

## 1.15. МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

**Цель лекции:** изучение классификации методов тонких пленок, основных характеристик наиболее часто используемых методов, их режимов и особенностей.

### 1.15.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Классификация методов нанесения тонких пленок в вакууме, в основу которой положены физические принципы генерации и переноса потоков атомов или молекул и способы реализации этих принципов, представлена в табл. 1.6.

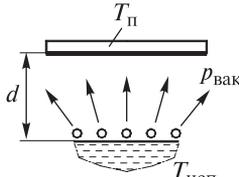
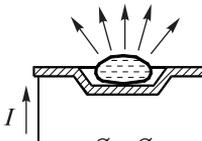
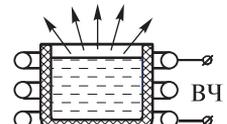
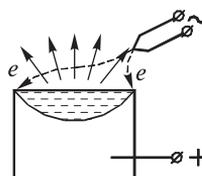
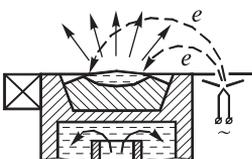
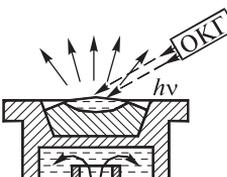
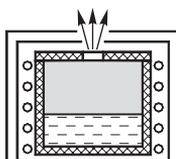
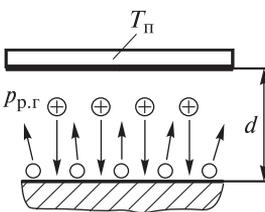
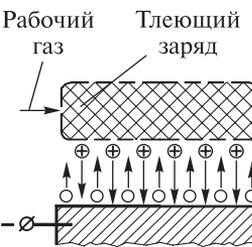
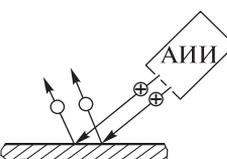
Основными технологическими режимами нанесения тонких пленок в вакууме являются: давление в рабочей камере  $p_{\text{вак}}$  (остаточных газов — вакуума) и  $p_{\text{р.г}}$  (рабочего газа — инертного, химически активного, смеси газов), Па; температура подложки (изделия)  $T_{\text{п}}$ , К; максимальная скорость осаждения пленки  $v_{\text{о,макс}}$ , мкм/с; энергия осаждающихся атомов, молекул, ионов и кластеров  $E$ , эВ; доля ионизированных частиц  $K_{\text{и}}$ .

В приведенных в табл. 1.6 формулах использованы следующие обозначения:  $p_{\text{нас}}$  — давление насыщенного пара, Па;  $M$  — молекулярная масса испаряемого материала, кг/кмоль;  $T_{\text{исп}}$  — температура испарения материала, К;  $F_{\text{и,р}}$  — площадь поверхности испарения или распыления, м<sup>2</sup>;  $d$  — расстояние от источника до подложки, м;  $\rho$  — плотность осаждаемого материала, кг/м<sup>3</sup>;  $j_{\text{и}}$  — плотность ионного тока, А/м<sup>2</sup>;  $S$  — коэффициент распыления, атом/ион;  $q_{\text{доп}}$  — допустимая плотность потока энергии на поверхность конденсации, Вт/см<sup>2</sup>;  $E_{\text{опт}}$  — оптимальная энергия осаждающихся частиц, эВ;  $p_i$ ,  $\rho_i$  и  $M_i$  — соответственно парциальное давление, Па, плотность, кг/м<sup>3</sup>, и молекулярная масса, кг/кмоль, осаждающихся из газовой смеси компонентов  $i$ .

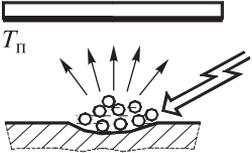
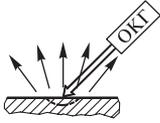
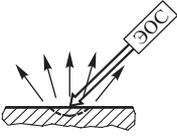
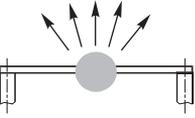
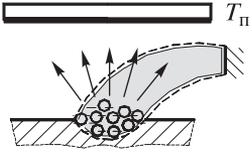
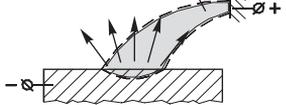
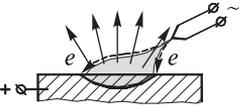
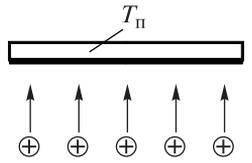
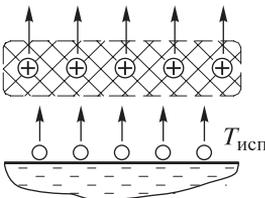
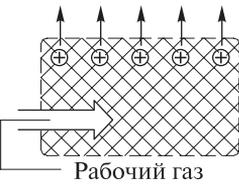
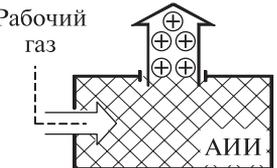
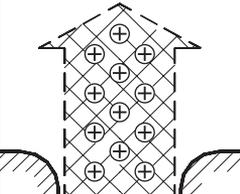
Условные обозначения методов D00 — D51 приняты в целях использования их в базах данных и автоматизированных экспертных системах, необходимых для повышения уровня информационного обеспечения разработок и исследований в области технологии тонких пленок. Если кроме физических процессов, происходящих во время осаждения тонкой пленки, при напуске в рабочую камеру реактивного газа, в пространстве между источником и подложкой или на поверхности подложки протекает химическая реакция, то соответствующий метод называется реактивным D\_\_R. Например, для получения пленок нитрида титана  $2\text{Ti} + \text{N}_2 = 2\text{TiN}$ .

Таблица 1.6

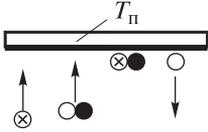
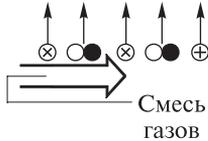
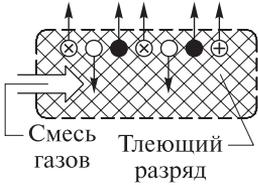
Методы нанесения тонких пленок в вакууме

Принцип генерации частиц	Метод осаждения тонкой пленки	
<p>Термическое испарение D0</p>  <p> <math>p_{\text{вак}} = 10^{-4} \dots 10^{-8} \text{ Па}</math>  <math>T_{\text{п}} = 373 \dots 973 \text{ К}</math>  <math>v_{\text{о}}^{\text{max}} = 1,4 \cdot 10^3 p_{\text{нас}} \sqrt{\frac{M}{T_{\text{исп}}} \frac{F_{\text{и}}}{d^2 \rho}} =</math>  <math>= 0,1 \dots 1,0 \text{ мкм/с}</math>  <math>E = 0,01 \dots 0,1 \text{ эВ};</math>  <math>K_{\text{и}} = 0</math> </p>	<p>Резистивный D00</p> 	<p>ВЧ-нагревом D01</p> 
	<p>Электронный D02</p> 	<p>Электронно-лучевой D03</p> 
	<p>Лазерный D04</p> 	<p>Молекулярно-лучевой D05</p> 
<p>Ионное распыление D1</p>  <p> <math>p_{\text{р.г}} = 1 \dots 10^{-2} \text{ Па}</math>  <math>T_{\text{п}} = 293 \dots 693 \text{ К}</math>  <math>v_{\text{о}}^{\text{max}} = \frac{3,3 \cdot 10^{-3} j_{\text{и}} S M F_{\text{п}}}{\rho d^2} =</math>  <math>= 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-1} \text{ мкм/с}</math>  <math>E = 3 \dots 5 \text{ эВ}</math>  <math>K_{\text{и}} \approx 0,01</math> </p>	<p>Ионно-плазменный D10</p> 	<p>Ионно-лучевой D11</p> 

Продолжение табл. 1.6

<p><b>Воздействие взрывом D2</b></p>  <p> <math>p_{\text{вак}} = 10^3 \dots 10^{-5} \text{ Па}</math>  <math>T_{\text{п}} = 293 \text{ К}</math>  <math>v_o^{\text{max}} \leq 10^3 \text{ мкм/с}</math>  <math>E = 1 \dots 1000 \text{ эВ}</math>  <math>K_{\text{и}} = 0,1 \dots 0,5</math> </p>	<p><b>Импульсный лазерный D20</b></p> 	<p><b>Импульсный электронный D21</b></p> 	<p><b>Электро-разрядный D22</b></p> 
<p><b>Дуговое испарение D3</b></p>  <p> <math>p_{\text{вак}} = 10^{-2} \dots 10^{-5} \text{ Па}</math>  <math>T_{\text{п}} = 293 \dots 693 \text{ К}</math>  <math>v_o^{\text{max}} \leq \frac{q_{\text{доп}} M \cdot 10^2}{E_{\text{опт}} \rho} =</math>  <math>= 0,1 \dots 50 \text{ мкм/с}</math>  <math>E = 0,1 \dots 10 \text{ эВ}</math>  <math>K_{\text{и}} = 0,2 \dots 1,0</math> </p>	<p><b>С холодным катодом D30</b></p> <p>Дуговой разряд</p> 	<p><b>С горячим катодом D31</b></p> 	
<p><b>Формирование потока ионов D4</b></p>  <p> <math>p_{\text{вак}} = 10^{-3} \dots 10^{-5} \text{ Па}</math>  <math>p_{\text{р.г}} = 10^3 \dots 10^{-1} \text{ Па}</math>  <math>T_{\text{п}} = 293 \dots 493 \text{ К}</math>  <math>v_o^{\text{max}} \leq \frac{q_{\text{доп}} M \cdot 10^2}{E_{\text{опт}} \rho} =</math>  <math>= 0,1 \dots 50 \text{ мкм/с}</math>  <math>E = E_{\text{опт}} \approx 100 \text{ эВ}</math>  <math>K_{\text{и}} = 0,1 \dots 1,0</math> </p>	<p><b>Термоионный D40</b></p> 	<p><b>Ионно-плазменный D41</b></p> 	
<p><b>Ионно-лучевой D42</b></p> <p>Рабочий газ</p> 	<p><b>Плазмотронный D43</b></p> 		

Окончание табл. 1.6

Химическое воздействие D5	Из газовой фазы D50	Плазмохимический D51
 <p> <math>p_{p.g} = 10^5 \dots 10^{-1} \text{ Па}</math>  <math>T_{п} = 293 \dots 1793 \text{ К}</math>  <math display="block">v_o^{\max} = 4,38 \cdot 10^3 \sum_{i=1}^n \frac{p_i}{\rho_i} \sqrt{\frac{M_i}{T_{п}}} =</math> <math>= 0,01 \dots 1,00 \text{ мкм/с}</math>  <math>E = 0,1 \dots 10 \text{ эВ}</math>  <math>K_{и} = 0</math> </p>	 <p>Смесь газов</p>	 <p>Смесь газов Глеющий разряд</p>

### 1.15.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДОВ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Осаждение тонких пленок в вакууме методом термического испарения D0 осуществляется путем подведения к веществу энергии резистивным D00 и высокочастотным D01 нагревом, электронной бомбардировкой D02, электронно-лучевым нагревом D03 и нагревом с помощью лазерного излучения D04. При температуре вещества, равной либо превышающей  $T_{исп}$ , частицы покидают испаритель, переносятся в вакууме на подложку и конденсируются на ее поверхности в виде тонкой пленки.

К достоинствам метода осаждения тонких пленок термическим испарением относятся высокая чистота осаждаемого материала (процесс проводится при высоком и сверхвысоком вакууме), универсальность (наносит пленки металлов, сплавов, полупроводников, диэлектриков) и относительная простота реализации. Ограничениями метода являются нерегулируемая скорость осаждения  $v_o$ , низкая, непостоянная и нерегулируемая энергия осаждаемых частиц  $E$ , ионизированная фаза в потоке испаренных атомов и молекул практически отсутствует.

При молекулярно-лучевом методе D05 используются эффузионный источник в виде ячейки Кнудсена или капиллярный испаритель, в которых энергия к веществу подводится путем резистивного нагрева. Наличие тепловых экранов и контроль температуры обеспечивают одинаковую энергию испаренных частиц  $E$  и идеальную диаграмму распределения частиц по направлениям (косинусоидальный закон Кнудсена).

Таким образом, методом термического резистивного испарения D00 можно наносить тонкие пленки металлов с температурой испарения менее 2000 К (много меньше температуры плавления вольфрама, молибдена и тантала — материалов, из которых изготавливают резистивные испарители) и нельзя наносить тонкие пленки сплавов (первыми начинают испаряться компоненты

сплава с меньшей температурой испарения), оксидов и нитридов (при нагреве происходит их диссоциация или разложение, а при напуске реактивного газа — образование оксида или нитрида на испарителе, а следовательно, существенное повышение температуры испарения).

Методом термического испарения с ВЧ-нагревом D01 можно наносить тонкие пленки металлов с температурой испарения менее 2000 К (меньше температуры плавления нитрида бора, оксида алюминия и других диэлектрических материалов, из которых изготавливают тигли ВЧ-испарителей) и нельзя наносить тонкие пленки сплавов, оксидов и нитридов по той же причине, что и для метода D01.

Методом термического электронного испарения D02 можно наносить тонкие пленки любых металлов, даже тугоплавких, и нельзя наносить тонкие пленки сплавов по той же причине, что и для метода D01, а оксидов и нитридов — вследствие их диэлектрических характеристик.

Методом термического электронно-лучевого испарения D03 можно наносить тонкие пленки любых металлов, даже тугоплавких, и сплавов (мощность электронно-лучевого испарителя позволяет достаточно быстро нагревать сплав до температуры испарения самого тугоплавкого компонента), а тонкие пленки оксидов и нитридов можно наносить при соответствующей мощности испарителя.

Методом термического лазерного испарения D04 можно наносить тонкие пленки любых металлов, даже тугоплавких и сплавов (мощность лазерного испарителя позволяет достаточно быстро нагревать сплав до температуры испарения самого тугоплавкого компонента), а тонкие пленки оксидов и нитридов можно наносить при соответствующей мощности лазерного испарителя и длины волны излучения.

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии D05 в сверхвысоком вакууме наносят пленки металлов и полупроводников (не тугоплавких), многокомпонентные пленки и сплавы получают испарением материалов из нескольких молекулярных источников (тонкие пленки оксидов, нитридов, карбидов и т. п. этим методом не наносят).

Сущность метода осаждения тонких пленок в вакууме ионным распылением D1 заключается в механическом выбивании (распылении) атомов вещества из поверхностных слоев мишени высокоэнергетичными ионами рабочего газа (обычно инертного аргона). Ионы образуются в газовом разряде при давлении  $p_{p.r} = 1 \dots 10^{-2}$  Па и ускоряются до энергии 0,7...5 кэВ вследствие приложения к мишени отрицательного потенциала 0,7...5 кВ. Распыленные из мишени атомы осаждаются в виде тонкой пленки на поверхности подложки.

Различают ионно-плазменный D10 и ионно-лучевой D11 методы, в которых используются тлеющий (самостоятельный) и стимулированный (несамостоятельный) газовые разряды, а также, автономные источники ионов Кауфмана (с горячим катодом) и Пеннинга (с холодным катодом). При использовании в качестве рабочего газа смеси из Ag и химически активного газа ( $O_2$ ,  $N_2$  и т. п.) реализуется реактивный метод осаждения оксидов, нитридов и т. п. (D10\_\_R и D11\_\_R).

Достоинствами метода осаждения тонких пленок ионным распылением являются универсальность (можно наносить металлы, сплавы, магнитные композиции, диэлектрики, в т. ч. оксиды, нитриды, карбиды с напуском реактивного газа), регулируемая скорость осаждения  $v_0$  и относительно простая конструкция. К недостаткам относятся невысокая чистота осаждаемой пленки (из-за наличия рабочего газа), низкая и нерегулируемая энергия осаждаемых частиц  $E$ , ионизированная фаза в потоке распыленных атомов может составлять 1 % и более.

Тонкие пленки получают путем взрывного испарения вещества D2 при импульсном воздействии на него лазерного излучения D20 (лазерная абляция) или электронного пучка D21, а также при пропускании мощного импульса электрического тока через образец из наносимого материала в виде тонкой проволоки или фольги D22. Продукты взрыва с большой скоростью (энергия частиц  $E$  изменяется от 1 до 1000 эВ) переносятся к подложке (детали) и конденсируются на ее поверхности в виде тонкой пленки, ионизированная фаза осаждающихся частиц может составлять 20...50 %.

Достоинством метода является высокая скорость осаждения  $v_0$  и хорошая адгезия тонкопленочного покрытия, однако его применение ограничено сложностью реализации и большой неравномерностью толщины пленки. Лазерной абляцией можно наносить тонкие пленки из любых материалов, поглощающих излучение с определенной длиной волны. При этом материалы тонких пленок сложного состава, включая оксиды, нитриды и карбиды, сохраняют стехиометрический состав мишени. Реактивным методом пленки оксидов, нитридов и карбидов получить нельзя, так как молекулы реактивного газа не будут успевать образовывать химическое соединение с генерируемым с помощью взрыва материалом.

Импульсным электронным лучом можно воздействовать практически на те же материалы, что и импульсным лазерным пучком. Методом D22 можно наносить только проводящие электрический ток материала, включая сплавы. Реактивным методом пленки оксидов, нитридов и карбидов получить также нельзя.

Осаждение тонких пленок дуговым разрядом в вакууме D3 происходит за счет эрозии вещества в сильноточных дуговых разрядах (с холодным D30 и горячим D31 катодом), образования ионизированной паровой фазы (от 20 до 100 % ионов), переносе ее с большой скоростью (энергия частиц  $E$  до 10 эВ) и конденсации на поверхности подложки.

К достоинствам метода осаждения тонких пленок дуговым разрядом в вакууме относятся: практически неограниченная электрическая мощность; высокий коэффициент ионизации испаряемых частиц  $K_i$ ; возможность получения пленок сплавов, оксидов, нитридов, карбидов и т. п., реактивным методом (типы D30\_\_R и D31\_\_R); отсутствие необходимости в дополнительном газе для ионизации; скорость осаждения  $v_0$  — максимально возможная (ограничивается допустимым потоком энергии на поверхность конденсации). Недостатками являются наличие в потоке осаждаемого вещества капельной фазы, нерегулируемая энергия частиц  $E$  и относительная

сложность конструкции дуговых источников. На мишенях из диэлектрических материалов дуговой разряд в вакууме не зажигается.

В основе методов ионного осаждения тонких пленок D4 лежит сочетание двух процессов: 1) генерации плазмы исходного вещества с помощью одного из типов электрического разряда или ВЧ-индуктора и 2) ускорения ионов или всей квазинейтральной плазмы с последующей конденсацией на поверхности подложки (детали). Исходное вещество получают с помощью одного из методов термического испарения D0 (термоионный метод D40); из газовой смеси, содержащей компоненты осаждаемой пленки (ионно-плазменный D41 и ионно-лучевой D42 методы); с помощью дугового разряда D3, который используется как первая ступень плазменного ускорителя (плазмотронный метод D43).

Основными достоинствами метода ионного нанесения тонких пленок являются регулируемая в широких пределах энергия осаждаемых частиц (оптимальной считается энергия  $E_{\text{опт}} = 100$  эВ) и высокая скорость осаждения  $v_0$ , а главными недостатками — сложность реализации и распыление конструкционных материалов, а следовательно, загрязнение плазмы и получаемой пленки.

Термоионным методом D40 можно наносить такие же пленки, как и соответствующим методом термического испарения (D00 — D04) только с лучшими характеристиками благодаря более высокой энергии осаждаемых частиц. Ионно-плазменным D41 и ионно-лучевым D42 методами можно наносить однокомпонентные и многокомпонентные тонкие пленки (металлические, полупроводниковые, сплавы, оксиды, нитриды и т. п.) из материалов, у которых имеется газообразная фаза (газообразная фаза отсутствует или имеются сложности с ее получением у благородных металлов Au, Ag и Pt). Плазмотронным методом D43 можно наносить практически любые пленки, так как газообразную плазму получают из любых материалов различными методами (дуговым разрядом, электронным ударом и т. д.).

Метод химического осаждения тонких пленок D5 осуществляется при напуске в рабочую камеру (реактор) смеси газов, содержащей компоненты получаемой пленки, и делится на осаждение атомов и молекул непосредственно из газовой фазы D50 газофазное осаждение (ГФО) или CVD-методы) и плазмохимическое осаждение электрически нейтральных атомов, молекул и радикалов D51. Главными достоинствами метода химического осаждения являются широкий диапазон скоростей осаждения  $v_0$  (благодаря широкому диапазону давлений рабочего газа, вплоть до атмосферного) и возможность получения заданной кристаллической структуры пленки, вплоть до монокристаллов (благодаря возможности нанесения пленки при высокой температуре — до 1500 К), а основным недостатком использование токсичных, экологически небезопасных газовых смесей.

Методами газофазного D50 и плазмохимического D51 осаждения можно наносить металлические и полупроводниковые однокомпонентные и многокомпонентные тонкие пленки, сплавы, оксиды, нитриды, карбиды и т. п.

материалы, у которых имеется газообразная фаза (практически любые твердые материалы за исключением благородных металлов Au, Ag и Pt).

Особенностью технологии тонких пленок является возможность управлять служебными характеристиками тонкопленочных покрытий с помощью изменения структуры и геометрических размеров пленки (в первую очередь толщины), а также ее состава. Получать пленки с заданным составом можно реактивным нанесением или путем использования мишеней сложного состава, а также с помощью одновременного осаждения различных материалов из нескольких источников.

Реактивным методом можно получить пленки оксидов, нитридов, карбидов и т. п. Условием стабильности процесса является выполнение неравенства  $p_{\text{реак}} < p_{\text{кр}}$ , где  $p_{\text{реак}}$  — парциальное давление реактивного газа,  $p_{\text{кр}}$  — критическое давление, при котором происходит изменение химического состава поверхности мишени, приводящее к заметному изменению режимов осаждения пленки (т. е. скорость испарения или распыления мишени должен быть больше, чем скорость ее окисления, нитридации и т. п.).

## Тесты к лекции 15

**1. Молекулярно-лучевой метод осаждения имеет в своей основе принцип генерации частиц:**

- а) термическим испарением;
- б) дуговым испарением;
- в) ионным распылением.

**2. Электроразрядный метод осаждения имеет в своей основе принцип генерации частиц:**

- а) воздействием взрывом;
- б) дуговым испарением;
- в) ионным распылением.

**3. Плазмотронный метод осаждения имеет в своей основе принцип генерации частиц:**

- а) ионным распылением;
- б) дуговым испарением;
- в) воздействием взрывом.