9.) получим

(3.3)

где  - краевой угол, т.е. угол, образованный касательной к поверхности островка пленки и поверхностью подложки.

Если краевой угол равен нулю, то островок “растекается” тонким слоем по поверхности подложки, что соответствует послойному механизму роста. Это условие приводит к следующему соотношению между коэффициентами поверхностного натяжения:

, послойный рост (3.4)

Если , реализуется механизм роста островков, условие которого

 рост островков (3.5)

Для более полного вывода условий, при которых реализуется тот или иной механизм роста, необходимо учесть влияние на условие равновесия между формируемой пленкой и подложкой газовой фазы в области роста пленки.

Часто в литературе рассматривают еще один механизм роста – статистическое осаждение. При этом механизме роста пленки атомы осаждаемого вещества располагаются на поверхности согласно распределению Пуассона так, как если бы их бросали случайно и они просто прилипали бы на месте падения.

### 3.2 Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) по существу является развитием до совершенства технологии вакуумного напыления тонких пленок. Ее отличие от классической технологии вакуумного напыления связано с более высоким уровнем контроля технологического процесса. В методе МЛЭ тонкие монокристаллические слои формируются на нагретой монокристаллической подложке за счет реакций между молекулярными или атомными пучками и поверхностью подложки. Высокая температура подложки способствует миграции атомов по поверхности, в результате которой атомы занимают строго определенные положения. Этим определяется ориентированный рост кристалла формируемой пленки на монокристаллической подложке. Успех процесса эпитаксии зависит от соотношения между параметрами решетки пленки и подложки, правильно выбранных соотношений между интенсивностями падающих пучков и температуры подложки. Когда монокристаллическая пленка растет на подложке, отличающейся от материала пленки, и не вступает с ним в химическое взаимодействие, то такой процесс называется гетероэпитаксией. Когда подложка и пленка по химическому составу не отличаются или незначительно отличаются друг от друга, то процесс называется гомоэпитаксией или автоэпитаксией. Ориентированное наращивание слоев пленки, которая вступает в химическое взаимодействие с веществом подложки, называют хемоэпитаксией. Граница раздела между пленкой и подложкой имеет ту же кристаллическую структуру, что и подложка, но отличается по составу, как от материала пленки, так и материала подложки.

По сравнению с другими технологиями, используемых для выращивания тонких пленок и многослойных структур МЛЭ характеризуется, прежде всего, малой скоростью роста и относительно низкой температурой роста. К достоинствам этого метода следует отнести возможность резкого прерывания и последующего возобновления поступления на поверхность подложки молекулярных пучков различных материалов, что наиболее важно для формирования многослойных структур с резкими границами между слоями. Получению совершенных эпитаксиальных структур способствует и возможность анализа структуры, состава и морфологии растущих слоев в процессе их формирования методом дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС).

Ниже на рис.10. показана упрощенная схема ростовой камеры МЛЭ.

Испарение материалов, осаждаемых в сверхвысоком вакууме на подложку, закрепленную на манипуляторе с нагревательным устройством, осуществляется с помощью эффузионных ячеек (эффузия – медленное истечение газов через малые отверстия). Схема эффузионной ячейки приведена на рис.11. Эффузионная ячейка представляет цилиндрический стакан, выполненный из пиролитического нитрида бора или высокочистого графита. Поверх тигля располагаются, нагревательная спираль из танталовой проволоки и тепловой экран, изготовленный обычно из танталовой фольги.

Эффузионные ячейки могут работать в области температур до 1400 0С и выдерживать кратковременный нагрев до 1600 0С. Для испарения тугоплавких материалов, которые используются в технологии тонких магнитных пленок и многослойных структур, нагревание испаряемого материала осуществляется электронной бомбардировкой. Температура испаряемого вещества контролируется вольфрам-рениевой термопарой, прижатой к тиглю. Испаритель крепится на отдельном фланце, на котором имеются электрические выводы для питания нагревателя и термопары. Как правило, в одной ростовой камере располагается несколько испарителей, в каждом из которых размещены основные компоненты пленок и материалы легирующих примесей.

Ростовые камеры современных технологических комплексов МЛЭ оборудованы, как правило, квадрупольным масс-спектрометром для анализа остаточной атмосферы в камере и контроля элементного состава на всем технологическом процессе. Для контроля структуры и морфологии формируемых эпитаксиальных структур в камере роста располагается также дифрактометр отраженных быстрых электронов. Дифрактометр состоит из электронной пушки, которая формирует хорошо сфокусированный электронный пучок с энергий 10 – 40 кэВ. Электронный луч падает на подложку под очень небольшим углом к ее плоскости, рассеянные электронные волны дают дифракционную картину на люминесцентном экране. Часто ростовые камеры или в многокамерных комплексах МЛЭ в камере для подготовки и анализа подложек и эпитаксиальных структур располагаются электронная пушка с энергоанализатором вторичных электронов и ионная пушка для очистки подложек ионным травлением и послойного анализа состава эпитаксиальных структур.

Наиболее важная для технологического процесса область ростовой камеры находится между эффузионными ячейками и подложкой (рис.10). Эту область можно разделить на три зоны, которые обозначены на рисунке цифрами I, II и III. Зона I –зона генерации молекулярных пучков, в этой зоне молекулярные пучки, формируемые каждой из эффузионных ячеек, не пересекаются и не влияют друг на друга. Во второй зоне (зона II – зона смешения испаряемых элементов) молекулярные пучки пересекаются, и происходит перемешивание различных компонентов. В непосредственной близости от поверхности подложки располагается зона III–зона кристаллизации. В этой зоне происходит эпитаксиальный рост в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии.

В промышленности, научно-исследовательских лабораториях широкое распространение в настоящее время получили автоматизированные многомодульные комплексы для молекулярно-лучевой эпитаксии. Модуль – это часть установки, выделенная по функциональным и конструктивным признакам. Модули подразделяются на технологические и вспомогательные. Каждый технологический модуль предназначен для проведения определенного технологического процесса (очистка подложек и анализ состояния их поверхности, эпитаксия полупроводниковых пленок, осаждение металлов и диэлектриков и т.д.). Вспомогательными модулями являются, например, модуль загрузки- выгрузки подложек, модуль предварительной откачки и обезгаживания вакуумных камер и др. Комплекс для МЛЭ в зависимости от технологических задач может быть укомплектован различным количеством специализированных модулей, соединенных между собой шлюзовыми устройствами и системой перемещения подложек и образцов из одного модуля в другой без нарушения вакуума.

Тенденции развития разработок в направлении создания установок для МЛЭ связаны с все более широким применением встроенного аналитического оборудования и автоматизацией технологического процесса, что позволяет улучшить воспроизводимость свойств выращиваемых эпитаксиальных структур и создавать сложные многослойные структуры. Аналитическое оборудование комплекса представлено в модуле ПАП встроенным оже-спектрометром и ионной пушкой для очистки подложек и оже-профилирования. Каждый из блоков ЭПС и ЭПМ содержит масс-спектрометр для контроля остаточных газов и молекулярных пучков и дифрактометр отраженных быстрых электронов для контроля структуры и морфологии эпитаксиальных слоев в процессе роста. Помимо вакуумно-механической системы в комплекс входит автоматизированная система управления технологическим процессом, позволяющая независимо и одновременно управлять технологическими процессами, как под контролем оператора, так и в автоматическом режиме.

Заключение

Тонкие пленки широко используются в технике в качестве износо-, коррозионностойких, антифрикционных, защитно-декоративных и др. покрытий. Широкое применение они нашли в оптике (поляризационные фильтры, светоделители, просветляющие и др. покрытия) и в электронной промышленности при производстве приборов и интегральных микросхем (омические контакты, токоведущие дорожки, изготовление конденсаторов, устройства на магнитных пленках, полупроводниковые эпитаксиальные пленки).

Для решения широкого круга задач тонкопленочной технологии разработаны различные методы генерации потока осаждаемого вещества, основанные на механизмах термического испарения (резистивное, электронно-лучевое, импульсное лазерное, электродуговое) и ионного распыления (катодное, магнетронное, высокочастотные) в несамостоятельном разряде и автономными источниками. Проведенный анализ физических процессов, лежащих в основе каждого метода, позволяет выбрать наиболее эффективный метод для решения конкретной технической задачи и может быть использован при разработке новых комбинированных систем генерации плазмы.

# Литература

1. Епифанов Г. И., Мома Ю. А. Физические основы конструирования и технологии РЭА и ЭВА: Учебное пособие для вузов. – М.: Советское радио, 1979. – 352 с.
2. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме. М., «Советское радио», 1975, 160 с./ Ю. З. Бубнов, М. С. Лурье, Ф. Г. Старос, Г. А. Филаретов.
3. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. В 10 кн.: Учеб. Пособие для ПТУ. Кн. 6. Нанесение пленок в вакууме / Минайчев В. Е. – М.: Высш. шк., 1989. – 110 с.: ил.
4. Ефимов И. Е. и др. Микроэлектроника. Физические и технологические основы, надежность. Учеб. Пособие для вузов. М: «Высш. школа», 1977. – 416 с. с ил.
5. Карпенко Г. Д., Рубинштейн В. Л. Современные методы генерации осаждаемого вещества при нанесении тонкопленочных покрытий в вакууме. Минск: БелНИИНТИ, 1990 – 36 с.
6. Костржицкий А. И., Лебединский. Многокомпонентные вакуумные покрытия. –М: «Машиностроение»,1987 – 207 с.
7. Бутовский К. Г., Лясников В. Н. Напыленные покрытия, технология и оборудование. – Саратов.: «Саратовский госуд. техн. университет»,1999 – 117 с.
8. Кудинов В. В., Бобров Г. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. – М.: «Металлургия», 1992 - 431 с.
9. О.С.Трушин, В.Ф.Бочкарев, В.В.Наумов. Моделирование процессов эпитаксиального роста пленок в условиях ионно-плазменного напыления.//Микроэлектроника, 2000, том 29, №4, стр. 296-309