

ОДЕРЖАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК МЕТОДОМ КАТОДНОГО РОЗПИЛЕННЯ

Вже давно зауважено, що при електричних розрядах в газах при вакуумі 10^{-3} мм.р.ст. відбуваються в залежності від природи матеріалу, швидке або повільне розпилення катоду. Спочатку цей ефект був не бажаний, всі дослідники прагнули до того, щоб виготовити катод, який би менше розпилювався (алюміній, магній). І тільки після того, коли Рейну вдалось розпилити майже всі метали, крім магнію і сконденсувати їх у вигляді дзеркальних плівок на скляних пластинках в трубках Гейслера, катодне розпилення починає використовуватись в техніці.

Найпростіший апарат для катодного розпилення схематично зображений на рис.1. Апарат складається з катода великої площі і анода, на якому підкладки розміщені в площині, паралельній катоду; все це знаходиться під вакуумним ковпаком. В систему вводять робочий газ при тиску 10^{-2} - 10^{-1} мм рт. ст. Відстань між електродами складає переважно від 1 до 12 см, а діаметр електродів – від 5 до 50 см. Така система переважно працює при напрузі від 1 до 10 кв.

При низьких тисках розряд гасне через недостатню іонізацію газу вторинними електронами, що вилітають з катоду. Для підтримки розряду слід збільшити іонізацію; цього досягають, ввівши в систему допоміжне джерело електронів. В простішому варіанті для цієї мети використовують прямонакальний катод. Система такого типу зображена на рис.2. Вона працює наступним чином. Між дротяним катодом і анодом, поміщеним у верхню частину вакуумного ковпака, встановлюється потік електронів. Для захисту дротяного катоду від попадання на нього розпилюючого матеріалу його поміщають в коліно на дні ковпака. Для прискорення електронів до аноду переважно прикладають напругу від 150 до 250 в. Плазму переважно обмежують деяким циліндричним об'ємом між допоміжним катодом і катодом в якості деякого фізичного екрану або магнітного поля, створюваного зовнішньою котушкою. Катод-мішень і підкладку розміщують переважно на протилежних границях активного плазмового простору. Розпилення починається з того моменту, коли до мішені прикладають негативний по відношенню до аноду потенціал величиною від 200 до 1000 в; цей потенціал відштовхує електрони і притягує іони з плазмового простору. Іони бомбардують мішень по суті так, як і в звичайному (інколи кажуть «діодному») варіанті розпилення в тліючому розряді, розпилені ж атоми, як звично, насаджуються на підкладку. Концентрацією іонів в плазмі керують, змінюючи або струм електронної емісії, або напругу, що прискорює електрони; енергією розпиленних іонів керують, змінюючи напругу на мішені. Така схема дозволяє проводити катодне розпилення при тисках від 10^{-4} до 10^{-3} мм рт. ст.

Основний недостаток системи з термоелектронним катодом полягає в тому, що швидкість розпилення на різних ділянках великої плоскої мішені неоднакова, оскільки концентрація іонів (а відповідно, і швидкість розпилення) максимальна вздовж осі електронного потоку, а також біля краю мішені, що найближчий до термоелектронного катоду. Другий недостаток системи такого типу полягає в тому, що при реактивному розпиленні термін роботи дротяного катоду може бути дуже коротким. Тим не менше для деяких лабораторних експериментів система з термоелектронним катодом може виявитися корисною.

Всі інші установки для катодного розпилення принципово нічим не відрізняються від наведеної на рис.1.

Для одержання рівномірних плівок застосовується плоский катод, при цьому бажано щоб його розмір був співмірним до розміру підкладки. Над підкладкою ставиться механічна заслонка, яка закриває підкладку в перший момент розпилення, чим забезпечується більша чистота і якість плівки. Перед розпиленням всі елементи установки спочатку знежирюються, потім прогріваються при постійному відкачуванні для усунення залишкових газів. Після цього установка декілька разів промивається газом, який застосовується при розпиленні. Слід звернути увагу, що залишкова атмосфера спричинить окислення розпилюючих матеріалів. Крім цього можливе утворення сполук з азотом. Тому при розпиленні потрібно не відключати насос, приєднаний до відкачувальної системи через охоложену пастку, для конденсації парів масла, чи ртуті (в залежності від типу дифузійного насосу), а відповідний тиск підтримувати за допомогою подачі свіжого очищеного інертного газу (аргону).

На рис.3 наведена вольт-амперна характеристика розряду між двома плоскими електродами в газі при тиску від 10^{-3} до 10^{-1} мм рт. ст. До деякої мінімальної напруги сила струму незначна, а після досягнення цієї напруги настає різкий пробій газового проміжку. В цій області, відомій під назвою області таунсендовського розряду, при постійній напрузі між електродами струм може зростати. Однак по мірі росту струму створюються додаткові носії і опір розрядного проміжку стає негативним. При подальшому збільшенні струму досягається друга область з постійною напругою розряду, відома під назвою «нормального тліючого розряду». В електронних лампах-стабілізаторах напруги – використовується саме той тип розряду. Якщо сила струму переходить деяке певне значення, то по мірі подальшого збільшення струму напруга між електродами росте – настає «аномальний тліючий розряд». Саме в цій області проводиться більшість робіт по катодному розпиленні. При ще більшому збільшенні струму напруга між електродами швидко падає – виникає дуговий розряд.

На рис.4 схематично зображений тліючий розряд при тисках газу від 10^{-2} – 10^{-1} мм рт. ст. Приведені в нижній частині рис.4 діаграми представляють собою графіки різних параметрів розряду по його довжині. Переніс заряду в розрядному проміжку здійснюється електронами і позитивними іонами, що рухаються вздовж електричного поля. Однак для забезпечення провідності газу має існувати джерело енергії, безперервно підтримуючий розряд іонами і електронами. Прослідкуємо за одним з електронів, що вийшов з катода, і визначимо його активність по мірі руху в розрядному проміжку. Цей електрон прискорюється сильним електричним полем в прикатодній області, однак спочатку він слабо іонізує або взагалі не іонізує молекули газу, оскільки енергія електрона ненабагато перевищує потенціал іонізації газу. По мірі віддалення від катода електрон набуває на кінець енергію, яка дозволяє йому при співударі з молекулою газу іонізувати її, визвавши таким чином примноження електронів. Стаціонарний стан встановлюється в тому випадку, коли кожний випущений катодом електрон здійснює достатню іонізацію, щоб звільнити з катода ще один електрон. Основна частина іонізаційних актів, необхідних для підтримання тліючого розряду, проходить в круковому темному просторі. Якщо перемістити анод по напрямку до катода в область крукового темного простору, то розряд погасне, оскільки число іонізаційних актів недостатнє для підтримання тліючого розряду.

Різноманітні ділянки, які світяться, і темні ділянки розрядного проміжку виникають наступним чином. Переважно електрон покидає катод, володіючи дуже малою початковою швидкістю; енергія його складає біля 1 еВ. Такий електрон нездатний збуджувати молекули газу до тих пір, поки його енергія не досягне

потенціалу збудження газових молекул, тому прилегла до катода ділянка не світиться (астоновий темний простір). Наступна за ним по шляху електрона ділянка – шар катодного свічення: до цього моменту електрон встигає розігнатися до енергій, відповідних іонізаційному потенціалу, що і викликає свічення; це найближча до катода ділянка, що світиться. За шаром катодного свічення починається «круковий темний простір». Тут електрони володіють енергіями, що значно перевищують максимальний потенціал збудження, тому видимого світла випромінюється мало. Наступна ділянка – область «від’ємного свічення». Тут різко зростає число повільних вторинних електронів, утворених внаслідок іонізаційних зіткнень; енергія таких електронів недостатня для іонізації молекул, але достатня для їх збудження, що і являється причиною області від’ємного свічення.

Середня довжина вільного пробігу електронів обернено пропорційна тиску газу, відповідно, відстань, необхідна електрону для того, щоб створити адекватну для підтримки тліючого розряду іонізацію, обернено пропорційна тиску газу. (Насправді ця відстань обернено пропорційна густині газу, тому приведені вище твердження справедливі лише при умові сталої температури.) Таким чином, товщина крукового темного простору тим більша, чим менший тиск газу. При достатньо низьких тисках круковий темний простір досягає анода і розряд гасне. Для нормального тліючого розряду добуток товщини крукового темного простору на тиск pd не залежить від струму і у випадку аргону рівний приблизно $0,3 \text{ мм рт. ст.} \times \text{см}$.

Якщо для розпилення бажано працювати при дуже низьких тисках, то необхідно додатково збуджувати розряд, або збільшувати траєкторію електронів. Для збудження розряду можна скористатися високочастотним полем або допоміжним нагрітим катодом, що емітує електрони в газове середовище. Траєкторію електронів можна збільшувати з допомогою магнітного поля, яке заставляє їх рухатися по спіралі.

Літературні дані про найбільш вигідні розміри катода, його віддалі від підкладки, величину струму, а також тиск необхідний для розпилення, дуже відрізняються між собою. Величина постійної напруги лежить в межах 1000-3000 В. Тиск газу підбирають таким чином, щоб в межах 0.5-1 мм.р.с. темний катодний простір займав від половини до двох третів відстані між катодом і шаром напилюваної речовини.

Тепер розглянемо теорію випаровування Хітторфа, згідно якої поверхня катода при бомбардуванні її атомами газу, локально сильно розігрівається, що приводить до випаровування металу. Внаслідок великої теплопровідності цей процес швидко затухає. Цим можна пояснити залежність розпилення від величини струму і падіння катодної напруги.

Швидкість розпилення, в одному і тому ж газі залежить від теплоти випаровування металу, а також від його теплопровідності та структури ґратки. В табл.1 наведено доні по швидкостях розпилення окремих металів.

Таблиця 1

Кількість металу, яка переноситься з катода (в міліметрах за 10/год.)

Mg	9	Mo	56	(C)	262	(Sb)	990
Ta	16	Co	56	Cu	300	(As)	1100
Cr	27	W	57	In	340	(Te)	1200
Al	29	Ni	65	Pb	400	(Bi)	1470
Cd	32	Fe	68	Au	460		
Mn	38	Sn	196	Ag	740		

Для металів, взятих в круглі дужки, кількість розпиленого металу значно збільшується через наявність хімічної реакції з воднем. Метали, які схильні до окислення, взяті в квадратні дужки.

Виникнення хімічних сполук (окислів нітридів) утруднює процес розпилення. На магнії, алюмінії та свинці завжди покриті міцною плівкою окислів, найлегше всього спостерігати, як впливають на процес переносу оксидні шари.

Тому при виборі газу для катодного розпилення потрібно користуватися наступними даними, які дають уявлення про швидкість випаровування металів в різних газах (табл.2).

Таблиця 1

Аргон	Cd, Ag, Pb, Au, Cu, Pt, Ni, Fe, W, Zn, Si, Al, Mg
Азот	Ag, Au, Pt, Pd, Cu, Ni, Fe
Водень	Cd, Ag, Au, Pb, In, Cu, Fe, Ni, W, Co, Mo, Mg
Повітря	Pb, Au, Ag, Pt, Cu, Cd, Ni, Fe, Al, Mg
Кисень	Zn, Ag, Au, Pb, Cu, Fe, Mo, W, Ni, Cd

Але при виборі газу потрібно пам'ятати, що майже половина атомів в кристалічній ґратці плівки припадає на атоми газу, що приводить до структурних та фізичних змін у плівці.

Тут ще необхідно звернути увагу на такі ефекти, які спостерігаються при катодному розпиленні: велика частина (90%) атомів не попадає в об'єм газу, а повертається знову на катод. Інтенсивність розпилення можна збільшити двома шляхами підвищенням величини спаду напруги, що пов'язане з підвищенням вакууму і може привести до виділення частинами апаратури залишкових газів, або чи збільшенням сили струму, в останньому випадку потрібно охолоджувати катод, бо він може розпилитися.

Розпилення частинок металу

Частинки металу, які випаровуються з катоду, попадають в об'єм, наповнений робочим газом. Їх середня швидкість залежить від енергії іонів, які бомбардують катод, тобто величини спаду катодної напруги. При зіткненні з молекулами газу частинки швидко втрачають свою енергію і після проходження декількох довжин вільного пробігу розміщуються у вигляді хмари біля катоду. Звідси вони дифундують через робочий газ і конденсуються на холодних поверхнях апаратури, біля яких внаслідок миттєвої конденсації, парціальний тиск рівний нулю. Найближчою поверхнею, в цьому випадку, є катод, а тому 90% атомів дифундує на катод.

Осідаючі частинки забруднюють поверхню катоду і утруднюють процес розпилення. Це привело до того, що деякі автори прагнуть зменшити поверхню катоду і тим самим збільшити процес розпилення. Зменшення діаметра катоду приводить до різкого зростання розпилення. За даними Рікнера для одержання шару товщиною ~100 мкм. потрібно 2 хвилини, якщо катодом є нагріта срібна дротина і в тих же умовах – 3 години, якщо випаровується масивний катод. Але при випаровуванні тонких дротин для катоду, нанесений шар буде мати неоднакову товщину.

Для одержання шару однакової товщини необхідно, щоб виконувались наступні умови: діаметр плоского катода повинен бути в 10 разів більше за діаметр підкладки і відстані від катода до підкладки, яка повинна знаходитись за границею темного простору. Співвідношення між величиною катода і підкладкою не дуже суттєві і на практиці їх роблять рівними. Оскільки мінімальна відстань між катодом і підкладкою визначається властивостями розряду, то розміри поверхні катода і плівки повинні бути такими, щоб можна було знехтувати розміром катод-підкладка.

До недоліків цього методу слід віднести те, що ґратка плівки часто має стільки атомів газу, скільки в ній є атомів металу, що викликає значні відхилення в структурі і властивостях плівок. Це явище іноді буває позитивним. Так при виготовленні плівкових емітерів використовують пористі плівки (з великим вмістом газу), або так звані плівки з малою питомою густиною. Другою перевагою катодного розпилення є те, що тут, на відміну від вакуумного випаровування, не існує критичної густини пучка атомів і критичної температури конденсації. Причина тут полягає в тому, що в процесі катодного розпилення має місце очищення поверхні підкладки при зіткненні атомів газу з нею, що значно поліпшує умови конденсації.

Розпилення при дуже низьких тисках

Відомо, що внаслідок швидкого зменшення густини іонів при зниженні тиску розпилення в самостійному тліючому розряді починає різко падати при тиску нижче $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. Цей спад не компенсується ні збільшенням енергії іонів при нижчих тисках, ні зростанням довжини вільного пробігу розпиленних атомів. Тому для розпилення з розумною швидкістю при низьких тисках необхідно збільшувати потік іонізованих електронів та іонів або, що ще краще, збільшувати іонізаційну здатність електронів. Слід очікувати, що катодне розпилення при низьких тисках володіє двома перевагами: меншою концентрацією захоплених плівкою атомів інертного газу і більшою енергією розпиленних частинок при ударі їх об підкладку. Недостатками його являються більша вартість і складність систем для розпилення при низькому тиску; переважно дуже важко вирішити проблему одержання однорідних плівок на великих плоских поверхнях.

Розряд, підтримуваний термоелектронною емісією. Одним із шляхів збільшення поступлення електронів в систему з низьким тиском є застосування електронних гармат малих енергій. Модифікований ртутний випрямляч, зображено на рис.5. Електрони, утворені в нижній камері ртутною дугою низького тиску, витягуються анодом через графітову сітку у верхню камеру, де вони викликають іонізацію. Відбиваючий електрод, який знаходиться під від'ємним потенціалом, збільшує ефективну довжину пробігу іонізуючих електронів, відбиваючи їх під більшими кутами. На мішень з речовини, яку розпилюють, подається від'ємну по відношенню до головного анода напругу. Очевидно, що в такій системі найбільш зручно використати в якості робочого газу пари ртуті; більша атомна маса ртуті сприяє збільшенню швидкості розпилення. Якщо необхідно застосувати інший газ, наприклад внаслідок корозії металу або безпеки якихось реакцій, парціальний тиск ртуті в системі можна зменшити охолодженням нижньої камери і спеціальним введенням у верхню камеру потрібного газу.

Якщо вакуумна система має бути металевою і легко розбиратися або бажане горизонтальне, а не вертикальне положення мішені і підкладки, то тоді допоміжний пучок електронів можна вводити з допомогою термокатоду. Система такого типу (рис.6) дозволяє наносити плівки з швидкістю до $400 \text{ \AA}/\text{с}$ при тиску порядку 10^{-3} мм рт. ст. Напруга між катодом і анодом переважно складає 30-40 В. При дуже низьких тисках ефективність системи можна збільшити розміщенням біля термоелектронного емітера прискорюючої сітки, так як кількість іонів може бути недостатньою для компенсації просторового заряду електронів поблизу емітера. На жаль, система такого типу дає різну швидкість розпилення по площі мішені достатніх розмірів, оскільки густина іонів, а тому і швидкість розпилення максимальні вздовж осі електронного пучка, а також біля кінця мішені, який найближчий до термоелектронного катоду. Ця неоднорідність може бути до певної міри зменшена застосуванням скривленої мішені, або підкладки, розміщеної під нахилом до термоелектронного катоду.

Плазма, індукована високочастотним полем. Газовий розряд під низьким тиском можна збудити високочастотним електромагнітним полем. Якщо використана частота достатньо висока, електроди в системі не потрібні. На частоті декілька мегагерц вільні електрони в газі здійснюють в прикладеному полі ряд коливань (в середньому) між зіткненнями з атомами газу і, відповідно, набирають у зовнішньому полі енергію, достатню для іонізації.

На рис.7 наведено схему установки для напилення за допомогою безелектродного розряду. Плазма збуджується у верхній частині скляної системи завдяк внутрішній котушці і потім дифундує в нижню частину, де розміщені мішень і підкладка. На мішень подається необхідний негативний потенціал відносно аноду, розміщеного у верхній частині камери. Гавен застосовував частоти від 1.8 до 12 МГц і не знайшов суттєвої різниці в характеристиках системи. Робочі тиски склали $(2-40) \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. При потужності у високочастотному колі 500 Вт і при напрузі на мішені 500 В одержані швидкості нанесення до $1 \text{ \AA}/\text{с}$.

Суттєва перевага безелектродного розряду в порівнянні з розрядом, що підтримується термоемісією, полягає в тому, що останній не придатний для реактивного розпилення через швидке отруєння емітера активним газом.

Використання магнітних полів. Взаємодія між магнітними полями і тліючим розрядом досліджувалась достатньо інтенсивно. Поле діє головним чином на електрони, оскільки додатні іони рухаються дуже повільно. Найбільш сильний вплив має поперечне магнітне поле, перпендикулярне електричному полю в темному катодному просторі. Випущені катодом електрони рухаються по прямолінійній траєкторії, що зменшує середню відстань між зіткненнями з атомами газу. Однак такі магнітні поля призводять до концентрації розряду на одній стороні плоского катоду і тому зменшують однорідність швидкості розпилення по поверхні катоду.

Цей недолік поперечного поля відсутній у випадку застосування циліндричного катоду в комбінації з паралельним до його осі магнітним полем. Рис.8 ілюструє вплив магнітного поля на вольт-амперні характеристики розряду, що спостерігається в аргоні при тиску $1.4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Мідний катод мав довжину 25 см і діаметр 2 см. Однак плівки, нанесені на плоскі підкладки великої площі, були неоднорідні по товщині, якщо підкладки не оберталися під час нанесення.

Значно більш однорідні нанесення можна здійснити в тому випадку, якщо розпилення проходить всередині полого катода. В деякому інтервалі тисків, залежним від діаметру циліндра, анод може бути розміщений зовні катода, що не впливає, однак, на проходження розряду. Це представляє собою добре відомий «ефект полого катода». Плоска підкладка, розміщена всередині катода, покривається досить однорідною плівкою незалежно від її точного положення. Переваги такої системи для покриття трьохмірних підкладок у вигляді дротинок і т. п. очевидні. Розглянемо електричні характеристики системи типу інверсного магнетрона, а також процес катодного розпилення в цій системі. Система являє собою поміщений в магнітне поле полий катод, всередині якого міститься коаксіальний анод. В статі приводиться багато відомостей про профілі нанесених плівок і обговорюється перехід від тліючого розряду в режимі з додатнім просторовим зарядом в режим з від'ємним просторовим зарядом. Розпилення спостерігалось при тисках до 10^{-5} мм рт. ст.

Поздовжнє магнітне поле не впливає на електрони, які рухаються в електричному полі темного катодного простору. Однак електрони у від'ємному свіченні не мусять точно рухатися паралельно магнітному полю, тому середня довжина пробігу їх між зіткненнями ефективно зменшується. Це приводить до значно більшої густини іонів в області від'ємного свічення, що безпосередньо прилягає до області темного катодного простору. Хоч збільшення швидкості розпилення не настільки велике, як для поперечного магнітного поля, поздовжня конфігурація дозволяє підсилити розпилення плоского катода, розміри якого обмежені лише магнітним полем, без погіршення однорідності плівки. Додатковою перевагою поздовжнього поля можна вважати те, що силові лінії такого магнітного поля намагаються завадити будь-якому поперечному руху електрона (ефект магнітної пастки), зменшуючи до мінімуму втрати електронів внаслідок дифузії і зменшуючи бомбардування електронами стінок камери.

Розглянемо процес розпилення в комірці з «квадрупольним» магнітним полем. Таке поле утримується між двома соленоїдами, включеними протилежно один до другого. Внаслідок подібного включення з'являється поздовжнє поле із сильною поперечною складовою, величина якої збільшується вздовж радіуса від центру катода. Таким чином, нема причин, щоб розряд «здувався» до одної із сторін катода. Повідомляється, що застосування такого поля збільшує швидкість нанесення в 30 разів. Нанесені плівки були достатньо однорідні, швидкість нанесення складала $7 \text{ \AA}/\text{с}$ в центрі анода і $4.5 \text{ \AA}/\text{с}$ біля краю.

«Рисуння» іонними променями. В принципі можна сформувати промінь з іонів будь-якого елемента і направити цей промінь так, щоб він попадав на визначене місце поверхні підкладки. Так, як енергія такого променя повинна бути невеликою, щоб запобігти розпиленню підкладки або нанесеної плівки, то навряд чи вдасться одержати плями дуже малих розмірів. Цей метод, однак, представляє собою можливий спосіб майже з 100%-ною ефективністю перенести речовину з джерела до плівкового приладу, тому він може представляти інтерес для нанесення дуже дорогих матеріалів або для повністю автоматизованого виробництва обладнання.

Література

1. Берри Р., Холл П., Гаррис М. Тонкопленочная технология. М., Энергия, 1972, -356 с.
2. Повелл К. и др. Осаждение из газовой фазы. М., Атомиздат, 1970.
3. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой (Выпуск II), пер. с англ. под ред. Р. Бершина. М., Мир, 1986.
4. Технология тонких пленок. Справочник под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. М., Сов. Радио, 1977, Т. 1,2 -768 с.
5. Хасс Г., Тун Р.Е. Физика тонких пленок. М., Мир, Т. 3, 1968, 331с.

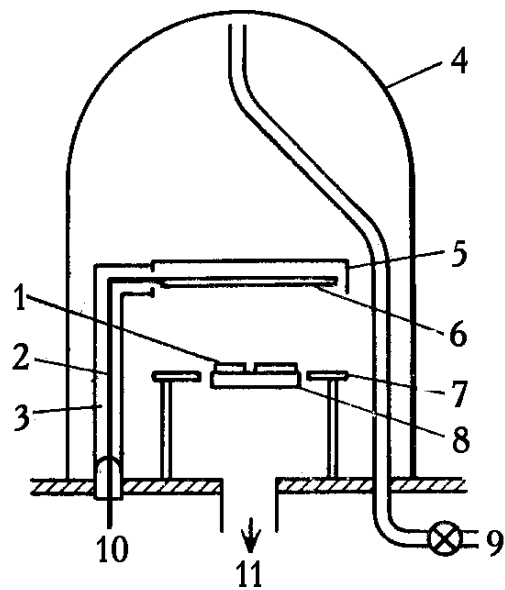


Рис.1. Найпростіший апарат для катодного розпилення (1 – підкладки; 2 – високовольний вхід; 3 – високовольний екран; 4 – вакуумний ковпак; 5 – катодний екран; 6 – катод; 7 – анод; 8 – нагрівач; 9 – ввід аргону; 10 – висока напруга; 11 – до вакуумного насосу).

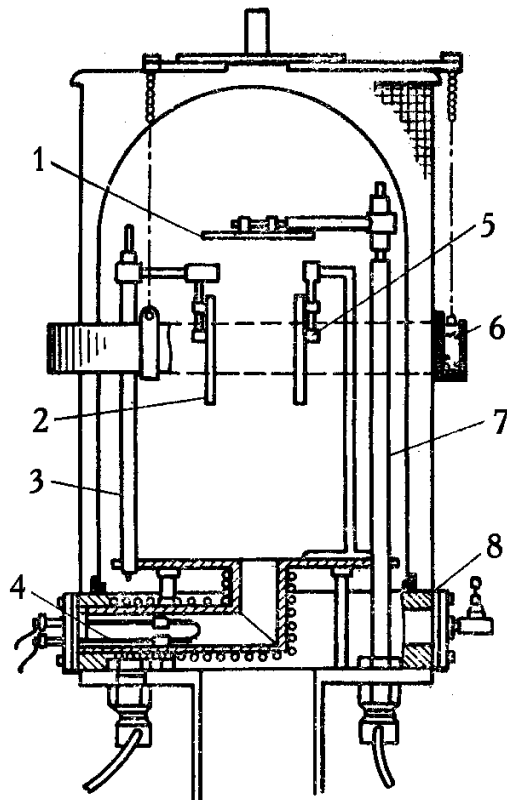


Рис.2. Промисловий варіант системи для катодного напилення при низьких тисках (1 – анод; 2 – катод-мішень; 3 – тримач мішені; 4 – катод; 5 – підкладка; 6 – магнітна котушка; 7 – тримач анода; 8 – фланець)

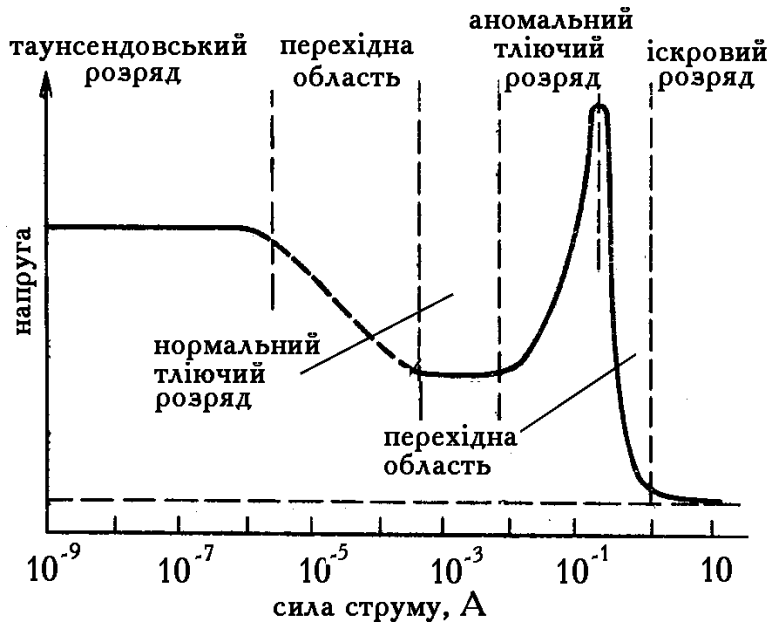


Рис.3. Характеристика газового розряду. Напряга відкладена в лінійній шкалі, сила струму – в логарифмічній.

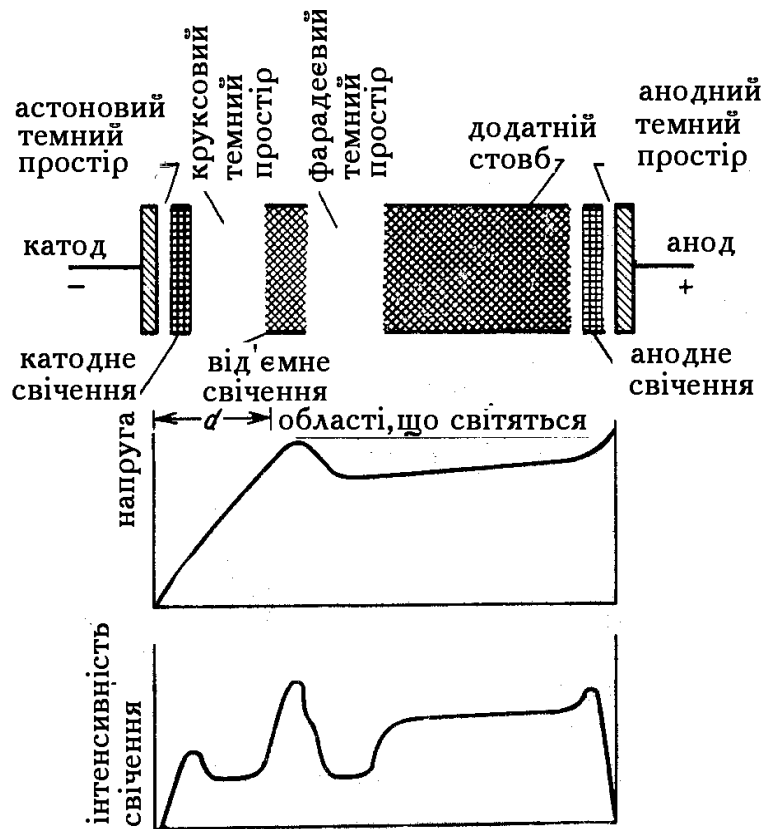


Рис.4. Основні області тліючого розряду при низьких тисках

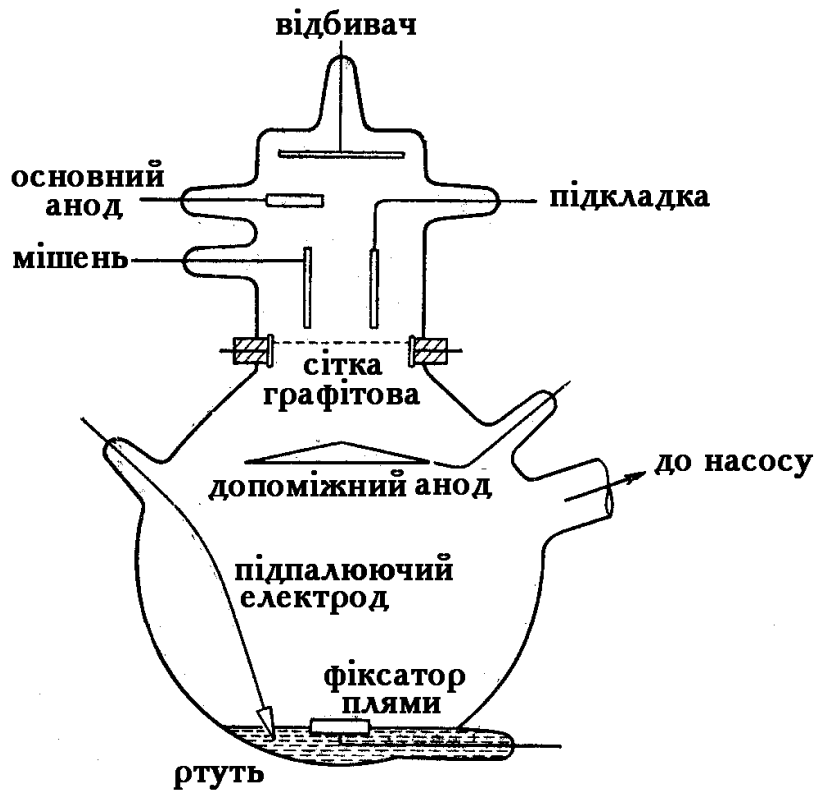


Рис.5. Система для розпилення при низькому тиску, виготовлена на основі ртутного випрямляча

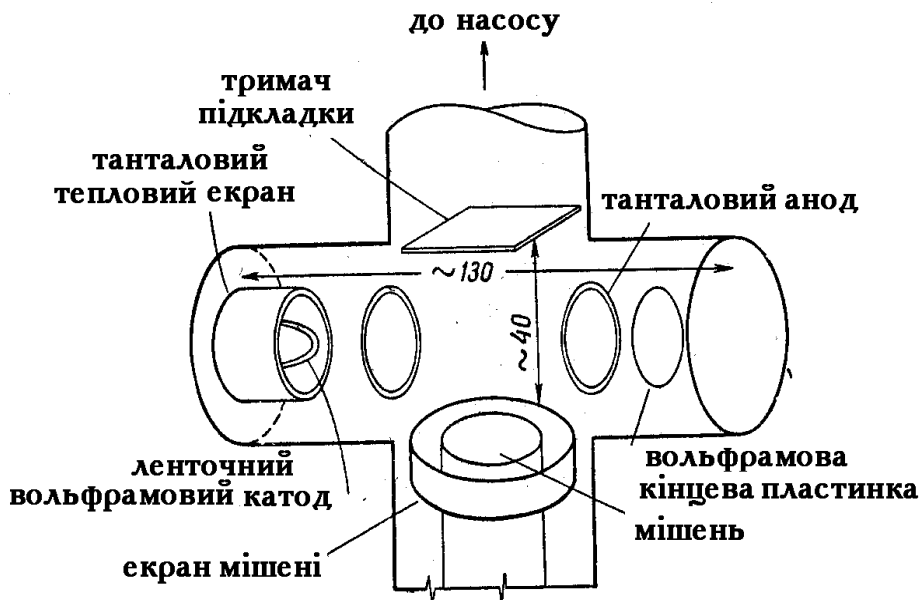


Рис. 6. Розрядна лампа з гарячим катодом для розпилення при низьких тисках

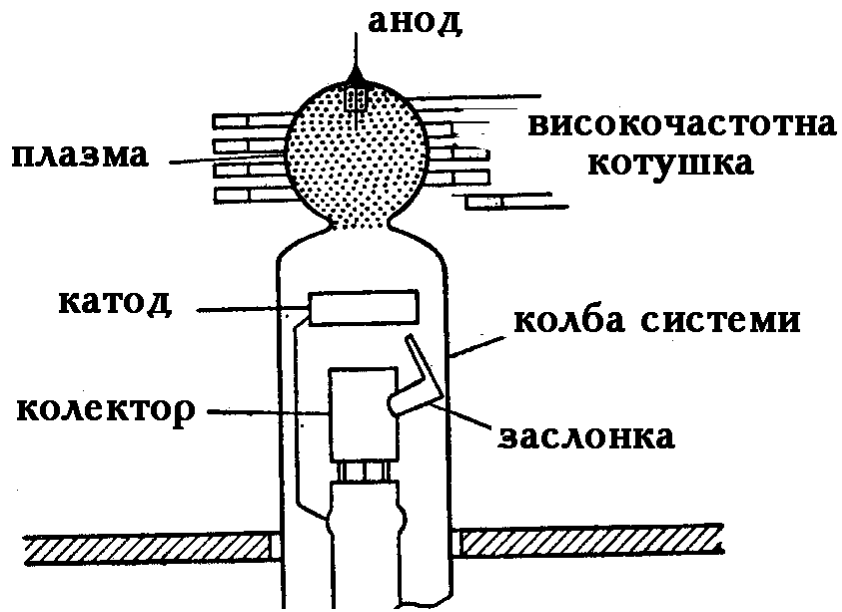


Рис.7. Система для катодного розпилення

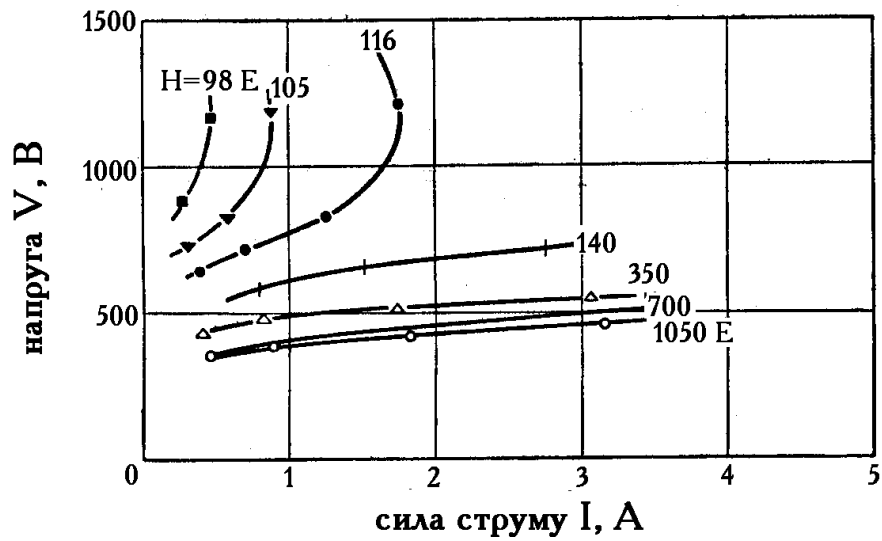


Рис.8. Вплив локального магнітного поля на вольт-амперні характеристики тліючого розряду в системі з циліндричним катодом.