

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ СИЛЬНОТОЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

На правах рукописи

СОЛОВЬЕВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

УСТРОЙСТВА СО СКРЕЩЕННЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ И МАГНИТНЫМ ПОЛЯМИ
ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОДЛОЖКИ БОЛЬШОЙ
ПЛОЩАДИ

Вакуумная и плазменная электроника

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

К.ф.-м.н.

Сочугов Николай Семенович

Автор _____

Томск-2007

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Методы вакуумного ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий на подложки большой площади и проблемы повышения их эффективности....	14
1.1. Технологические устройства для нанесения тонкопленочных покрытий.....	14
1.1.1. Плазменно-ассистированное химическое газофазное осаждение (PACVD).14	
1.1.1.1. Нанесение покрытий методом PACVD.....	16
1.1.1.2. Конструкции низкоэнергетичных ионных источников.....	25
1.1.2. Физическое газофазное осаждение (PVD).....	38
1.1.2.1. Нанесение покрытий методом PVD.....	39
1.1.2.2. Пути повышения эффективности магнетронных распылительных систем	48
1.2. Свойства и методы нанесения твердых углеродных покрытий и ультратонких пленок серебра.....	75
1.2.1. Свойства твердых углеводородных покрытий, формируемых из углеводородной плазмы газового разряда низкого давления.....	77
1.2.2. Свойства твердых углеродных покрытий, полученных при распылении графита в вакууме.....	87
1.2.3. Ультратонкие пленки серебра, наносимые методами PVD.....	94
1.3. Вакуумные установки для ионно-плазменного нанесения покрытий.....	98
Выводы к главе 1.....	105
Глава 2. Экспериментальное оборудование.....	108
2.1. Экспериментальная установка для вакуумного ионно-плазменного нанесения тонких пленок.....	108
2.1.1. Магнетронная распылительная система с цилиндрическим вращающимся катодом.....	108
2.1.2. Источники питания магнетрона.....	112
2.1.3. Генераторы импульсов напряжения смещения подложки.....	114
2.1.4. Ионный источник с анодным слоем.....	116
2.1.5. Источник питания ионного источника.....	118

2.2. Измерительное и аналитическое оборудование. Методики исследования характеристик разработанных устройств, параметров образующейся плазмы, а также свойств получаемых покрытий.....	118
2.2.1. Измерительное и аналитическое оборудование.....	118
2.2.2. Методика измерения однородности эрозии цилиндрического катода магнетрона по его длине.....	120
2.2.3. Методика измерения однородности толщины наносимых покрытий по длине подложки.....	120
2.2.4. Методика измерения однородности ионного пучка и вольт-амперных характеристик ионного источника.....	122
2.2.5. Методика измерения параметров плазмы.....	122
2.2.6. Методика определения плотности ионного тока и отношения потока ионов к потоку атомов на подложку.....	125
2.2.7. Методика измерения механических свойств а-С и а-С:Н пленок с помощью наноиндентора.....	125
2.2.8. Методика исследования структуры а-С и а-С:Н пленок с помощью атомно-силового микроскопа.....	126
2.2.9. Методика определения доли алмазоподобной фазы в углеродных и углеводородных пленках с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	128
2.2.10. Определение удельного электрического сопротивления ультратонких пленок серебра методом Ван-дер-Пау.....	129
2.2.11. Исследование ультратонких пленок серебра методом спектральной эллипсометрии.....	129
2.2.12. Моделирование магнитного поля с помощью программы ELCUT... ..	130
 Глава 3. Повышение эффективности магнетронных распылительных систем с цилиндрическим вращающимся катодом.....	 132
3.1. Расширение зоны однородного нанесения покрытий протяженным цилиндрическим магнетроном.....	132
3.2. Устранение ускоренной эрозии концевых частей цилиндрического магнетрона с вращающимся катодом.....	135

3.3. Несбалансированная магнетронная распылительная система на базе магнетрона с цилиндрическим вращающимся катодом.....	141
3.4. Повышение длительности непрерывной работы магнетрона при реактивном распылении.....	151
Глава 4. Получение твердых аморфных углеродных покрытий и пленок серебра с помощью устройств со скрещенными электрическим и магнитным полями.....	156
4.1. Нанесение а-С:Н пленок с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов.....	156
4.2. Нанесение а-С пленок методом импульсного несбалансированного магнетронного распыления графита.....	163
4.3. Получение ультратонких пленок серебра методом магнетронного распыления.....	169
Глава 5. Установка для вакуумного ионно-плазменного нанесения твердых углеродных покрытий на подложки большой площади.....	191
Заключение.....	209
Список литературы.....	211
Приложение 1.....	227

ВВЕДЕНИЕ

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

В настоящее время наиболее перспективными методами нанесения покрытий являются вакуумные ионно-плазменные методы. Главным их достоинством является экологическая безопасность. Также известно, что в ионизованном или возбужденном состоянии атомы и молекулы легче взаимодействуют друг с другом, делая процесс нанесения покрытий более эффективным с разных точек зрения. По способу формирования ионно-плазменных потоков методы нанесения покрытий делятся на основных два класса – методы ассистированного плазмой химического газофазного осаждения (PACVD) и методы физического газофазного осаждения (PVD). К первому классу относятся технологии, в которых покрытие образуется в результате химических реакций протекающих в плазме, возбуждаемой тлеющим [1], дуговым [2], ВЧ [3] или СВЧ [4] разрядами. Ко второй группе технологий относятся методы, в которых покрытие на подложке осаждается из паровой фазы, получаемой за счет распыления или испарения поверхности мишени из наносимого материала. Основными из них являются вакуумное дуговое распыление [5], лазерная абляция [6], распыление ионным пучком [7], магнетронное распыление [8] и термическое испарение [9].

Проблемой существующих методов нанесения покрытий является либо высокая стоимость оборудования и небольшие скорости осаждения покрытий как в случае ВЧ или СВЧ разрядов, плохая однородность наносимых покрытий, как при использовании дугового распыления либо небольшие площади обрабатываемых поверхностей как при лазерной абляции, либо низкая адгезия, как при термическом испарении. Пожалуй, только магнетронное распыление в какой-то степени лишено этих недостатков и при этом обладает рядом достоинств:

- высокая скорость распыления при низких рабочих напряжениях (400-800 В) и при небольших давлениях рабочего газа (10^{-2} -10 Па),
- отсутствие перегрева подложки,
- малая степень загрязнения пленок,
- возможность получения равномерных по толщине пленок на большей площади подложек.

Известно, что этот метод, например, используется для нанесения низкоэмиссионных, однородных по толщине покрытий на подложки большой площади (до $3.2 \times 6 \text{ м}^2$) [10]. Магнетронные распылительные системы, получившие свое название от СВЧ приборов М-типа, позволяют получить очень протяженные, хотя в основном в одном направлении, потоки частично ионизованной плазмы. Хотя изобретение первого магнетрона было зарегистрировано еще в 1974 году [11], конструкции этих устройств, использующих скрещенные электрическое и магнитное поля, совершенствуются до сих пор. Существует ряд проблем, касающихся коэффициента использования мишени, однородности наносимых покрытий, плотности плазмы и т.д., которые остаются не решенными полностью. Решение большинства этих проблем представляется возможным путем оптимизации магнитной системы магнетронов, которая во многом определяет характеристики их работы.

Другими устройствами, в которых используются скрещенные электрическое и магнитное поля, являются ионные источники с замкнутым дрейфом электронов. Изначально они представляли собой плазменные ускорители, используемые в качестве двигателей для космических кораблей [12]. Однако со временем они нашли использование в технологии нанесения тонких пленок для очистки поверхности подложек, травления, ионного ассистирования. Имеется ряд публикаций, в которых это устройство используется непосредственно для нанесения покрытий [13]. Однако в настоящее время данная область не является всесторонне изученной, о чем говорит небольшое количество публикаций по данной теме и поэтому необходимо более подробно исследовать возможности ионных источников с замкнутым дрейфом электронов применительно для осаждения покрытий.

Можно смело утверждать, что актуальной задачей в области нанесения покрытий является совершенствование технологий и повышение эффективности имеющегося оборудования для нанесения пленок на подложки большой площади с высокой степенью однородности и достаточно высокой скоростью. Эту задачу может решить оборудование, позволяющее эффективно генерировать большие объемы плазмы с контролируемыми в

широком диапазоне характеристиками, как, например, устройства со скрещенными электрическим и магнитным полями.

Говоря о технологическом оборудовании для нанесения покрытий нельзя обойти стороной проблемы, связанные с самими покрытиями. Примером тонких пленок, обладающих уникальными свойствами и поэтому вызывающих непрекращающийся интерес со стороны исследователей, могут быть твердые аморфные углеродные покрытия и ультратонкие пленки серебра.

Аморфные углеродные пленки обладают высокой твердостью и износостойкостью, низким коэффициентом трения, диэлектрическими свойствами, химической инертностью, оптической прозрачностью, биологической совместимостью, гладкостью поверхности и способностью избирательно поглощать фотоны. Из-за наличия sp^3 -гибридизированного углерода в пленке некоторые ее физические характеристики (твердость, электрические свойства, плотность) близки к свойствам алмаза. Поэтому такие пленки в литературе часто называют алмазоподобными [14]. Твердые углеродные покрытия нашли применение в электронике, оптике, инструментальной промышленности, медицине, производстве пар трения и т.д. Тем не менее, для более эффективного использования этих пленок в промышленности необходимо снижать стоимость их производства за счет повышения производительности оборудования, используемого для их нанесения и более совершенных технологий их производства.

В настоящее время во многих областях науки и технологиях находят применение ультратонкие пленки серебра, входящие в состав многослойных пленочных структур. Большой интерес ученых и исследователей к пленкам толщиной до 20 нм вызван тем, что они обладают уникальными свойствами, нехарактерными для материалов в массивном состоянии. В качестве примера практического применения тонких пленок серебра можно привести низкоэмиссионные покрытия на архитектурных и автомобильных стеклах [15]. В этом и других приложениях необходимы пленки с заданными структурными, электрическими, оптическими и иными характеристиками, достижение которых требует глубокого понимания процессов их нуклеации и роста. Поэтому существует необходимость углубления понимания связей между параметрами ионно-плазменного воздействия и свойствами пленок в диапазоне их толщин от самой минимальной до той, при которой пленки становятся сплошными. Это является необходимым шагом на пути создания покрытий с новыми функциональными свойствами.

Исходя из вышесказанного, можно сформулировать главную цель работы – разработка эффективного технологического оборудования для технологий

промышленного нанесения перспективных тонкопленочных покрытий на подложки большой площади.

Для достижения этой цели в работе поставлены и решены следующие задачи:

1) Исследовать протяженную магнетронную распылительную систему с цилиндрическим вращающимся катодом с точки зрения однородности нанесения покрытий, коэффициента использования мишени, параметров создаваемой плазмы и стабильности работы в режимах с реактивными газами. На основе полученных данных предложить конструктивные изменения, позволяющие значительно улучшить работу магнетрона по указанным показателям, для того чтобы повысить производительность процесса нанесения покрытий.

2) Провести сравнение характеристик твердых аморфных углеродных пленок, наносимых методом импульсного сбалансированного и несбалансированного магнетронного распыления с использованием усовершенствованной конструкции цилиндрического магнетрона с вращающимся катодом.

3) Исследовать процесс нанесения аморфных углеводородных пленок на подложки большой площади с помощью ионного источника с анодным слоем. Найти оптимальные для этого режимы работы ионного источника.

4) Исследовать влияние модификации поверхности подложки и параметров ионно-плазменных потоков на механизм роста и свойства ультратонких пленок серебра, наносимых магнетронным распылением.

5) На основе разработанных устройств со скрещенными электрическим и магнитным полем и исследованных технологий нанесения тонкопленочных покрытий создать вакуумную технологическую установку для нанесения пленок на подложки большой площади.

Научная новизна работы:

1. Впервые применен комплексный подход для повышения эффективности протяженных магнетронных распылительных систем, позволяющий увеличить производительность процесса нанесения покрытий на подложки большой площади. Предложенные изменения касаются конструктивного исполнения магнитной системы магнетронов. Они позволяют расширить область однородного нанесения покрытий, повысить коэффициент использования мишени, увеличить плотность плазмы в области подложки. Также предложен оригинальный метод повышения стабильности работы магнетрона при реактивном нанесении покрытий.

2. Исследована возможность нанесения износостойких аморфных а-С:Н пленок с помощью протяженного ионного источника с анодным слоем на диэлектрические подложки большой площади. При этом были определены оптимальные режимы работы ионного источника с точки зрения предварительной очистки подложек и последующего осаждения покрытий. Полученные пленки при низких коэффициенте трения и скорости износа имели твердость 11 ГПа.

3. Показана возможность нанесения а-С пленок методом импульсного (длительность импульса 400 мкс, частота 1 кГц) магнетронного распыления графита, отличающегося тем, что использовалось несбалансированная конструкция магнетрона. Пленки с наилучшими характеристиками и твердостью 26 ГПа были получены при использовании низковольтного напряжения смещения подложки амплитудой -400 В, длительностью 10 мкс и частотой 20 кГц. Показано, что чередованием твердых и мягких углеродных нанослоев можно вырастить толстые пленки толщиной > 1 мкм.

4. Впервые экспериментально показано, что импульсное магнетронное распыление позволяет получать ультратонкие пленки серебра с большим коэффициентом отражения в ИК диапазоне, большей плотностью структуры и значительно меньшей шероховатостью поверхности, чем у пленок, получаемых на постоянном токе. Впервые показано, что предварительная ионная имплантация поверхности подложки ионами титана с дозой более $5 \cdot 10^{14}$ ион/см² дает возможность существенно снизить деградацию ультратонких пленок серебра, находящихся длительное время на открытом воздухе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модификация магнитной системы магнетронного распылительного устройства с цилиндрическим вращающимся катодом, заключающаяся в увеличении индукции магнитного поля на ее концевых участках длиной 10 см и включении дополнительного магнита в ее поворотную часть, влияющего на кривизну линий магнитного поля вблизи катода, позволяет расширить область нанесения покрытий с однородностью ± 1 % и устранить ускоренную эрозию на концах распыляемого катода.

2. Использование системы дополнительных постоянных магнитов, расположенных в пространстве между магнетронным распылительным устройством и подложкой, формирующих замкнутый контур несбалансированных силовых линий магнитного поля, позволяет увеличить размер области с повышенным ионным воздействием на поверхность наносимого покрытия с 5 до 15 см от магнетрона, внутри которой плотность ионного тока

на подложку и концентрация плазмы в 3-6 раз больше, чем в магнетроне с традиционной сбалансированной магнитной системой.

3. Для нанесения достаточно твердых (26 ГПа) и толстых (более 1 мкм) аморфных углеродных пленок на проводящие подложки необходимо использовать импульсное несбалансированное магнетронное распыление совместно с импульсным низковольтным напряжением смещения подложки амплитудой -400 В, длительностью 10 мкс и частотой 20 кГц. Адгезия покрытий может достигаться чередованием твердых и мягких слоев толщиной 30-40 нм, формируемых посредством отключения через равные промежутки времени генератора импульсов напряжения смещения подложки.

4. Предварительная модификация поверхности подложки посредством высокоэнергетичной ионной имплантации ионами металлов с дозой $5 \cdot 10^{14}$ ион/см² и использование магнетронного распыления на импульсном токе позволяют воздействовать на начальные стадии роста и управлять свойствами пленок серебра, наносимых на стеклянные подложки, снизить толщину образования сплошной пленки с 8-10 нм до 4 нм, уменьшить шероховатость ее поверхности с 4 нм до 0.5 нм, а также снизить на порядок количество дефектов в пленках, которые подвергались в течение года воздействию влаги, содержащейся в атмосферном воздухе.

Научно-практическая значимость работы:

1. Предложены и реализованы способы повышения эффективности нанесения покрытий на подложки большой площади протяженными цилиндрическими магнетронами с вращающимся катодом. Данные способы достаточно просты для реализации и могут также использоваться в магнетронах с плоскими прямоугольными катодами, которые тоже часто используются в промышленности. Полученные результаты представляют наибольший интерес для предприятий, которые занимаются нанесением всевозможных покрытий на подложки большой площади методом магнетронного распыления.

На практике результаты работы были использованы в ООО «ЭНЕС», что подтверждается соответствующим актом. Данное предприятие занимается нанесением покрытий различного назначения, в том числе низкоэмиссионных с серебряным функциональным слоем, на стеклянные подложки размером 1.6×2.5 м². Для нанесения покрытий используется вакуумная напылительная установка ВНУК [16], оснащенная

четырьмя цилиндрическими магнетронными распылительными системами длиной около 2-х метров.

2. Создано оборудование и в лабораторном масштабе реализована технология нанесения аморфных углеводородных покрытий прямым осаждением из ионного пучка, создаваемого ионным источником с анодным слоем. Конструкция ионного источника позволяет масштабировать данную технологию на подложки большой площади.

3. Создано оборудование и в лабораторном масштабе реализована технология нанесения аморфных углеродных покрытий методом импульсного несбалансированного магнетронного распыления, совмещенного с подачей импульсного потенциала смещения на обрабатываемую подложку. Конструкция несбалансированного магнетрона позволяет масштабировать данную технологию на подложки большой площади.

4. Проведены исследования, результаты которых позволили существенно повысить качество ультратонких пленок серебра, наносимых магнетронным распылением преимущественно для использования в многослойных низкоэмиссионных покрытиях. Предложенные методы позволяют воздействовать на начальные стадии роста пленок серебра для того, чтобы управлять их свойствами.

5. Создана вакуумная технологическая установка для нанесения твердых углеродных и углеводородных покрытий на подложки большой площади в промышленных масштабах. Установка оснащена автоматизированной системой вакуумной откачки, усовершенствованными конструкциями магнетронных распылительных систем и ионных источников с анодным слоем, современными источниками питания с дугогашением.

Апробация результатов исследования:

Материалы работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях:

1. 11-й международный конгресс по физике плазмы, Сидней, Австралия, 2002 г.
2. 6-я международная конференция по модификации материалов пучками заряженных частиц, Томск, 2002 г.
3. XXX Звенигородская конференция по физике плазмы и УТС, Звенигород, 2003 г.
4. 7-й Корейско-Российский симпозиум по науке и технологии, Ульсан, Корея, 2003 г.

5. 7-я международная конференция по модификации материалов пучками заряженных частиц, Томск, 2004 г.

6. 8-я международная конференция по модификации материалов пучками заряженных частиц, Томск, 2006 г.

Структура и краткое содержание работы:

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. В работе 227 страниц, включая 111 рисунков, 25 таблиц, 1 приложение и список литературы (210 наименований).

Во введении приводятся положения, говорящие о научной и прикладной значимости работы, актуальности темы проведенного исследования. Также формулируется главная цель исследования, и выделяются целевые задачи, которые надо решить для ее достижения. Кратко описываются научная новизна, практическая значимость и апробация результатов исследования. Завершается введение положениями, выносимыми на защиту и кратким содержанием работы.

В первой главе приводится обзор литературы по темам, связанным с проблемами, решаемыми в данной работе. Анализируются основные существующие на сегодняшний день методы вакуумно-плазменного нанесения покрытий, преимущества и недостатки этих способов с точки зрения производительности. На основе этого анализа делается вывод о перспективности использования такого метода нанесения покрытий как осаждение из плазмы, генерируемой с помощью ионного источника, и метода магнетронного распыления. Далее рассматриваются конструкции наиболее перспективных технологических источников, применяемых в указанных методах. В итоге делается заключение, что наиболее привлекательными для нанесения покрытий на подложки большой площади являются устройства со скрещенными электрическим и магнитным полями (УСЭМП), к которым относятся цилиндрические магнетронные распылительные системы с вращающимся катодом и ионные источники с анодным слоем. Затем приводится обзор литературных источников, посвященных свойствам твердых аморфных углеродных покрытий и ультратонких пленок серебра, наносимых различными методами и с использованием УСЭМП, в частности. В завершении рассматриваются основные типы вакуумных технологических установок для ионно-плазменного нанесения покрытий.

Довольно большой объем литературного обзора связан с необходимостью освещения проблем в нескольких неразрывно связанных областях, касающихся нанесения покрытий. В качестве итога Главы 1 выделяются основные направления исследований и конкретизируются поставленные задачи.

Во второй главе описано экспериментальное, измерительное и аналитическое оборудование, а также методики экспериментов. Представлена схема экспериментальной установки для нанесения покрытий, конструкции разработанного цилиндрического магнетрона с вращающимся катодом и ионного источника с анодным слоем. Приведены основные характеристики и электрические схемы источников питания, используемых в данной работе. Кратко описаны методики исследования характеристик разработанных устройств, параметров образующейся плазмы, а также свойств получаемых покрытий.

В третьей главе представлены результаты экспериментов, задачей которых было повысить эффективность работы цилиндрической магнетронной распылительной системы с вращающимся катодом с точки зрения расширения зоны однородного нанесения покрытий, устранения ускоренной эрозии концевых частей катода, повышения плотности плазмы в области подложки и повышения стабильности работы магнетрона в атмосфере реактивных газов. Решение этих задач достигалось главным образом за счет модификации магнитной системы магнетрона на постоянных магнитах.

В главе 4 представлены результаты по усовершенствованию технологий нанесения твердых аморфных углеродных пленок и ультратонких пленок серебра на подложки большой площади с помощью устройств со скрещенными электрическим и магнитным полями. Найдены оптимальные режимы работы ионного источника с анодным слоем для предварительной очистки подложек и нанесения на них аморфных углеводородных пленок из атмосферы метана. Показаны преимущества использования несбалансированного импульсного магнетронного распыления графита применительно к осаждению аморфных углеродных пленок. Исследованы свойства ультратонких пленок серебра и начальные стадии их роста при различных режимах их нанесения методом магнетронного распыления.

В главе 5 описывается разработанная вакуумная напылительная установка периодического действия для нанесения покрытий на подложки большой площади. Рассматриваются конструкции вакуумной камеры, системы вакуумной откачки и охлаждения, технологические источники и источники электропитания, стойка управления.

В Заключение подведены итоги и сформулированы основные выводы.

Глава 1. МЕТОДЫ ВАКУУМНОГО ИОННО – ПЛАЗМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОДЛОЖКИ БОЛЬШОЙ ПЛОЩАДИ И ПРОБЛЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Процессы нанесения тонкопленочных покрытий являются одними из самых широко применяемых современных методов модификации поверхности твердых тел. Среди множества различных методов нанесения покрытий особое место занимают вакуумные ионно-плазменные методы. Их популярность обусловлена следующими факторами:

- возможность достижения высокой чистоты покрытий и однородности их толщины,
- возможность формирования покрытий различного стехиометрического состава,
- возможность нанесения высокоадгезионных покрытий,
- возможность проведения процесса нанесения при низкой температуре подложки,
- возможность высокоскоростного нанесения покрытий,
- возможность точного регулирования технологических процессов и их полной автоматизации,
- безопасность для окружающей среды и экономическая выгода.

Задача данной главы проанализировать следующие направления науки о тонких пленках:

- наиболее высокопроизводительные методы нанесения покрытий с акцентом на характеристики используемых в них технологических устройств;
- возможные способы повышения эффективности наиболее интересных технологических устройств, предназначенных для создания ионно-плазменных потоков;
- проблемы, связанные с осаждением таких покрытий как твердые аморфные углеродные пленки с акцентом на свойства последних;
- механизмы управления свойствами ультратонких пленок серебра на начальных стадиях их роста;
- конструкции вакуумных установок, используемых для осаждения покрытий в промышленном масштабе.

1.2. Технологические устройства для нанесения тонкопленочных покрытий.

Поскольку методы вакуумного ионно–плазменного нанесения покрытий по способу формирования потоков осаждаемых частиц делятся на CVD и PVD методы, рассмотрим их отдельно.

1.2.1. Плазменно-ассистированное химическое газофазное осаждение (PACVD).

Химическое газофазное осаждение является процессом, в котором устойчивые твердые продукты реакции зарождаются и растут на подложке в среде с протекающими в ней химическими реакциями (диссоциация, восстановление и др.) [9]. В этом процессе используются различные источники энергии, такие, например, как плазма, ультрафиолетовое излучение и т.д. Процесс CVD, активируемого плазмой (PACVD), разработан относительно недавно (1974-1978 гг.) главным образом для получения тонких пленок, предназначенных для исследования в микроэлектронике, оптике и солнечной энергетике [17,18,19,20].

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

Другим преимуществом процесса PACVD является то, что часто достигаются более высокие скорости осаждения, чем в процессе обычного (термического) CVD. И это предоставляет большие возможности в выборе различных технологических параметров, хотя контролировать их оказывается сложнее. В [21] проведено сравнение процесса CVD, активируемого плазмой, с обычными процессами PVD и CVD для износостойких и коррозионно-стойких покрытий. Их взаимодополняющие характеристики эффективно объединяются в процессе PACVD.

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

В процессе PACVD могут быть выделены четыре стадии [21]: 1) получение плазмы, 2) химическая диссоциация и разложение в результате столкновений с электронами, 3) транспортная реакция, 4) формирование покрытия на подложке.

Метод PACVD отличается от распыления тем, что используемые газы состоят из полиатомных молекул обычно с низкими потенциалами ионизации в отличие от, например, аргона при распылении. Применяются также более высокие давления (10-100

Па), что обеспечивает бóльшую частоту столкновений и меньшую длину свободного пробега.

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

1.2.1.1. Нанесение покрытий методом PACVD.

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

В работе [22] для нанесения толстых пленок алмаза использовалась углеводородная плазма тлеющего разряда с импульсным током. Установка для нанесения покрытий с диодной системой электродов схематически изображена на рис. 1.1. В качестве катода использовалась круглая молибденовая пластина диаметром 13 см и толщиной 1.5 см, нагреваемая до 1000°C. Вольфрамовая подложка диаметром 10 см располагалась на медном водоохлаждаемом аноде. Катод соединялся с источником питания, генерирующим импульсы с длительностью 1500 мкс и временем между импульсами 15 мкс. Использование импульсного тока позволило решить проблему дугообразования. Напряжение и ток изменялись в пределах от 850 до 950 В и от 35 до 50 А, соответственно. Источником газа являлась смесь метана с водородом, напускаемая со скоростью 200 мл/мин. Рабочие давления лежали в пределах от 100 до 200 Торр. Эксперименты показали, что при содержании метана в водороде 6%, рабочем давлении 150 Торр и подводимой мощности 40 кВт скорость нанесения пленки алмаза составляет 11 мкм/ч. По утверждению авторов данный метод позволяет увеличить площадь подложки, скорость нанесения и качество пленки, посредством увеличения размера катода и подводимой мощности.

К одной из разновидностей тлеющего разряда относится разряд с полым катодом. Его достоинством является увеличение плотности плазмы в 100-1000 раз за счет перекрытия зон отрицательного свечения противоположных частей катода. Наиболее простыми формами полого катода являются цилиндрическая трубка или две прямоугольные параллельные пластины. Последняя конструкция наиболее проста для масштабирования и применялась в работе [23].

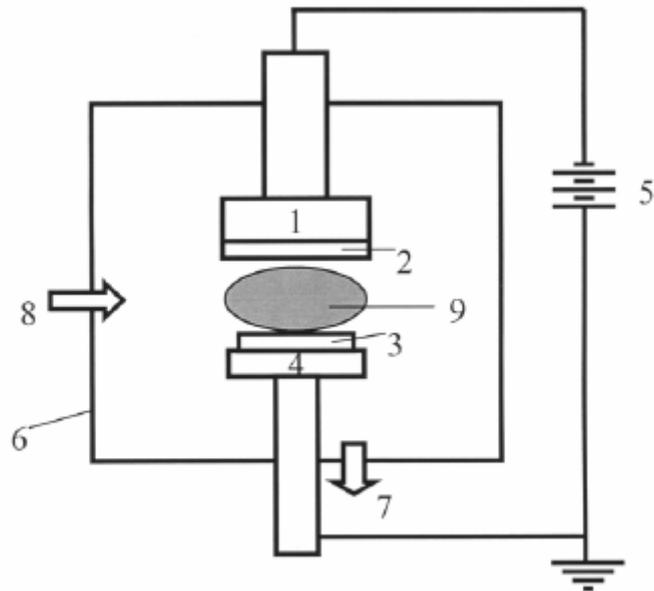


Рис. 1.1. Экспериментальная установка для нанесения пленок алмаза методом PACVD на постоянном токе [22].

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

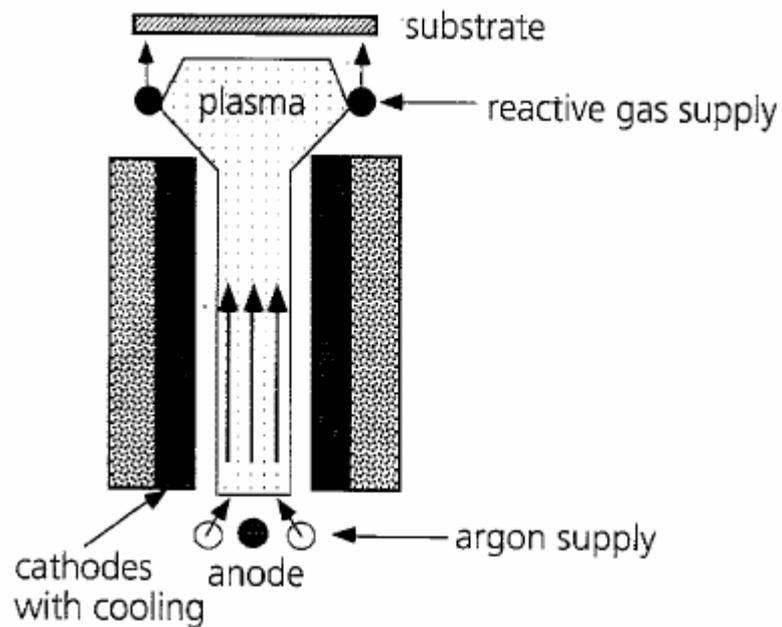


Рис. 1.2. Источник плазмы с полым катодом [23].

Схема используемого источника плазмы показана на рис. 1.2. Для того чтобы отделить реактивный газ от катода, использовался постоянный поток инертного газа через полый катод. Реактивный газ активировался энергетичными электронами из плазмы. Оптимальное рабочее давление данного источника плазмы равнялось 100 Па.

Первые эксперименты были проведены с источником плазмы, имеющим высоту 6 см и ширину 4 см (длина катода всегда равнялась 10 см). Затем, высота и ширина катода были уменьшены в 4 раза для того чтобы увеличить плотность плазмы и уменьшить количество распыленного материала катода на подложке. Расход аргона и мощность также были уменьшены в 4 раза. По сравнению с первым источником скорость нанесения и однородность пленки не изменились. Это объясняется тем, что произошло увеличение в 4 раза плотности плазмы в полном катоде. Большинство экспериментов по нанесению гидrogenизированных углеродных (а-С:Н) пленок было проведено со второй конструкцией плазменного источника. В качестве газа-реагента использовался этан. Параметры процесса нанесения пленок представлены в таблице 1.1. Было обнаружено, что скорость нанесения пленки повышается с увеличением мощности разряда и расхода этана.

Таблица 1.1. Параметры нанесения а-С:Н пленок с помощью тлеющего разряда с полым катодом.

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

Реализовать нанесение покрытий на подложки большой площади можно за счет увеличения длины линейного полого катода в комбинации со сканированием подложки. Однако, для повышения производительности или нанесения покрытий на стационарные подложки желательно двухмерное увеличение площади нанесения покрытий. Поскольку ширина полого катода коррелирует с длиной свободного пробега электронов и ионов, то она ограничена диапазоном нескольких сантиметров. Решением этой проблемы авторы считают создание мультикатодного плазменного источника. Разработанный источник,

состоящий из пяти параллельно расположенных плоских полых катодов имеет поперечное сечение размером $10 \text{ см} \times 10 \text{ см}$ и позволяет получать достаточно однородное покрытие на площади 160 см^2 . Хотя следует отметить, что в разряде с полым катодом невозможно достичь очень высоких степеней однородности.

Основой высокочастотной генерации разряда с полым катодом является частотно-модулированное постоянное напряжение V_S (самосмещение) в слое пространственного разряда у ВЧ электрода. ВЧ плазма играет роль виртуального анода, а слой пространственного заряда похож на область катодного падения в разряде с постоянным током. В системе с ВЧ полым катодом подложки окружены слоем пространственного заряда, который вызывает ионную бомбардировку пленки в ходе её нанесения [24]. Типичным примером использования метода PACVD с ВЧ полым катодом является нанесение пленок нитрида кремния [25]. В экспериментах использовался трубчатый полый катод диаметром 3 мм. При расходе газа, пропускаемом через полый катод, 500 мл/мин и мощности 100 Вт скорость нанесения покрытия достигала 1000 мкм/ч. Толщина пленки, нанесенной на плоскую подложку, имела аксиально-симметричное распределение с максимумом, расположенным на оси катода. На рис. 1.3. показано распределение толщины Si-N покрытий, нанесенных при разных давлениях газа в реакторе. При большем давлении газа поток плазмы сжимается, и распределение толщины пленки имеет крутой максимум. Очевидно, что трубчатый полый катод не может быть подходящим инструментом для нанесения однородных покрытий на большие подложки.

В данное время высокочастотный тлеющий разряд широко используется в промышленности, но до сих пор существует проблема нанесения покрытий на подложки большой площади с высокой однородностью толщины покрытий. Большинство исследований сфокусировано на ВЧ разряде емкостного типа с диодной и коаксиальной конфигурацией электродов и рабочей частотой 13.56 МГц [26,27,28,29]. В статье [30] исследовалась возможность нанесения a-Si:H и a-C:H пленок на подложки большой площади. На рис. 1.4 схематически представлена коаксиальная экспериментальная установка. Эксперименты показали, что скорость нанесения покрытий, в данной системе, увеличивается с увеличением мощности, давления в камере и частоты. В исследуемом диапазоне частот (3-30 МГц) скорость нанесения a-Si:H пленок составила 5-30 мкм/ч.

Переход от малых площадей нанесения пленок к бóльшим требует соблюдения нескольких условий [30]. Первым условием перехода является постоянство давления

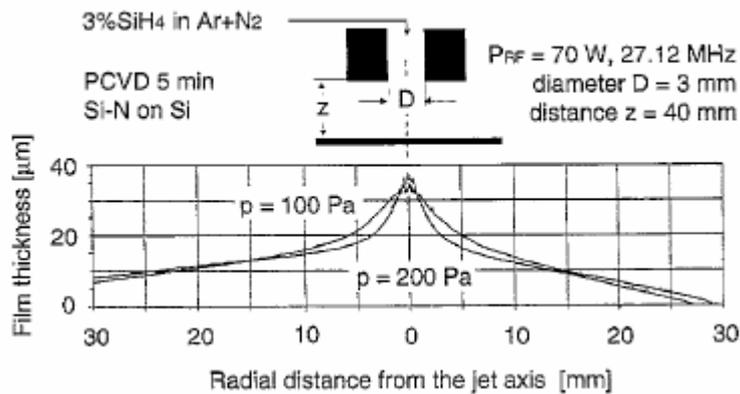


Рис. 1.3. Радиальные профили толщины Si-N пленки при разных давлениях рабочего газа [25].

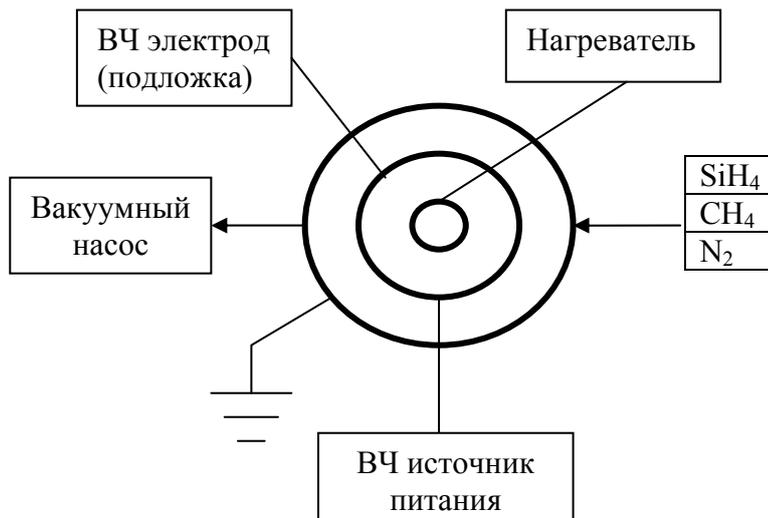


Рис. 1.4. Схематическое изображение коаксиального ВЧ реактора [30].

и расстояния между электродами (закон Пашена). Во-вторых, постоянное значение плотности ВЧ мощности ($\pm 2.5 \%$) является главным условием для равномерной скорости нанесения пленок ($\pm 5 \%$). Однородное поглощение ВЧ мощности лежит в основе однородности нанесенных покрытий. В-третьих, большие объемы, при неизменном давлении, требуют более высокой скорости расхода газа. В-четвертых, магнитное поле для стабилизации разряда должно использоваться как в малых, так и в больших реакторах. Т.о. постоянными параметрами при масштабировании являются: плотность мощности,

давление, расстояние между электродами, частота и магнитное поле. Такие параметры как мощность и расход газа должны масштабироваться с коэффициентом, определяемым из отношения площадей реакторов.

Результатом работы была реализация перехода от малых площадей нанесения пленок (100-1000 см²) к бóльшим (2500 см² для диодной и 5000 см² для коаксиальной системы электродов). Равномерное рассеяние ВЧ мощности дало однородность толщины нанесенной пленки около 5%.

В работе [31] для нанесения тонких пленок использовалась линейно протяженная плазма, возбуждаемая СВЧ излучением. Экспериментальная установка схематически представлена на рис. 1.5. Источник плазмы был установлен в цилиндрической вакуумной камере 1 диаметром 800 мм. Система вакуумной откачки 2 позволяла работать в диапазоне давлений от 5 до 500 Па. Газ в вакуумную камеру подавался через распределительную систему 5, обеспечивающую его равномерное распространение по объему камеры. Два коаксиальных параллельных волновода располагались на расстоянии 90 мм друг от друга. Они представляют собой кварцевые трубки 7 с расположенными внутри них медными стержнями 8. СВЧ излучение генерировалось двумя магнетронами 9 с частотой 2.45 ГГц и мощностью 1.2 кВт, связанными друг с другом через коаксиальную линию 10. Микроволны распространялись в основном вдоль медного стержня и кварцевой трубки, заполненной воздухом при атмосферном давлении. При увеличении СВЧ мощности, плазма, возникающая на концах кварцевой трубки, постепенно распространялась к её центру, до тех пор, пока вся поверхность трубки не покрывалась плазмой. Рекомбинация частиц на поверхности кварцевой трубки приводила к её нагреву, поэтому применялось охлаждение трубки потоком воздуха, пропускаемым внутри нее.

Пригодность данного источника плазмы для технологических применений демонстрировалась нанесением кварцеподобных пленок из смеси гексаметилдисилоксана с кислородом. В данном случае однородность толщины наносимых пленок достигается, главным образом, за счет использования распределенного газонапуска.

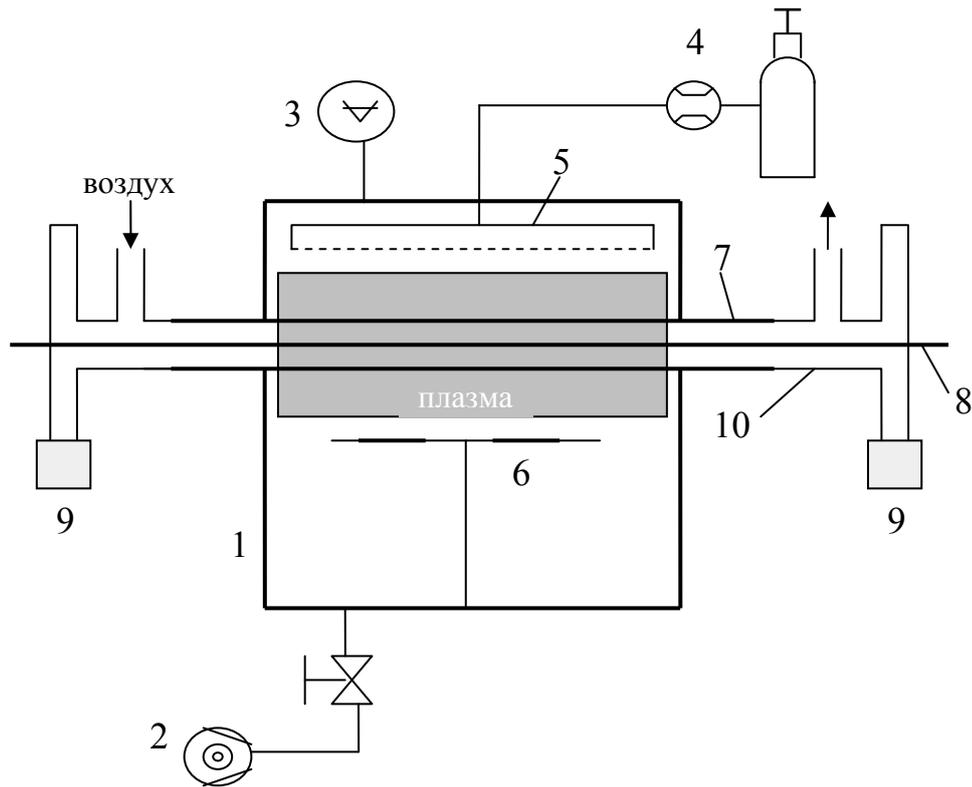


Рис. 1.5. Схематическое изображение источника СВЧ плазмы [31].

1- вакуумная камера, 2- система откачки, 3- вакуумметр, 4- расходомер, 5- распределитель газа, 6- подложки, 7- кварцевая трубка, 8- медный стержень, 9- магнетрон, 10- коаксиальный волновод.

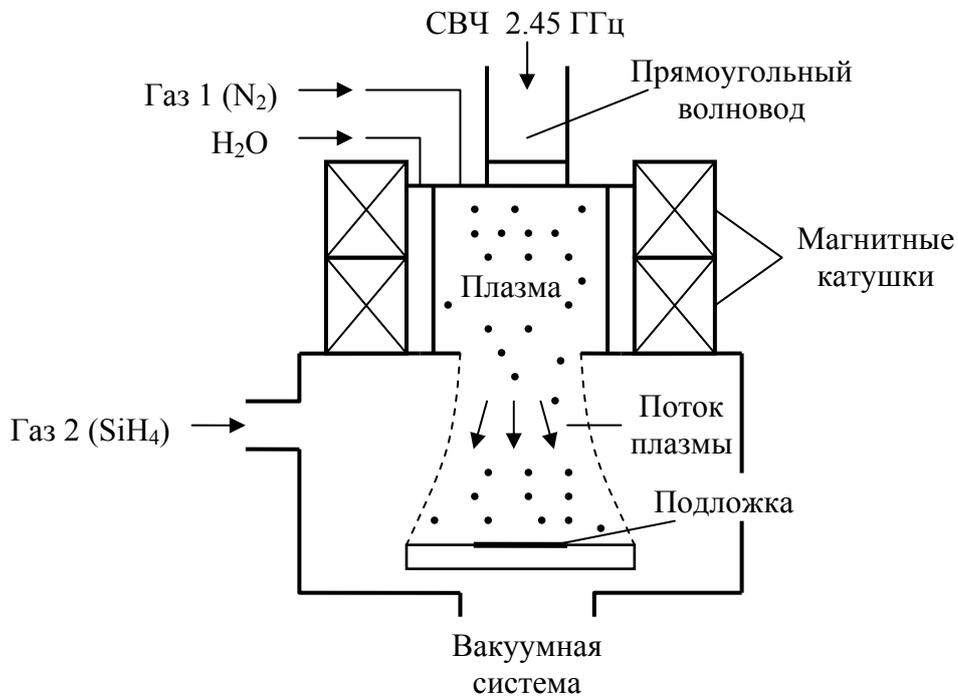


Рис. 1.6. Схема оборудования для генерации ЭЦР плазмы [32].

Однородность скорости осаждения пленок составила менее 10 % на участке длиной 400 мм. При этом процесс происходил с довольно высокой концентрацией электронов в плазме, которая равнялась $9.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

СВЧ-ЭЦР плазма генерируется при более низких давлениях (10^{-5} - 10^{-3} Торр) чем плазма ВЧ разряда (10^{-2} - 1 Торр). Так как плотность плазмы в обоих случаях примерно одинакова (10^{10} см^{-3}), то степень ионизации СВЧ-ЭЦР плазмы на три порядка превосходит степень ионизации ВЧ плазмы и составляет 10^{-3} - 10^{-1} . На рис. 1.6. представлено схематическое изображение установки для генерации ЭЦР плазмы [32]. СВЧ мощность вводится в вакуумную камеру через прямоугольный волновод и кварцевое окно. Камера, в которой происходит возбуждение ЭЦР плазмы, имеет диаметр 20 см и длину 20 см. Вокруг нее расположены магнитные катушки, позволяющие установить необходимую величину магнитного поля (875 Гс), для того чтобы циклотронная частота электронов совпала с микроволновой частотой. В данной системе, ионы в форме плазменного потока вытягиваются (через окно диаметром 10 см) вдоль расходящегося магнитного поля в сторону подложки и формируют на ней область нанесения пленки диаметром 20 см. При этом достигается высокая плотность ионного тока на подложку (3-5 мА/см²).

Были проведены эксперименты по нанесению нитрида кремния без нагрева подложки. В вакуумную камеру напускался азот и силан со скоростью 20 мл/мин и 30 мл/мин, соответственно. Эксперименты показали, что скорость нанесения SiN₄ растет от 10 до 70 нм/мин с увеличением СВЧ мощности от 100 до 300 Вт. Однородность толщины нанесенной пленки лежала в пределах 5 % на площади диаметром 10 см. Поэтому данный метод, безусловно, не сможет конкурировать по площади обрабатываемой поверхности с методами, использующими ВЧ или СВЧ разряд.

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

В статье [13] говорится о нанесении алмазоподобных пленок с помощью протяженного ионного источника с замкнутым дрейфом электронов, конструкция которого схематически представлена на рис. 1.7. Работа ионного источника включает в себя подачу газа в зазор между катодом и анодом и положительного потенциала на анод. Радиальное магнитное поле заставляет электроны совершать замкнутое дрейфовое

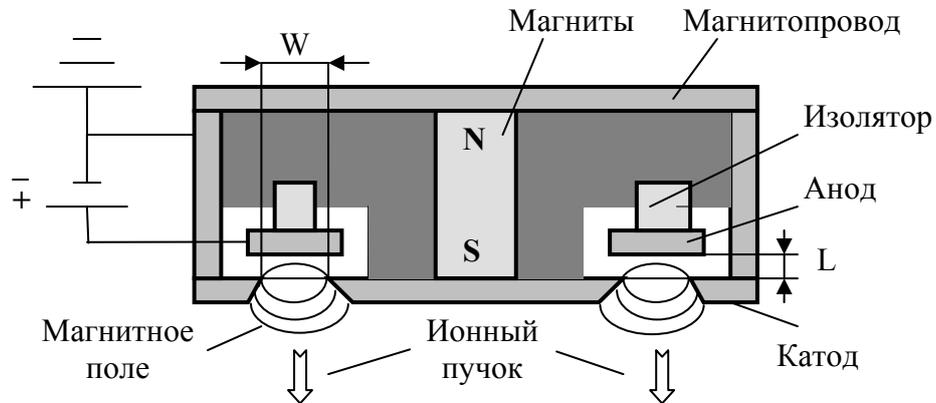


Рис. 1.7. Сечение ионного источника с замкнутым дрейфом электронов и анодным слоем (L – расстояние между катодом и анодом, W – ширина ускоряющего канала).

движение в ускоряющем канале, ширина которого обозначена буквой W на рис. 1.7, многократно ионизуя рабочий газ и создавая плазму. Ионы ускоряются электрическим полем в зазоре, образованном внутренней и внешней частями катода. В плазме происходит разложение углеводородного газа на ионы и активные частицы, которые затем осаждаются на подложке и формируют покрытие. В таблице 1.2. представлен диапазон рабочих параметров ионного источника.

Таблица 1.2. Рабочие параметры ионного источника с замкнутым дрейфом электронов для нанесения алмазоподобных покрытий.

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

Отличительной чертой данного ионного источника является высокая степень однородности наносимых покрытий. Показано, что ионный источник длиной 150 см имеет область нанесения покрытий с однородностью $\pm 2\%$ равную 122 см. При этом, в работе

[33] говорится, что ионные источники данного типа позволяют достигать скорости нанесения алмазоподобных покрытий от 3.6 мкм/ч.

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

1.2.1.2. Конструкции низкоэнергетических ионных источников.

Ионный источник с полым катодом.

Ионные источники с полым катодом впервые были использованы Хейтманом [34] и Эбертом [35]. Их конструкции представлены на рис. 1.8. Источник Хейтмана состоит из двух цилиндрических полых катодов, заключенных в стеклянную оболочку. Ионный пучок выходит через выпускной канал диаметром 0.75 мм, расположенный сверху

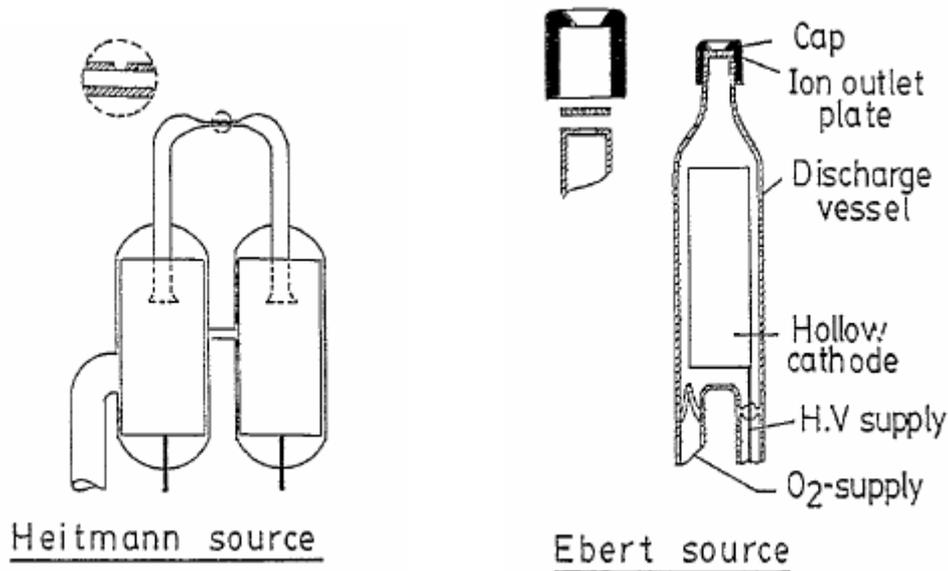


Рис. 1.8. Конструкции ионных источников с полым катодом Хейтмана и Эберта [36].

источника. Разрядное напряжение (переменное) и разрядный ток равны 1.4 кВ и 500 мА, соответственно. Верхний предел тока ограничен нагревом стеклянной оболочки. В ионном источнике, разработанном Эбертом, имеется только одна камера, а выходное отверстие закрыто графитовым колпачком с отверстием в центре. Такой источник может работать как с постоянным, так и с переменным напряжением. Реактивный газ внутри

ионного источника находится под давлением 200 Па, в то время как давление в вакуумной камере равно 0.02 Па. При разрядном токе 400 мА плотность ионного тока равна 100 А/см², а максимальная энергия ионов составляет 150 эВ. Данный ионный источник не имеет электростатических сеток и, поэтому, обладает большой долговечностью. Недостатком такой системы является невозможность независимого контроля плотности ионного тока и энергии ионов.

Ионный источник Кауфмана.

Многоапертурный ионный источник Кауфмана, названный в честь изобретателя, широко используется в настоящее время [36]. Он относится к классу ионных источников, использующих электростатические сетки для экстракции и ускорения ионов. В этом источнике газ вводится в камеру, которая содержит накальный катод, эмитирующий электроны. Постоянные магниты используются для создания магнитного поля, поперечного движению электронов, повышающего эффективность ионизации газа. Имеются две сетки, экранирующая и ускоряющая, для экстракции ионов. Электроны, эмитируемые катодом, ионизируют молекулы газа в пространстве между катодом и окружающим его цилиндрическим анодом. Часть образовавшихся ионов осаждается на стенках камеры, а другая часть проходит через отверстия в экранирующей сетке и ускоряется отрицательным потенциалом, приложенным к ускоряющей сетке. Сформированный ионный пучок может нейтрализоваться специальным катодом-нейтрализатором, эмитирующим электроны. Схематическое изображение ионного источника Кауфмана показано на рис. 1.9. Данный ионный источник позволяет получать моноэнергетичные пучки ионов с током 0.2-1 А и энергией ионов 50-1500 эВ. Главным его достоинством является возможность независимо контролировать энергию и плотность тока ионов, а к недостатку следует отнести наличие накального катода, срок жизни которого резко снижается в атмосфере реактивных газов.

Последняя проблема может решаться при использовании в качестве источника плазмы ВЧ разряд емкостного или индуктивного типа [37].

Торцевой-Холловский ионный источник.

Ионный источник типа Торцевого-Холловского впервые был представлен А.И. Морозовым в 1978 году [38]. Подробно его конструкция, изображенная на рис. 1.10, описана в литературе [39]. Газ вводится в ионный источник через отверстия 1.

Электроны, эмитированные катодом 12, следуют вдоль линий магнитного поля 7 в сторону анода 4, ионизуя атомы рабочего газа. Поскольку плотность нейтралов быстро спадает в направлении от анода к катоду, то большинство ионизирующих столкновений происходит в окрестности анода. Образовавшиеся ионы ускоряются в сторону катода и оси симметрии источника за счет градиента потенциала. Положительный объемный заряд ионов нейтрализуется частью электронов, покинувших катод.

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

Микроволновый ионный источник.

В микроволновом ионном источнике для генерации плазмы вместо накального катода используется микроволновый генератор (2.45 ГГц). Как показано на рис. 1.11 сильное аксиальное магнитное поле (875 Гс) в микроволновом резонаторе вызывает явление электронно-циклотронного резонанса, усиливающего эффективность ионизации. Сетки на выходе из камеры служат для экстракции ионов. Данный тип ионного источника не имеет проблем со временем жизни накального катода в реактивной атмосфере, как источник Кауфмана, и позволяет извлекать ионы очень низкой энергии [40,41]. Однако применение такого источника ионов ограничено сложностью и дороговизной используемого оборудования.

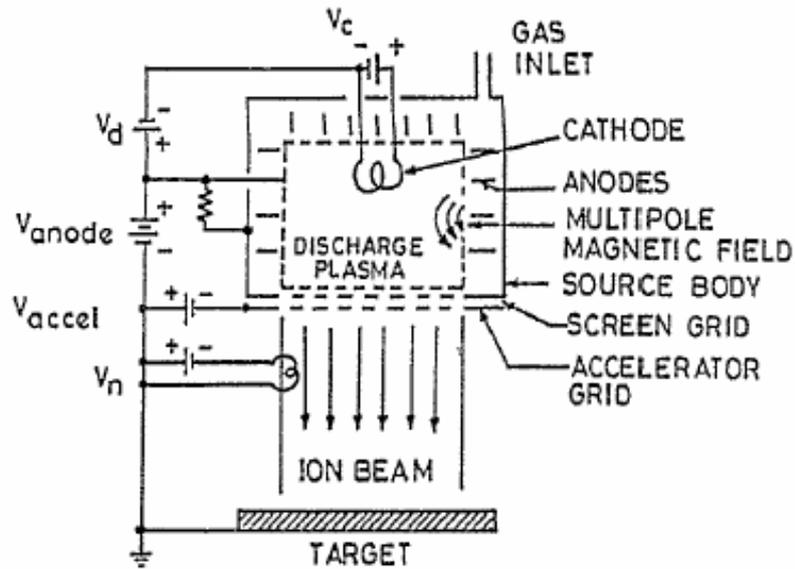


Рис. 1.9. Схематическое изображение многоапертурного ионного источника Кауфмана [36].

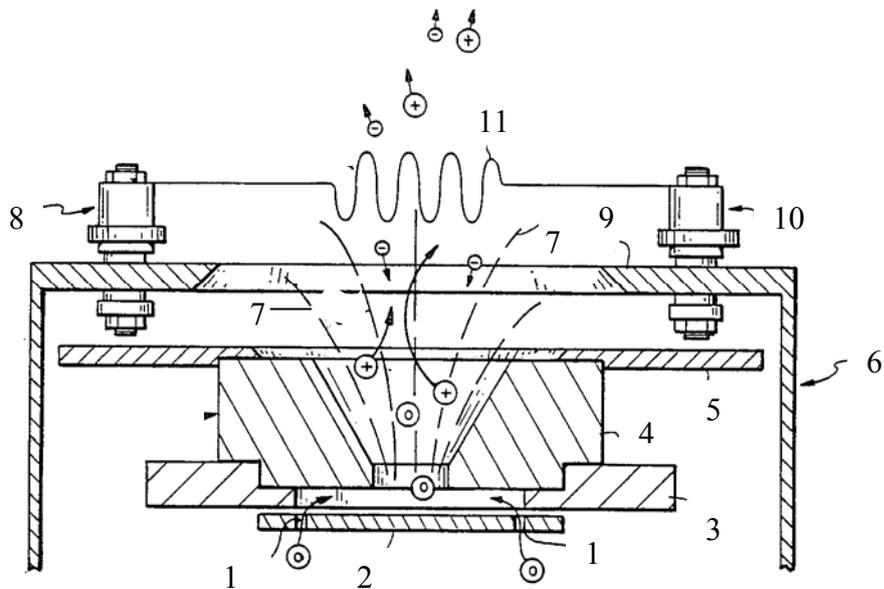


Рис. 1.10. Конструкция Торцевого-Холловского ионного источника [39].

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

Ионный источник с плазменным катодом.

Конструкция ионного источника с плазменным катодом [42] представлена на рис. 1.12. Плазменный катод состоит из электронного эмиттера, изготовленного из LaB_6 , заземленного электрода, электронного экстрактора и цилиндрического постоянного магнита. Постоянный магнит используется для создания аксиального магнитного поля, которое имеет максимум 1.1 кГс у заземленного электрода. Давление в камере плазменного катода (1.8 Торр) намного больше, чем в рабочей камере ($7.5 \cdot 10^{-4}$ Торр). Газ подается в ионный источник через трубчатый электронный эмиттер. Плазменный катод работает в режиме дугового разряда постоянного тока с отрицательным напряжением от 30 до 40 В, приложенном к электронному эмиттеру и заземленному электроду. Плазма создается в камере плазменного катода и перемещается в рабочую камеру за счет разницы давлений в этих камерах. Рабочая камера имеет цилиндрический анод диаметром 200 мм и длиной 150 мм, электрод, находящийся под плавающим потенциалом, и многоапертурные сетки для экстракции ионов. Положительное напряжение в диапазоне от 30 до 120 В подается на анод и в рабочей камере загорается тлеющий разряд. Плавающий электрод располагается напротив плазменного катода. Электронный пучок из плазменного катода достигает этого электрода и вызывает накопление отрицательного заряда на его поверхности. Затем электронный пучок замедляется и растекается радиально во все стороны. В результате, плазменный катод распространяется по рабочей камере, создавая тлеющий разряд с неплохой однородностью. Эксперименты показали, что при расходе Ar 20 мл/мин увеличение разрядного тока до 3 А приводит к резкому падению разрядного напряжения от 100 до 30 В, а при дальнейшем увеличении тока оно остается неизменным. Зондовые измерения показали, что концентрация плазмы на расстоянии 50 мм от низа анода изменяется в пределах 9 % на участке диаметром 90 мм, а максимальная концентрация плазмы составляет $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

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

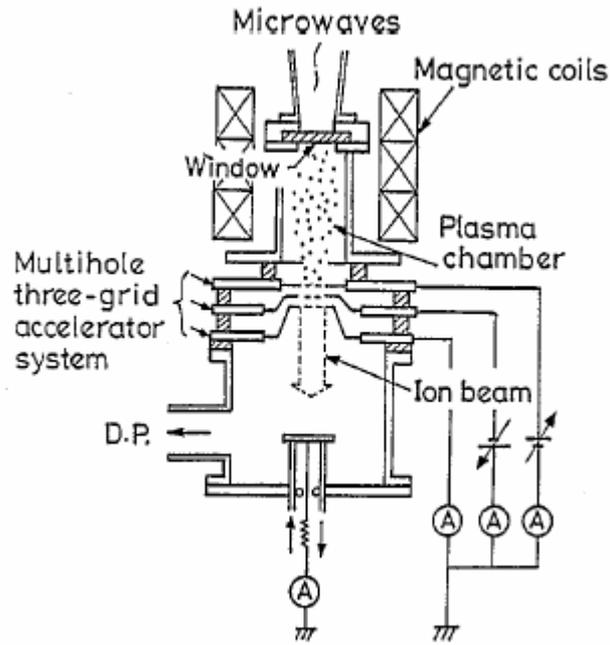


Рис. 1.11. Конструкция микроволнового ионного источника [36].

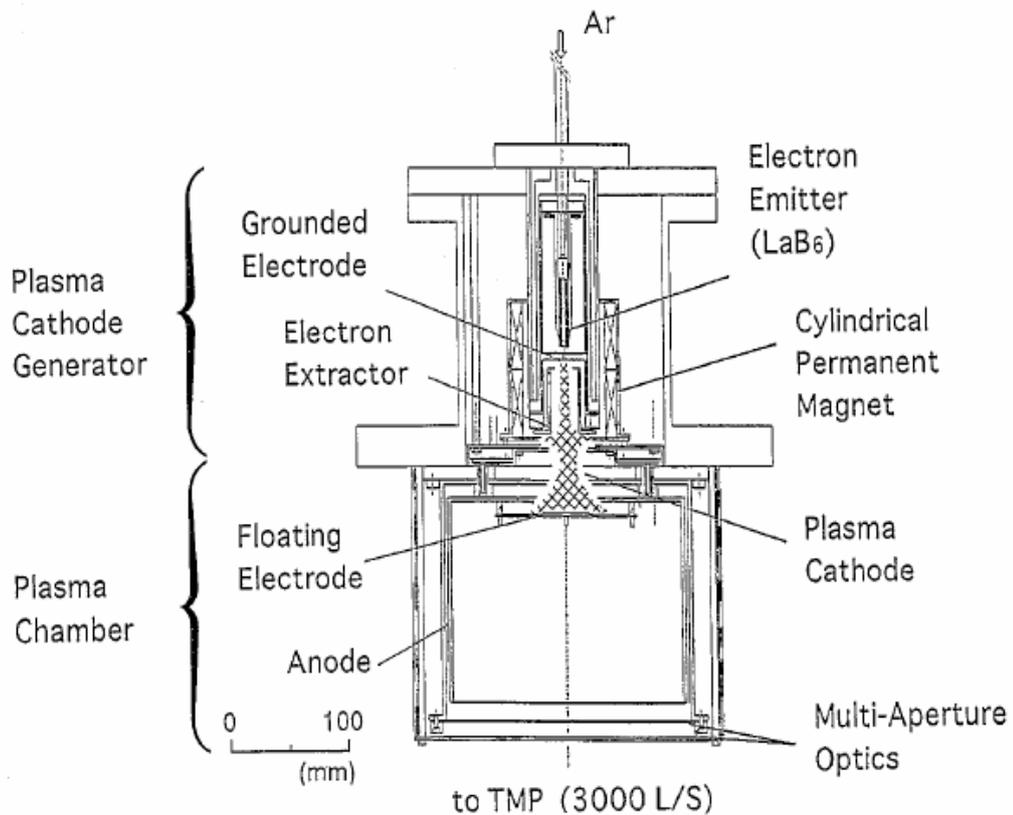


Рис. 1.12. Сечение ионного источника с плазменным катодом [42].

Ионные источники с замкнутым дрейфом электронов.

Ионные источники с замкнутым дрейфом электронов относятся к классу бессеточных источников. Они были созданы на базе плазменных ускорителей с замкнутым дрейфом, используемых в качестве двигателей для космических кораблей. Исследование этих ускорителей было начато независимо в СССР и США в начале 1960-х годов [43-46]. Однако в США в 1970-х годах усилия исследователей были направлены на развитие других типов электрических ускорителей. В СССР исследования были продолжены и развитие плазменных ускорителей с замкнутым дрейфом можно считать достижением именно советских и российских ученых. Ионные источники с замкнутым дрейфом электронов можно разделить на две основные группы [47]. Первая, это ионные источники с протяженной зоной ускорения, называемые также стационарными плазменными ускорителями или ускорителями с магнитным слоем. Ко второй группе относятся ионные источники с анодным слоем. Конструкции этих двух типов ионных источников представлены на рис. 1.13 и 1.7. Каждый из источников имеет магнитную систему, которая с помощью магнитных катушек или постоянных магнитов, создает осесимметричное радиальное магнитное поле между внутренним и внешним полюсами магнитопровода. После подачи положительного потенциала на анод между ним и катодом загорается электрический разряд со скрещенными аксиальным электрическим и радиальным магнитным полями. В этом случае электроны дрейфуют в азимутальном направлении по замкнутым траекториям, многократно ионизуя атомы рабочего газа и постепенно диффундируя к аноду. Образовавшиеся ионы ускоряются сильным электрическим полем, создающимся за счет пространственного заряда электронов, и покидают ионный источник через щель ускоряющего канала.

Отличительной чертой ионного источника с протяженной зоной ускорения являются керамические стенки ускоряющего канала, и длина этого канала, намного превышающая его ширину. Керамические стенки играют важную роль в работе источника. Столкновения с ними электронов и ионов вызывают эмиссию низкоэнергетичных электронов. Эти вторичные электроны поддерживают низкую температуру электронной компоненты плазмы, что в свою очередь приводит к протяженному и постепенному процессу ускорения ионов. Последний эффект лежал в основе названия данного типа ионного источника. Основные параметры ионного источника приведены в таблице 1.3. Следует отметить, что ионный источник с протяженной зоной ускорения требует наличия катода-компенсатора для нейтрализации объемного заряда ионного пучка. Он может представлять собой накаливаемую нить или полый катод [48].

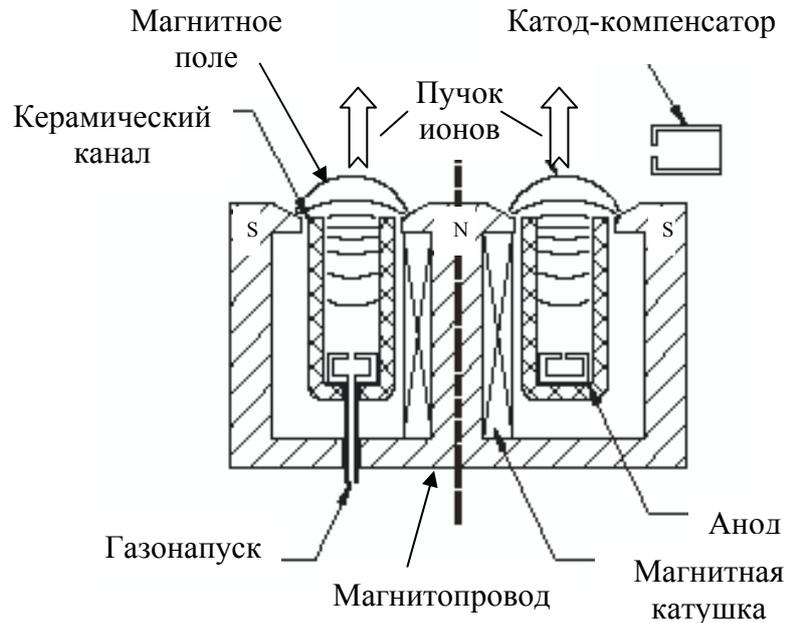


Рис. 1.13. Конструкция ионного источника с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения [47].

Таблица 1.3. Рабочие параметры ионного источника с протяженной зоной ускорения.

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

Конструктивными особенностями ионного источника с анодным слоем являются проводящие стенки ускоряющего канала, и длина этого канала, меньшая, чем его ширина. В данном ионном источнике не существует процесса, ограничивающего температуру электронов. Поэтому происходит ее увеличение при движении электронов к аноду. Это увеличение температуры приводит к резкому повышению потенциала в области анода. Тонкий слой у анода, в котором происходит образование и ускорение ионов, стал основой названия данного типа ионного источника. Некоторые рабочие параметры ионного источника с анодным слоем были представлены в таблице 1.2.

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

Аксиальное распределение радиального магнитного поля в ионном источнике с анодным слоем имеет колоколообразную форму с максимумом, расположенным около полюсов магнитной системы. В литературе [49] говорится, что анод источника должен находиться в области магнитного поля, имеющего значение 90-100 % от максимального. Экспериментально было найдено, что работа ионного источника улучшается в случае использования полого анода [50], т.к. при этом увеличивается площадь контакта анода с плазмой. Известно, что однородность параметров ионного пучка улучшается при напуске газа не в камеру, а в специальную газораспределительную магистраль, находящуюся внутри ионного источника, что также дает возможность работать на более низких давлениях и тем самым уменьшить количество газовых включений в пленке. При выборе ширины ускоряющего канала W (рис. 1.7) необходимо учитывать, что чем больше эта величина, тем шире будет проекция ионного пучка на подложке. При $W = 2,4,6$ мм угол расхождения пучка ионов равняется $\pm 6\%$, $\pm 12\%$ и $\pm 15\%$, соответственно [51]. Более широкие пучки, по определению, имеют меньшую плотность ионного тока при таком же рабочем напряжении и давлении. Для того чтобы избежать распыления стенок ускоряющего канала ионами необходима оптимальная конфигурация магнитного поля в ускоряющем промежутке, достаточное охлаждение источника и правильная юстировка электромагнитной оптики. На рис. 1.14 показаны две возможные конструкции электродной системы ионного источника: неправильная (а) и правильная (б). В конструкции, изображенной на рис. 1.14,а, только ионы, образовавшиеся около щели в катоде, могут участвовать в формировании пучка, а остальные ионы направляются к катоду и распыляют его. В конструкции на рис. 1.14,б область с высокой концентрацией электронов смещена внутрь ускоряющего канала. Ионы, образовавшиеся в этой области, практически не участвуют в распылении катода, поскольку двигаются в направлении от него. Отсюда возникает правило: расстояние L от анода до ближайшего края катода должно быть много меньше ширины W ускоряющего канала, $L \ll W$. Кроме того, в работе [52] говорится, что ток ионного пучка увеличивается за счет повышения эффективности ионизации в ускоряющем канале и снижения доли ионов, идущих на стенки этого канала,

если анод выполнен с прямоугольной или клиновидной полостью в силу того, что лучше обеспечивается перпендикулярность скрещенных электрического и магнитного полей.

Известно, что ионный источник с анодным слоем имеет два режима работы: высоковольтный (с коллимированным пучком) и низковольтный (с рассеянным пучком). Вольт-амперные характеристики линейного ионного источника длиной 65 см в этих двух режимах приведены в таблицах 1.4 и 1.5, которые были позаимствованы из работы [53].

Таблица 1.4. Вольт-амперные характеристики линейного ионного источника при расходе аргона 27.4 мл/мин (высоковольтный режим работы).

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

Таблица 1.5. Вольт-амперные характеристики линейного ионного источника при расходе аргона 68.5 мл/мин (низковольтный режим работы).

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

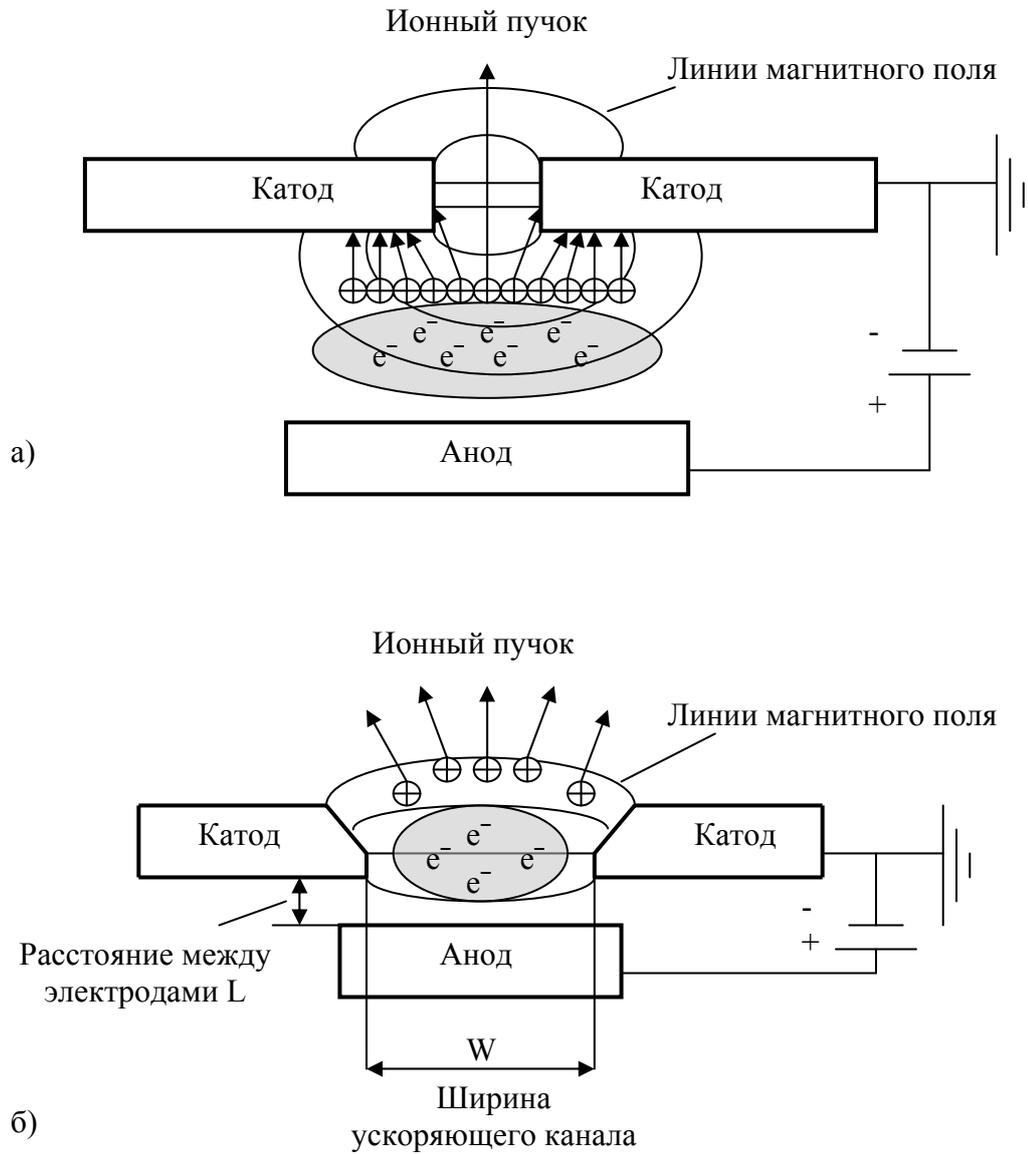
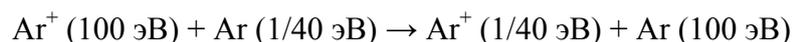


Рис. 1.14. Конструкции системы электродов ионного источника с анодным слоем: а) неправильная, б) правильная.

Режим с коллимированным пучком (основной режим) существует при низких давлениях рабочего газа (таблица 1.4). В этом режиме разрядный ток увеличивается с увеличением разрядного напряжения. Повышая рабочее давление можно переключить ионный источник в режим с рассеянным пучком и много бóльшим разрядным током, получаемым при почти постоянном напряжении (таблица 1.5). Это объясняется тем, что в режиме с коллимированным пучком в ускоряющем канале циркулирует Холловский ток и объемный заряд электронов не скомпенсирован ионами, которые быстро уносятся от анода сильным электрическим полем. Т.е. в области ионизации не существует плазмы с типичным значением $n_e = n_i$. Поскольку Холловский ток увеличивается с повышением разрядного напряжения, то это приводит к увеличению числа ионизирующих столкновений и росту разрядного тока. При повышении давления, в ускоряющем канале начинает выполняться условие $n_e = n_i$ т.к. генерация ионов происходит быстрее удаления их из области ионизации. В этом режиме (с рассеянным пучком) ионный ток не ограничен пространственным зарядом и может достигать значений в 10 раз бóльших чем в режиме с коллимированным пучком. Однако при этом теряется контроль таких параметров ионного пучка как энергия ионов и направленность.

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



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

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

1.1.2. Физическое газофазное осаждение (PVD).

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

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

1. Переход материала из твердой в паровую фазу.
2. Перенос паров от источника к подложке.
3. Конденсация паров на подложке, приводящая к зарождению и росту пленки.

Каждая из этих стадий нанесения покрытий может контролироваться независимо от остальных, что является большим преимуществом метода PVD над методом химического газофазного осаждения покрытий. Следует отметить, что вакуумное испарение обеспечивает гораздо более высокую скорость процесса, чем вакуумное распыление, однако состав покрытия и скорость его осаждения легче контролировать при распылении [54]. Для улучшения адгезии и структуры покрытия может применяться активация поверхности подложки с помощью плазмы. Ион с энергией 100 эВ обладает кинетической энергией, эквивалентной температуре 10^6 °С, и при осаждении таких ионов образуются покрытия с необычными свойствами, такие как твердые углеродные покрытия с алмазоподобной структурой [54]. К другим преимуществам метода PVD относятся [55]:

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

6. Превосходное качество поверхности покрытия, сравнимое с качеством исходной поверхности подложки.

Рассмотрим более детально применяющиеся в настоящее время методы PVD.

1.1.2.1. Нанесение покрытий методом PVD.

Процесс испарения.

Метод генерации потока осаждаемого материала термическим испарением заключается в нагреве исходных материалов с помощью какого-либо источника энергии до температуры испарения. В результате испарения или сублимации вещества переходят в паровую фазу. Энергия атомов определяется температурой испарителя и составляет 0,1-0,3 эВ. Движущей силой переноса частиц является различие давлений насыщенных паров над поверхностью испарения и вблизи поверхности конденсации. С повышением температуры нагрева испарение интенсифицируется.

В зависимости от наличия в рабочей камере плазмы или химически активных газов можно реализовать различные способы испарения, как указано в таблице 1.6 [9]. Во всех случаях камера, в которую помещаются обрабатываемые детали, откачивается до примерно 10^{-3} Па и лишь затем в нее вводится любой нужный газ при давлении от 0.1 до 10 Па. Способы испарения классифицируются по виду испарителя, используемому для перевода твердого или жидкого испаряемого материала в паровую фазу.

Таблица 1.6. Характеристики процесса испарения.

Метод	Прямое испарение		Испарение в рассеивающем газе	
	Вакуумное испарение [56]	Активированное плазмой испарение [55]	Реакционное испарение [57,58]	Активированное плазмой реакционное испарение [59]
Атмосфера	Вакуум	Плазма	Химически активный газ	Химически активный газ и плазма
Материал покрытия	Простые элементы, сплавы	Сплавы, соединения	Соединения	Тугоплавкие соединения
Способ испарения	Любой подходящий источник	Любой источник	Обычно электронный пучок	Обычно электронный пучок

Испарители с резистивным нагревом.

Нагрев резистивным способом обеспечивается за счет тепла, выделяемого при прохождении электрического тока непосредственно через напыляемый материал или через испаритель, в котором он помещается. Конструктивно резистивные испарители подразделяются на проволочные, ленточные и тигельные. Для испарения больших количеств материалов используются тигельные испарители, изготовленные из тугоплавких металлов, керамических материалов и графита. Для получения пленок заданной толщины следует либо загружать в нагреватель строго фиксированную навеску испаряемого материала и проводить процесс до ее полного испарения, либо непрерывно контролировать скорость испарения или толщину осаждаемой пленки, а возможно, и то и другое одновременно. Способ применяется при испарении материалов, температура нагрева которых не превышает 1500 °С. Скорость осаждения покрытий данным способом доходит до 12 мкм/мин. Однако однородность толщины этих покрытий невелика.

Испарители с нагревом излучением.

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

Испарители с индукционным нагревом.

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

Испарители с электронно-лучевым нагревом.

В таких испарителях электронный пучок из электронной пушки направляется на испаряемый материал, который обычно помещается в водоохлаждаемый тигель. Это исключает проблему загрязнения осаждаемого материала элементами, входящими в состав материала тигля. Оборудование для нанесения покрытий с помощью электронно-лучевого нагрева схематически показано на рис. 1.15. Преимущество нагрева электронным пучком заключается в очень высокой плотности мощности, подводимой к материалу, и возможности управления скоростью испарения при изменении этой мощности. Использование электронно-лучевого метода было реализовано в промышленном масштабе для нанесения пленок оксида индия допированного оловом на

широкоформатные подложки со скоростью 1.2 мкм/мин [60]. Ограничением данного метода является однородность толщины получаемых пленок, равная $\pm 5-10\%$. К

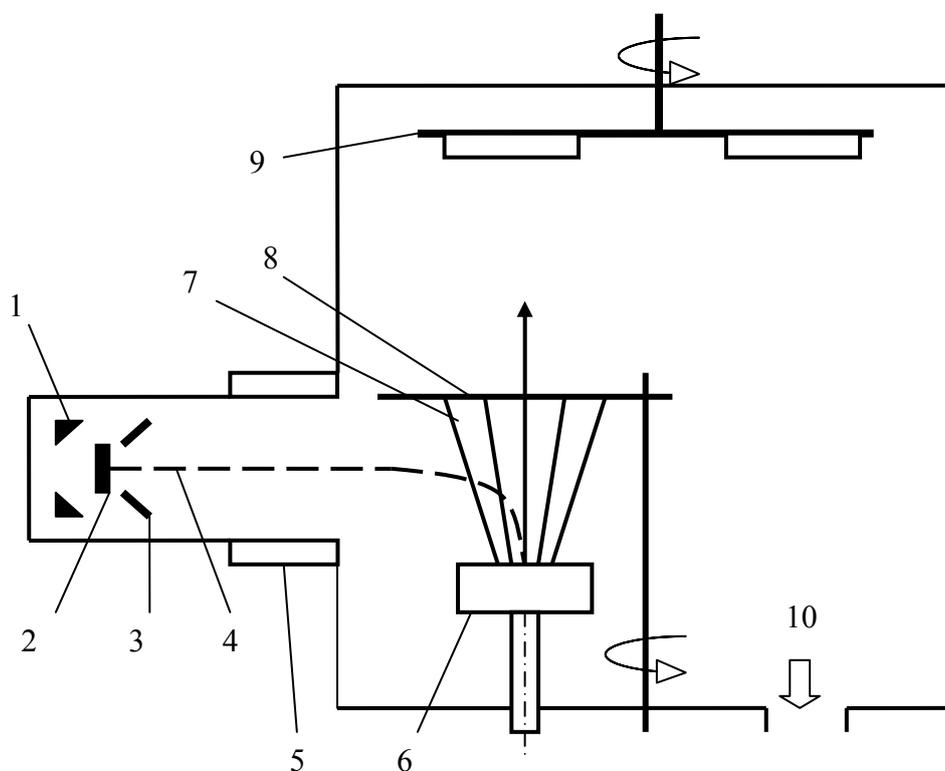


Рис. 1.15. Принципиальная схема применения электронно-лучевого нагрева при вакуумном напылении [60]:

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

недостатку этого метода можно отнести и низкий энергетический КПД, поскольку непосредственно на процесс испарения расходуется от 1 до 5 % подводимой энергии.

Электродуговые испарители.

Сильноточный электрический разряд является очень хорошим источником нагрева для испарения материала. Катодная дуга представляет собой сильноточный низковольтный разряд, в котором значительная часть проводящей среды состоит из ионизированного материала катода, образующегося в областях, известных под названием катодные пятна. Катодные пятна имеют вид интенсивно светящихся областей на поверхности катода, которые отличаются высокой плотностью проходящего через них тока. Осаждение из катодно-точечной дуги происходит вследствие образования в небольших областях вблизи поверхности катода металлической плазмы и формирования ускоренного потока полностью ионизированной плазмы, направленного в сторону от катода. Изменением апертурной геометрии и коллимированием дуги можно управлять ее пространственным распределением [61]. Попытки установить контроль над беспорядочным движением катодного пятна привели к созданию методики управляемого электродугового испарения [62]. Было установлено, что метод катодно-дугового испарения позволяет получать пленки TiO_2 и TiN прекрасного качества с точки зрения их структуры и адгезии. Для фокусировки плазменных потоков, увеличения скорости осаждения, ускорения ионов и изменения свойств пленок применяют наложение магнитного поля [63]. Примером использования дугового разряда для нанесения алмазоподобных покрытий является работа [64], где максимальная скорость осаждения покрытий составила 4 мкм/мин. Параметры процесса нанесения приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7. Параметры процесса нанесения алмазоподобных покрытий электродуговым методом.

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

Преимуществами нанесения пленок вакуумным электродуговым методом являются:

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

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

Лазерно-лучевые испарители.

Для нагрева и испарения материала может использоваться лазерный луч с достаточной интенсивностью [65]. Достоинства его использования не ограничиваются простотой вакуумного оборудования и относительно низкой стоимостью. Лазерный луч легок в управлении и контроле. Диапазон рабочих давлений, в котором он используется, является самым широким, если сравнивать с другими методами осаждения покрытий. С использованием лазерного луча легко можно получать покрытия в атмосфере активных газов, многослойные и стехиометричные покрытия. Однако диаметр области нанесения покрытий с однородностью толщины 3 % в этом методе не превышает 100 мм. Главными недостатками лазерно-лучевого нагрева являются наличие в испаренном материале частиц микронного размера и трудность масштабирования процесса на подложки большой площади. В литературе [66] описано получение пленок оксида кремния методом импульсного лазерно-лучевого испарения кремниевой мишени в атмосфере кислорода. Показано, что скорость нанесения пленки увеличивается с увеличением мощности лазерного луча и частоты следования импульсов и уменьшается с увеличением давления кислорода и температуры подложки. Максимальная скорость нанесения составила 4.2 нм/мин.

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

Процесс распыления.

Распыление – это процесс передачи импульса, в котором быстрая частица, например ион аргона A^+ , выбивает атом с поверхности (как правило) катода. Эффективность процесса характеризуется коэффициентом распыления – числом выбитых атомов на каждый падающий ион. Распыленным атомам передается порядка 1 % энергии бомбардирующей частицы, тогда как около 75 % энергии расходуется на нагрев мишени (катода). Характер взаимодействия бомбардирующих ионов с поверхностью твердого тела определяется их энергией. При энергиях меньших 5 эВ, взаимодействие ограничивается физически и химически адсорбированными слоями, вызывая их десорбцию и обуславливая протекание различных химических реакций. При кинетических энергиях, превышающих энергию связи атомов в кристаллической решетке, бомбардировка вызывает разрушение приповерхностного слоя и выброс атомов в паровую фазу (распыление). Минимальная энергия ионов, приводящая к выбиванию атомов с поверхности находится в интервале энергий от 15 до 30 эВ. При возрастании энергии бомбардирующих ионов свыше 100 эВ коэффициент распыления резко увеличивается и в области 5-10 кэВ выходит на насыщение. Дальнейшее повышение кинетической энергии свыше 100 кэВ приводит к снижению распыления, вызванному радиационными эффектами и внедрениями ионов в кристаллическую решетку. Энергия распыленных атомов значительно превышает кинетическую энергию испаренных атомов и составляет 0,1-100 эВ. Распыление сопровождается эмиссией вторичных электронов, которые ускоряются в электрическом поле, вызывая дополнительную ионизацию.

Коэффициент распыления определяется энергией и направлением падения ионов, природой взаимодействующих материалов, кристаллографической структурой и атомным строением бомбардируемой поверхности. Влияние температурных условий незначительно. Распыление металлов в твердом и расплавленном состояниях практически не различается. Исключение составляет область температур, при которых переход атомов в паровую фазу путем испарения становится существенным и превышает распыление [67].

Для получения воспроизводимых по качеству покрытий методом распыления необходимо контролировать многие параметры, такие, как геометрия системы, начальный вакуум, расстояние до подложки, предварительная подготовка материалов, чистота газа, скорость его натекания, напряжение и ток, температура подложки, скорость осаждения [68]. Метод распыления подробно описан в литературе [69,70,71], что позволяет оценить возможные области его применения и ограничения.

Распыление ионным пучком.

В данном методе для распыления используется пучок ионов с энергией 500-1000 эВ, испускаемый автономным ионным источником. Распыляемая мишень располагается под углом относительно ионного пучка. В литературе [72] для распыления мишени из хрома диаметром 5 см использовался ионный источник Кауфмана диаметром 3 см. Нанесение производилось на кремниевые подложки, нагретые до температуры 600°C, в атмосфере аргона при давлении 15 Па. При энергии ионов порядка 1000 эВ плотность ионного тока равнялась 2 мА/см². Скорость нанесения пленки хрома составляла 20 нм/мин.

Достоинством метода распыления ионным пучком является возможность осуществлять независимый контроль за энергией и плотностью тока бомбардирующих ионов. К недостаткам можно отнести невысокую скорость осаждения покрытий и сложность нанесения их на подложки большой площади.

Планарное диодное распыление.

Диодная установка для напыления состоит из двух плоских электродов, расположенных параллельно и отстоящих друг от друга на расстоянии 5-15 см. Катод изготавливают из напыляемого материала. Он соединен с отрицательным полюсом высоковольтного выпрямителя. Анод, он же и подложкодержатель, обычно находится под потенциалом земли. Камера предварительно вакуумируется до 10⁻³ Па и на катод подается потенциал 3-5 кВ. При определенном напряжении в аргоне возбуждается тлеющий разряд постоянного тока. Положительные ионы, ускоренные в прикатодной области, бомбардируют и распыляют поверхность катода. Поток распыленных атомов осаждается на подложке в виде тонких пленок. Незначительные скорости осаждения (10 нм/мин), обусловленные низкой плотностью ионного тока на катоде, и невысокий вакуум (2-130 Па) ограничивают применение метода. Кроме того, эмитированные катодом и ускоренные в электрическом поле (2-5 кэВ) электроны интенсивно бомбардируют анод и размещенные на нем подложки, вызывая их перегрев и радиационные дефекты в структуре [73].

Триодное распыление.

В данном методе в дополнение к обычной схеме диодного распыления для усиления ионизации газа вводится накальная нить и пластина, находящаяся под положительным потенциалом 100 В. Это позволяет получить ионный ток в несколько ампер. Скорость распыления ограничивается охлаждением мишени. Снижение давления газа до 10⁻¹ Па (средняя длина свободного пробега частиц 5 см) уменьшает обратное рассеяние. В литературе сообщается о скоростях осаждения покрытий 2000 нм/мин [9].

Магнетронное распыление.

В магнетронных распылительных системах распыление материала происходит за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа, образующимися в плазме аномального тлеющего разряда. Электроны, эмитируемые с мишени под действием бомбардировки, захватываются магнитным полем и совершают сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям в скрещенных электрическом и магнитном полях (рис.1.16). За счет локализации плазмы у поверхности катода достигается высокая плотность ионного тока (на два порядка выше, чем в обычных диодных системах) и большая удельная мощность, рассеиваемая на мишени. Увеличение скорости распыления с одновременным снижением рабочего давления позволяет значительно снизить загрязнения пленок посторонними включениями. Локализация электронов вблизи мишени предотвращает бомбардировку ими подложек, что снижает температуру и радиационные дефекты в создаваемых структурах. Однако главными достоинствами магнетронных распылительных систем являются относительно высокие скорости осаждения и возможность получения равномерных по толщине пленок на подложках большой площади. Рабочие параметры магнетронных распылительных систем приведены в таблице 1.8 [8].

Таблица 1.8. Параметры процесса нанесения покрытий методом магнетронного распыления.

Давление, Па	10^{-2} -1
Напряжение на мишени, В	300-700
Удельная мощность, Вт/см ²	~100
Плотность ионного тока, мА/см ²	200
Расстояние до подложки, см	5-20
Скорость осаждения, нм/мин	До 3600
Степень использования материала мишени, %	До 80
Однородность толщины нанесенной пленки, %	$\leq \pm 1.2$ [74]
Площадь подложек, м ²	До 3.2×6 [10]

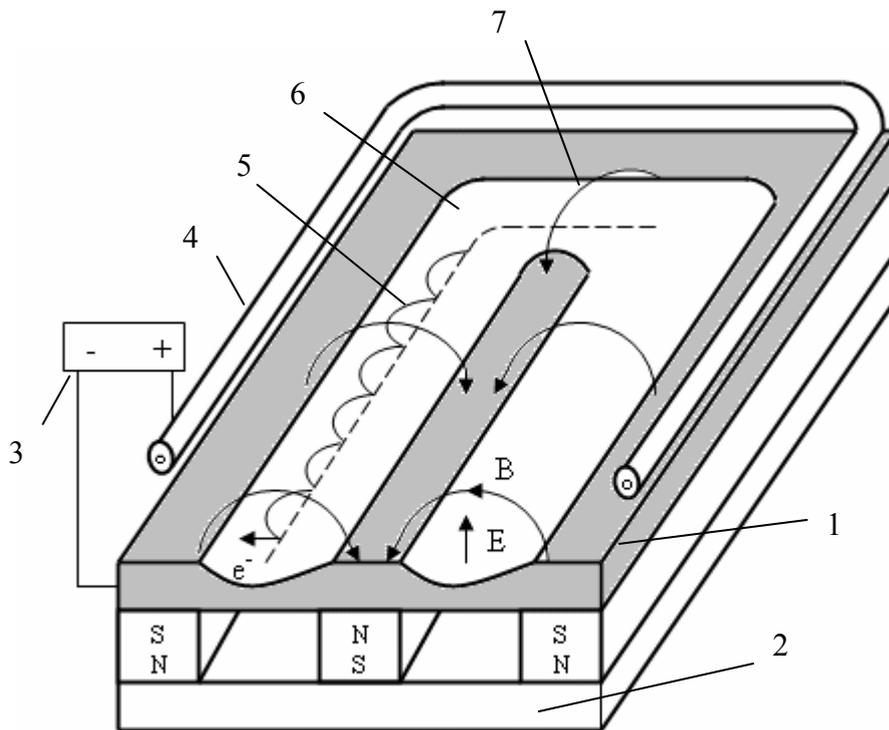


Рис. 1.16. Схема магнетронной распылительной системы с плоским катодом:
 1– катод-мишень, 2- магнитная система, 3- источник питания, 4- анод, 5- траектория движения электронов, 6- зона распыления, 7- силовая линия магнитного поля.

Магнетронные распылительные системы можно разделить на несколько типов, в зависимости от вида мишени (планарные, цилиндрические, конические), степени ионного воздействия на подложку (сбалансированные и несбалансированные), магнитной системы (стационарной или перемещаемой) и источника питания (постоянным, импульсным, переменным или высокочастотным током).

Из всех видов процесса распыления магнетронное получило наибольшее распространение, о чем говорит огромное количество публикаций, посвящаемых ему во всем мире. Несмотря на прогресс, который был достигнут в развитии магнетронных распылительных систем за время, прошедшее со времени их изобретения, до сих пор существует ряд проблем, которые необходимо решать для повышения эффективности этого оборудования и снижения стоимости продуктов, получаемых в результате его использования. Основные проблемы магнетронного распыления и возможные пути их решения будут рассмотрены ниже.

1.1.2.2. Пути повышения эффективности магнетронных распылительных систем.

Коэффициент использования мишени.

В магнетронных распылительных системах локализация плазмы магнитным полем вызывает эрозию катода в виде узкой замкнутой канавки (рис. 1.16). Причем концентрация плазмы максимальна в центральной части распыляемой канавки из-за фокусирующего действия магнитного поля, силовые линии которого имеют форму дуги. От размеров эрозионной канавки, определяемых магнитным полем, зависит коэффициент использования материала мишени (КИМ), представляющий собой часть объема мишени, распыленную за время, прошедшее до момента, когда глубина эрозионной канавки сравняется с толщиной мишени.

Известно, что в магнетронах с плоскими круглыми или прямоугольными мишенями КИМ очень низок и лежит в пределах 20-25 % [10]. Однако существует ряд способов, позволяющих повысить эффективность использования материала мишени. К ним относятся:

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

Использование первых двух способов позволяет увеличить коэффициент использования мишени до 40-60 %. Наиболее эффективным является третий способ, с использованием которого КИМ может достигать значения 80 % [10].

Устранить фокусирующее действие магнитного поля и, тем самым расширить эрозионную канавку, можно изменив кривизну силовых линий магнитного поля. В литературе [75] для этого использовался, так называемый, магнитный шунт, представляющий собой кольцо из магнитно-мягкого материала, расположенное между полюсами магнитной системы (рис. 1.17,а). Данный шунт приводит к появлению вогнутых по своей форме линий магнитного поля, проходящих внутри объема распыляемой мишени. На рис. 1.17,б и в показано как форма линий магнитного поля влияет на движение электронов внутри тоннеля, образованного этими линиями. На электроны, находящиеся в точках P_1 и P_3 на выпуклой силовой линии действует сила F_x , заставляющая их двигаться к центру тоннеля и, в итоге, являющаяся причиной образования V-образной формы эрозионной канавки. В случае вогнутой силовой линии на электроны, находящиеся в тех же точках, действует сила F_x , направленная к стенкам

тоннеля. Это приводит к более широкой зоне распыления и, тем самым, увеличению коэффициента использования мишени до 45-60 %. Недостатком данного метода является значительное снижение величины магнитного поля в зоне распыления, компенсировать которое можно только уменьшением толщины мишени.

В литературе [76] предложен другой способ оптимизации формы магнитного поля. В конструкцию магнитной системы добавлен дополнительный ряд постоянных магнитов, расположенный вокруг центрального магнита, как показано на рис. 1.18,а. Картина магнитного поля, создаваемого такой магнитной системой изображена на рис. 1.18,б. Видно, что линии магнитного поля, проходящие внутри объема распыляемой мишени, имеют вогнутую форму. Это дает основание предположить, что в данной работе используется тот же принцип расширения зоны эрозии, что и в предыдущей работе. Он заключается в устранении фокусирующего действия магнитного поля на электроны. В данной работе максимальный полученный коэффициент использования мишени также составил 45-60 %.

В некоторых случаях [77] оптимизация магнитной системы заключается в том, что для создания магнитного поля используется набор разных по величине магнитов, намагниченных перпендикулярно мишени и расположенных группами, как показано на рис. 1.19,а. Картина создаваемого такими магнитами магнитного поля изображена на рис. 1.19,б.

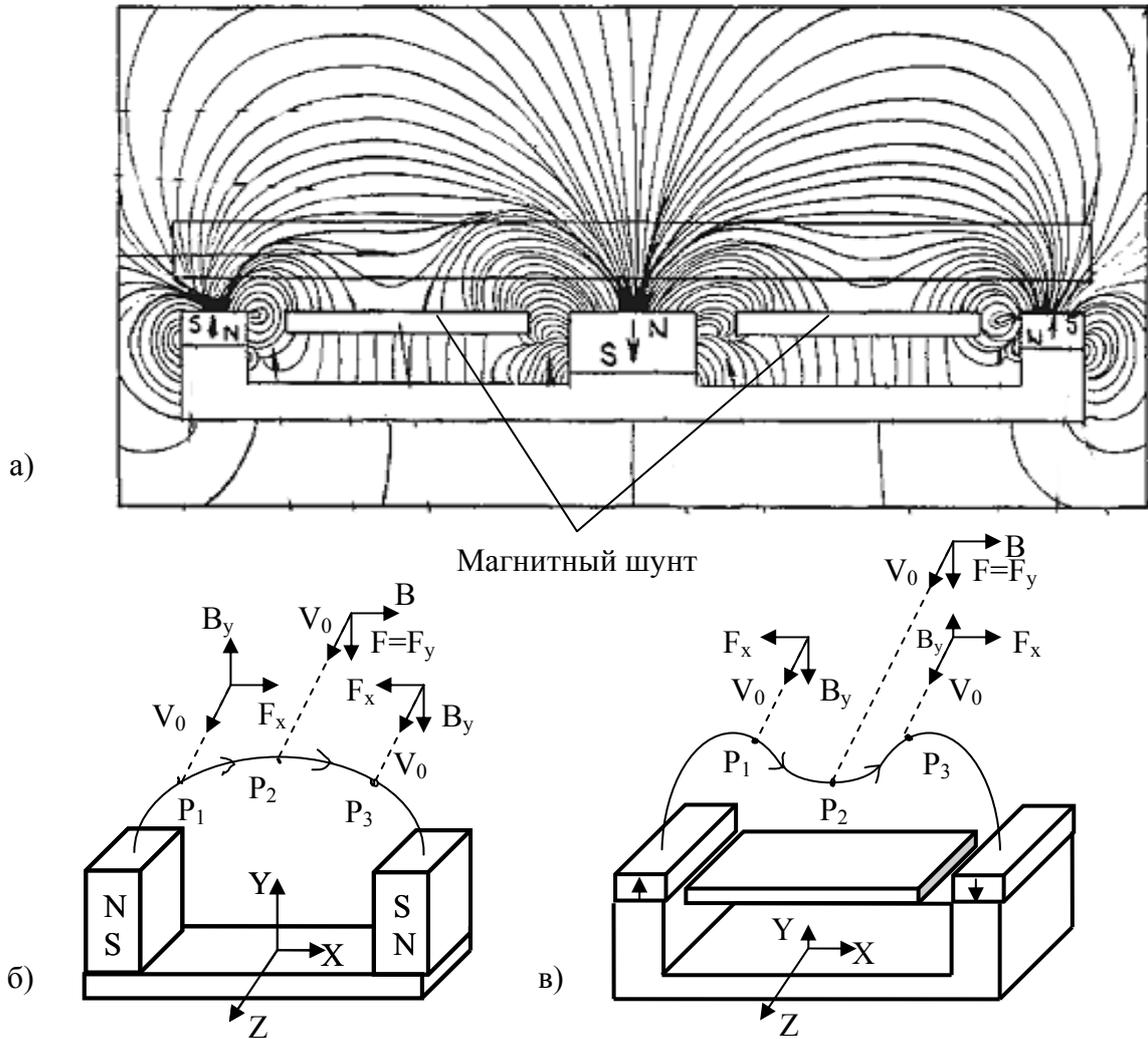


Рис. 1.17. Конструкция магнитной системы магнетрона с магнитным шунтом [75].

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

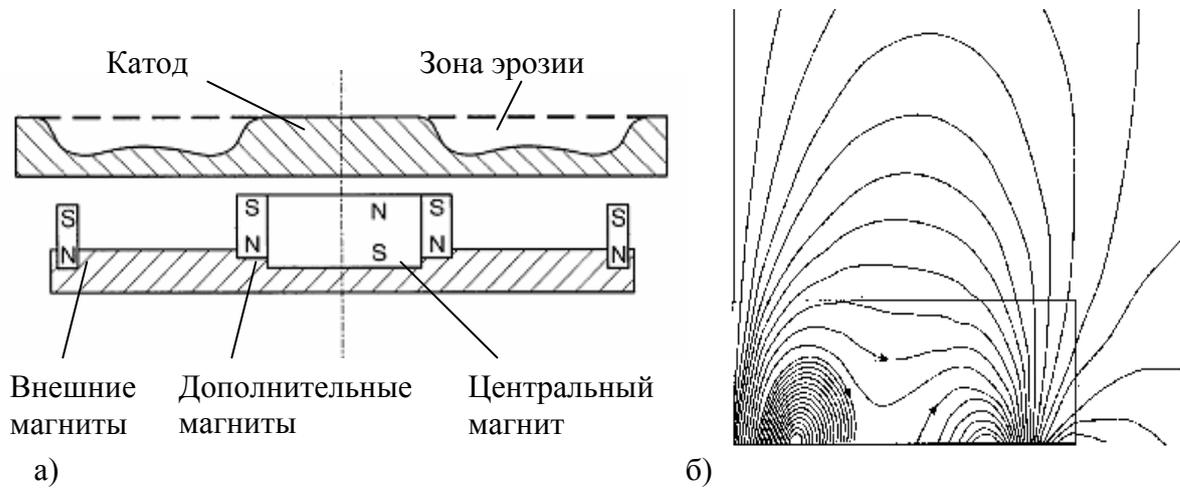


Рис. 1.18. Конструкция магнитной системы магнетрона с дополнительными магнитами [76]: а) магнитная система; б) картина магнитного поля.

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

Обнаружено, что большое влияние на ширину зоны эрозии и работу магнетрона в целом играет форма магнитов. В работе [78] обычные магниты были заменены магнитами с усеченной формой, как показано на рис. 1.20. Такие усеченные магниты создают линии магнитного поля, охватывающие более протяженную часть мишени, что приводит к более широкой зоне эрозии. Использование усеченных магнитов в магнетроне с диаметром мишени 5 см, работающем на мощности 100 Вт при давлении аргона 5 мТорр, показало увеличение коэффициента использования мишени с 18 % до 35 %. Одновременно с этим было обнаружено увеличение скорости нанесения пленок меди с 0.8 нм/с до 1.1 нм/с, однородности толщины нанесенной пленки с ± 5 % до ± 3 %, повышение величины магнитного поля на поверхности мишени с 400 до 800 Гс, а также снижение рабочего давления от 2 мТорр до 0.1 мТорр.

Еще одним способом оптимизации магнитного поля на поверхности мишени может быть использование дополнительных магнитов, намагниченных параллельно плоскости мишени [79]. Однако недостатком такого подхода является увеличение количества используемых магнитов и снижение величины магнитного поля на поверхности мишени.

Значительно повысить эффективность использования материала мишени позволяют механически перемещаемые магнитные системы. В магнетронах с плоскими круглыми мишенями широкое распространение получили магнитные системы в виде сердца, вращаемые вокруг оси мишени (рис. 1.21). Их конструктивные особенности описаны в литературе [80-82]. Вращение магнитной системы вызывает эрозию практически всей поверхности мишени. Причем в [83] было показано, что профиль эрозии мишени зависит даже от незначительных изменений формы сердцеобразной магнитной системы. К сожалению, оценить эффективность таких систем трудно, поскольку в выше указанной литературе не приводятся результаты измерений коэффициента использования материала мишени.

В магнетронах с плоскими прямоугольными мишенями используются, как правило, протяженные магнитные системы, состоящие из трех рядов постоянных магнитов,

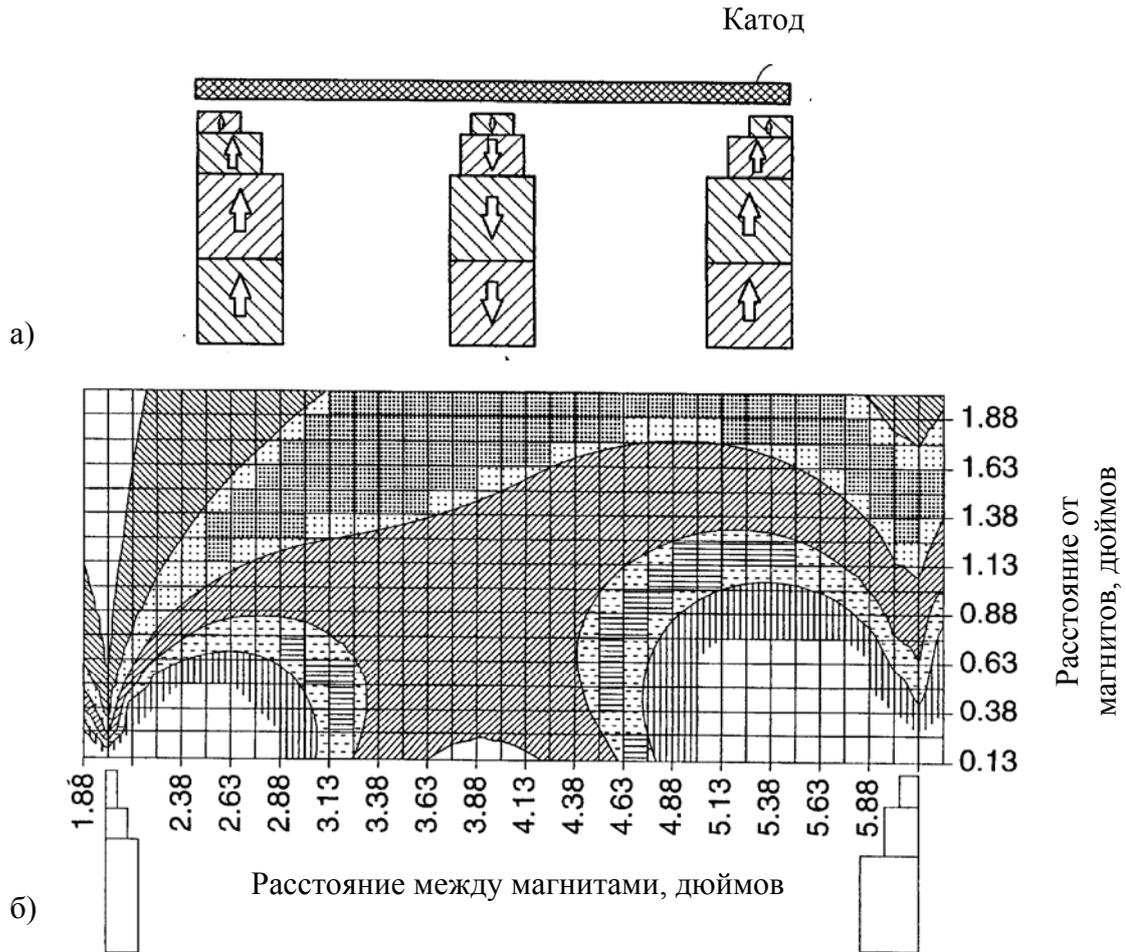


Рис. 1.19. Конструкция магнитной системы магнетрона, состоящая из набора разных по величине магнитов [77].

- а) расположение магнитов в магнитной системе;
 б) картина магнитного поля над поверхностью магнитов.

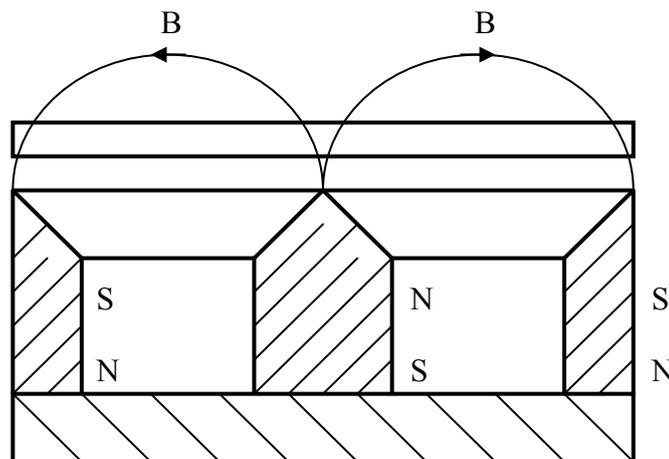


Рис. 1.20. Конструкция магнитной системы магнетрона, состоящая из усеченных магнитов [78].

формирующих замкнутый контур силовых линий магнитного поля. В литературе [84] использовалась такая магнитная система размером $90 \times 652 \times 35$ мм, которая совершала возвратно-поступательные движения в направлениях, изображенных на рис. 1.22. На рисунке сплошной линией изображена магнитная система в левом нижнем положении, а пунктирной линией она же в правом верхнем положении. Амплитуда движения магнитной системы в направлении влево-вправо составляла 120 мм. При использовании только этого движения на концах мишени образовывались области с более глубокой эрозией, чем на её центральной части. Причиной этой ускоренной эрозии является наличие поворота на концах магнитной системы, совершающего возвратно-поступательные движения вдоль одной и той же линии. Следует отметить, что в случае неподвижной магнитной системы, скорость эрозии мишени на протяжении всей ее длины примерно одинакова. Именно области ускоренной эрозии, соответствующие концам магнитной системы, ограничивают коэффициент использования материала мишени, который в данном случае составил 37 %. Если к перемещению магнитной системы влево-вправо добавлялось движение вверх-вниз с амплитудой 40 мм, то коэффициент использования мишени вырос до значения 46 %. Это происходило за счет увеличения площади поверхности, подвергаемой распылению поворотной частью магнитной системы.

В литературе [85] исследовалось влияние траектории движения протяженной магнитной системы на эффективность использования материала мишени. Рассматриваемые траектории представлены на рис. 1.23. В экспериментах использовались алюминиевые мишени размером 150×1200 мм и толщиной до 25 мм, распыляемые при мощности 30 кВт. Как и в предыдущей работе, движение магнитной системы приводило к более глубокой, по сравнению с центральной частью, эрозии на концах мишени. Поэтому производилось сравнение коэффициентов использования как концевой, так и центральной части мишени. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.9.

Таблица 1.9. Результаты измерения коэффициента использования мишени при различных траекториях перемещения магнитной системы [85].

Траектория	Неподвижная	Круговая	Гипотрохоидальная	
Представлена на рис.1. 25	а	б	в	г
На концевой части мишени, %	22	26	39	36
На центральной части мишени, %	25	34	57	67
Суммарный коэффициент использования мишени, %	24	32	53	61

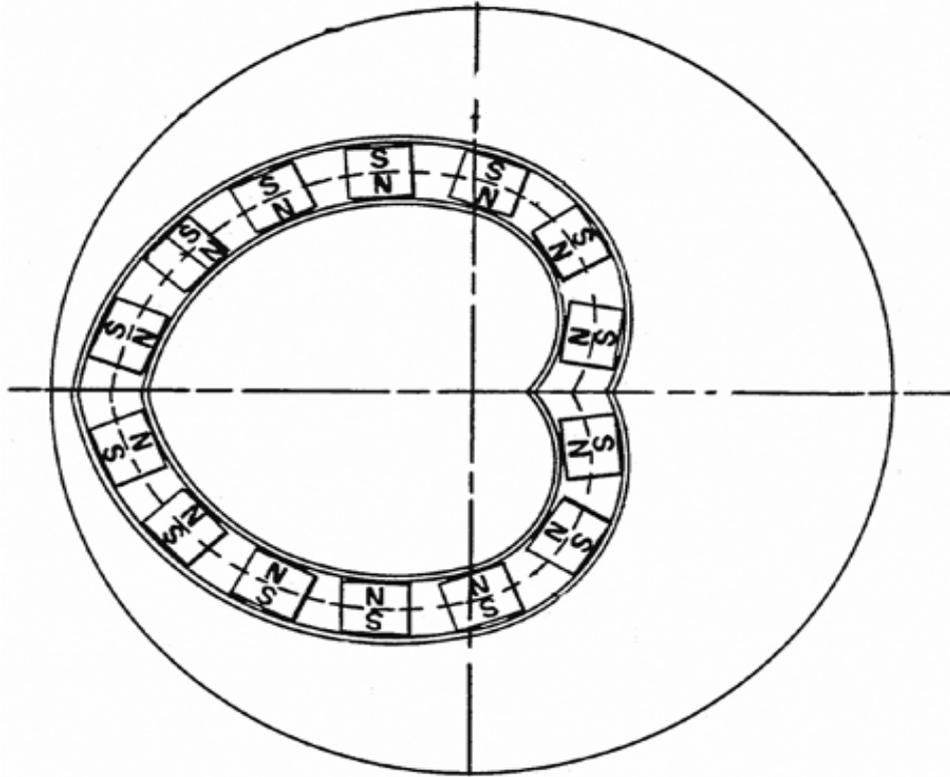


Рис. 1.21. Конструкция вращаемой магнитной системы круглого планарного магнетрона [83].

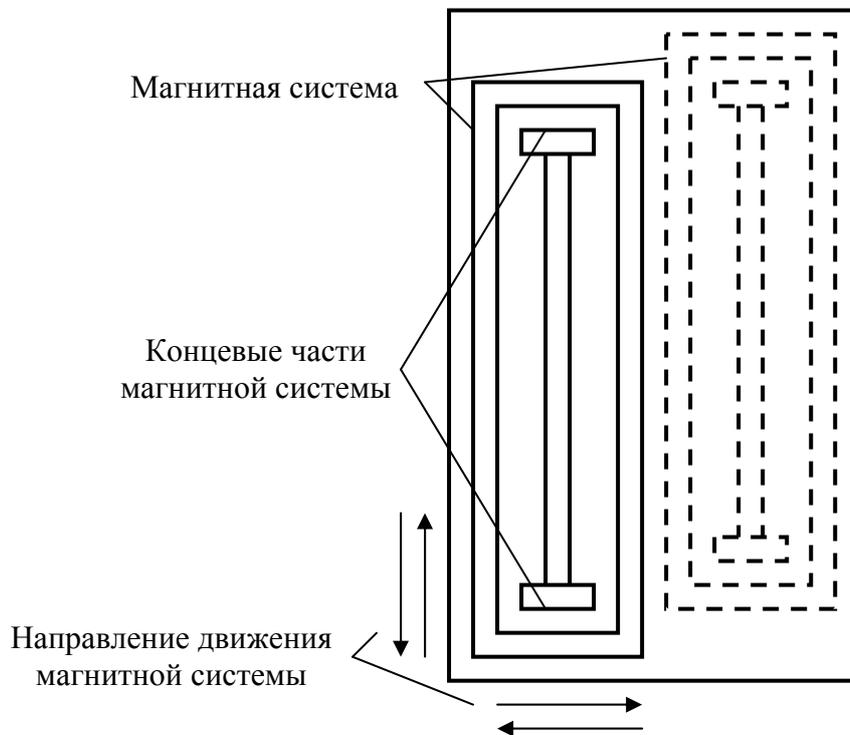


Рис. 1.22. Схема перемещения магнитной системы магнетрона с прямоугольной мишенью [84].

Как и следовало ожидать, при неподвижной магнитной системе разница между эрозией на концах и в центре мишени незначительна. Хотя эта разница становится очевидной при перемещении магнитной системы, суммарный коэффициент использования мишени может быть увеличен в 2-2.5 раза при использовании гипотрохоидального движения магнитной системы.

Эрозия почти всей поверхности прямоугольной мишени может достигаться за счет использования сканирующей вдоль длинной стороны катода магнитной системы, создающей на поверхности мишени несколько эллиптических по форме разрядов, имеющих продольную ось, перпендикулярную длинной стороне катода [86]. Точное число разрядов зависит от длины мишени. На рис. 1.24 изображена такая магнитная система, создающая два распыляемых контура. Считается, что для длинных магнетронов перемещение многоконтурной магнитной системы является механически более простым, чем перемещение стандартной протяженной магнитной системы, изображенной на рис. 1.22. В экспериментах использовался магнетрон с размерами мишени 188×98 мм². К сожалению, коэффициент использования материала этой мишени не приводится. Однако можно предположить, что он будет ограничен в результате более быстрой эрозии катода в местах движения поворотной части магнитной системы.

Как уже упоминалось выше, наибольший коэффициент использования мишени имеют магнетроны с цилиндрической мишенью, вращаемой вокруг неподвижной магнитной системы (рис. 1.25). Впервые конструкция такого магнетрона была предложена в 1982 году [87]. В ней магнитная система создает на поверхности катода замкнутый контур силовых линий магнитного поля, также как и в планарных магнетронах. Вращающиеся магнетроны имеют более сложную конструкцию, чем планарные, но, как правило, это компенсируется такими его достоинствами как высокие коэффициент использования мишени и рабочая мощность. Хотя существуют случаи, в которых использование цилиндрических мишеней не является наилучшим вариантом. Выполнение мишеней в виде труб возможно не из всех материалов. Например, изготовить катоды из керамических материалов легче в плоской форме.

Существует два недостатка, свойственных цилиндрическим магнетронам с вращающимся катодом из-за их геометрии. Ширину магнитной системы, как правило, приходится делать небольшой, что приводит к довольно резким поворотам совершающих дрейфовое движение электронов, на концах магнитной системы. В результате происходит увеличение потерь электронов на концах мишени.

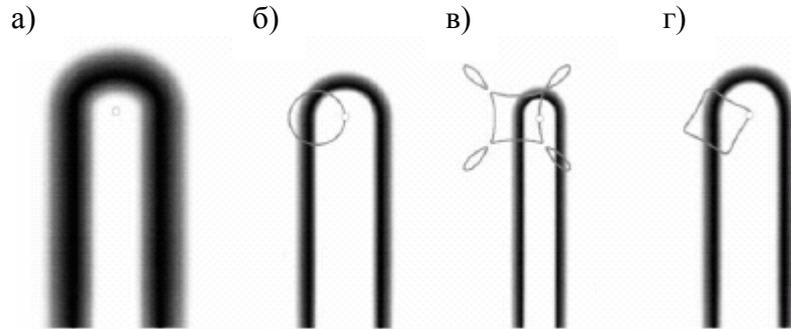


Рис. 1.23. Траектории движения магнитной системы [85]:
 а) неподвижная, б) круговое движение, в) и г) гипотрохоидальное движение.

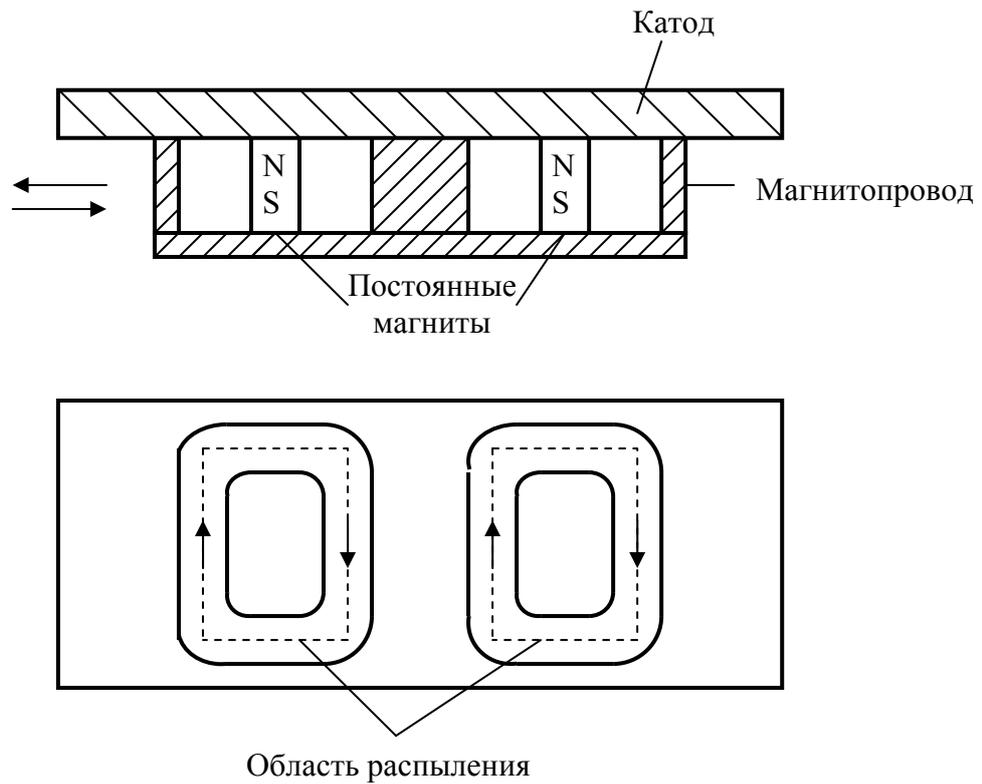


Рис. 1.24. Схематическое изображение магнитной системы, создающей на поверхности мишени два распыляемых контура [86].

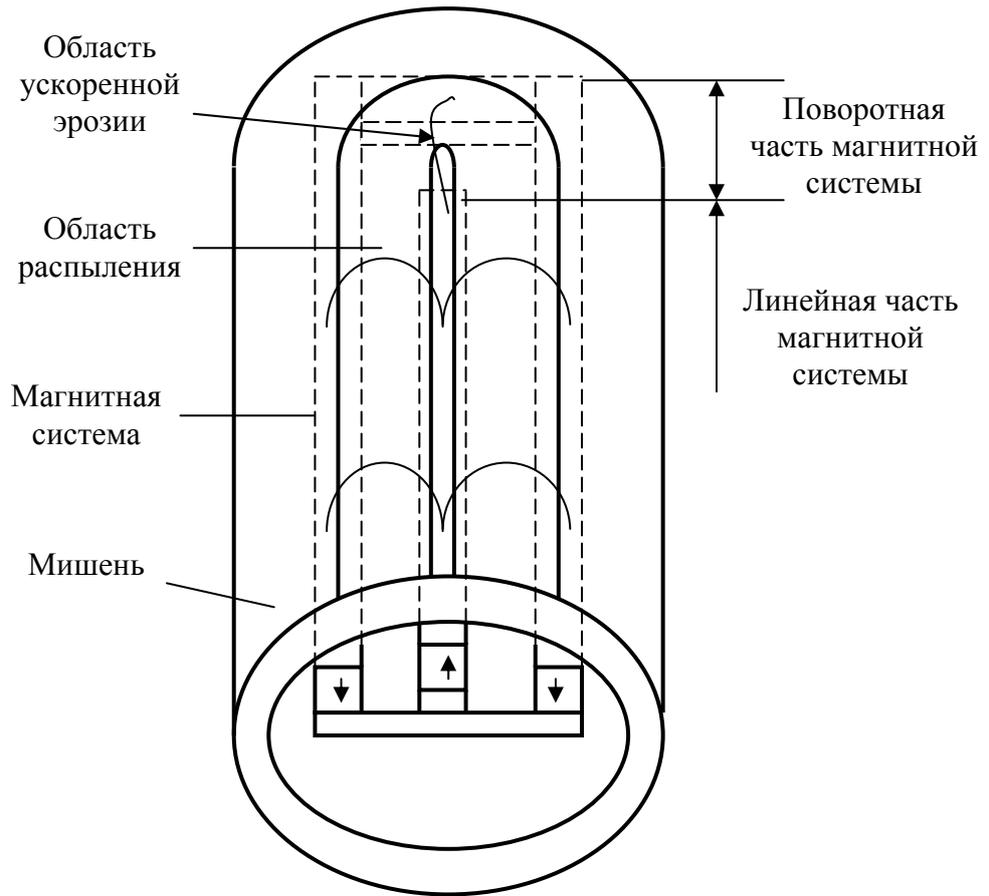


Рис. 1.25. Схема магнетронной распылительной системы с цилиндрическим катодом.

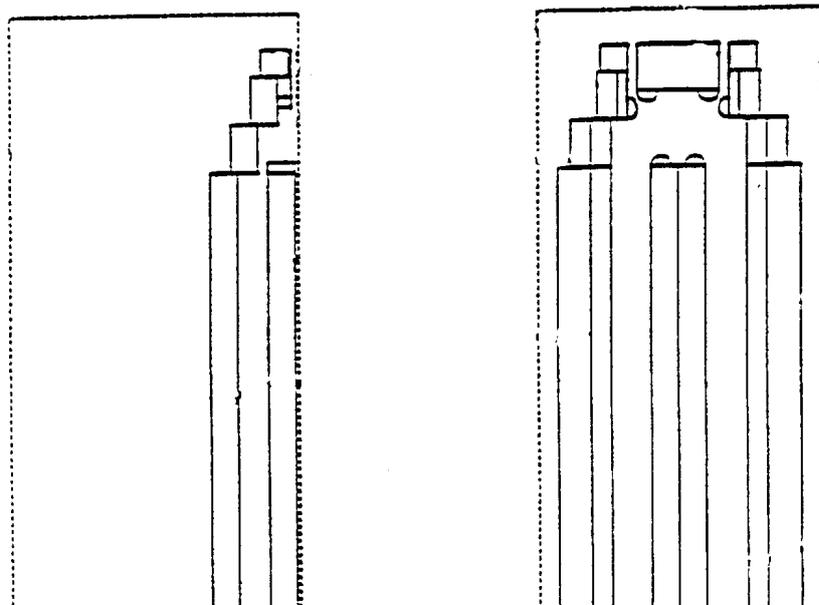


Рис. 1.26. Магнитная система с поворотной частью в виде параболы, выполненной с помощью дискретных магнитов [89].

Поэтому желательно располагать магниты как можно ближе к внутренней стороне мишени, для того чтобы иметь максимальное магнитное поле на ее поверхности. Другим недостатком вращающихся магнетронов является ускоренная эрозия мишени в местах, где магниты (и распыляемая канавка) совершают U-образный поворот (рис. 1.25). Верх этого поворота представляет собой часть распыляемой канавки, которая всегда остается в одном и том же продольном положении при вращении мишени. Это приводит к появлению на обоих концах мишени канавок, в которых скорость эрозии превышает среднюю по длине мишени.

Существует несколько способов устранения ускоренной эрозии в цилиндрических магнетронах с вращающимся катодом. Например, используется расширение распыляемой канавки в области ускоренной эрозии за счет изменения геометрии магнитного поля, создаваемого поворотной частью магнитной системы [88]. Это достигается увеличением расстояния между магнитами или между магнитами и мишенью, что приводит к расширению тоннеля, образуемого силовыми линиями магнитного поля. Следствием этого является уменьшение плотности плазмы в области ускоренной эрозии и увеличение площади поверхности, подвергаемой воздействию этой плазмы. В результате, однородность эрозии мишени улучшается. Недостатком данного метода является появление неустойчивостей в плазме вследствие уменьшения магнитного поля и потери электронов в местах ослабленного магнитного поля.

В работе [89] говорится о конструкции магнитной системы с «заостренной» поворотной частью, выполненной в виде треугольника или параболы. Недостатком такой поворотной части является маленький радиус поворота распыляемой канавки, что приводит к нежелательным потерям электронов. Снизить потерю электронов можно, повысив величину магнитного поля на поворотной части магнитной системы, но это также приведет к увеличению плотности плазмы в этом месте и более быстрой эрозии. Недостатком поворотной части, выполненной в виде параболы, является возможность ее исполнения только с помощью дискретных магнитов, как показано на рис. 1.26. Промежутки между этими магнитами будут вносить неоднородность в результирующее магнитное поле.

Также в работе [89] предлагаются конструкции поворотной части магнитной системы вращающегося магнетрона, отличительной чертой которых является большой радиус поворота магнитов. Наиболее предпочтительной считается форма поворота в виде эллипса, изображенная на рис. 1.27,а. Существует множество комбинаций “r”, “p” и “s” при которых радиус поворотной части будет достаточно большим, для того чтобы свести

до минимума потери электронов и разницу в эрозии поворотной и линейной частей распыляемой канавки. Эта разница может быть снижена до менее чем 20 % при использовании конструкций поворотной части магнитной системы, изображенных на рис. 1.27, б и в. Недостатком этих конструкций является сложность изготовления. Однако она может быть частично упрощена заменой ряда магнитов полюсными наконечниками из магнитно-мягкого материала, которому легко придать любую криволинейную форму.

Некоторые исследователи считают, что ускоренная эрозия на концах мишени является следствием бóльшей в 2.5 раза плотности мощности, приходящейся на поворотную часть эрозионной канавки по сравнению с ее линейной частью [90]. Самым очевидным решением этой проблемы кажется простое увеличение толщины мишени в области ускоренной эрозии. Однако эксперименты показали, что локальное увеличение в 2.5 раза толщины мишени приводит к сильному уменьшению магнитного поля на ее поверхности и, как следствие, уменьшению захвата плазмы и появлению в ней нестабильностей. Для того чтобы уменьшить в 2 раза плотность мощности в каждой точке зоны распыления, было предложено использовать магнитную систему, создающую не один, как обычно, а два замкнутых контура силовых линий магнитного поля. Важной особенностью такой магнитной системы, изображенной на рис. 1.28, является смещение магнитных контуров относительно друг друга в направлении продольной оси мишени. При такой конструкции плотность мощности, приходящейся на поворотные части эрозионных канавок будет лишь в 1.25 раза больше, чем на их линейные части. Данный подход позволит получить коэффициент использования мишени не меньше 80 %. Небольшое (в 1.25 раза) увеличение толщины мишени на ее концах приведет к возможности использовать почти 100 % материала мишени. Недостатком описанной магнитной системы будет неизбежное увеличение внутреннего диаметра катода, усложнение конструкции и увеличение стоимости всего магнетрона.

Существует еще один важный фактор, ограничивающий коэффициент использования материала мишени. Это асимметричная аномальная эрозия мишени, возникающая в месте соединения поворотной и линейной частей эрозионной канавки. Скорость аномальной эрозии может в 1.5 раза превышать скорость эрозии на линейной части мишени. В литературе это явление описывается как свойственное магнетронам с прямоугольными плоскими мишенями [91,92]. На рис. 1.29 представлена фотография мишени, на которой область с аномальной эрозией находится в левом верхнем углу эрозионной канавки. Такая же область имеется в правом нижнем углу, но на рисунке она не показана.

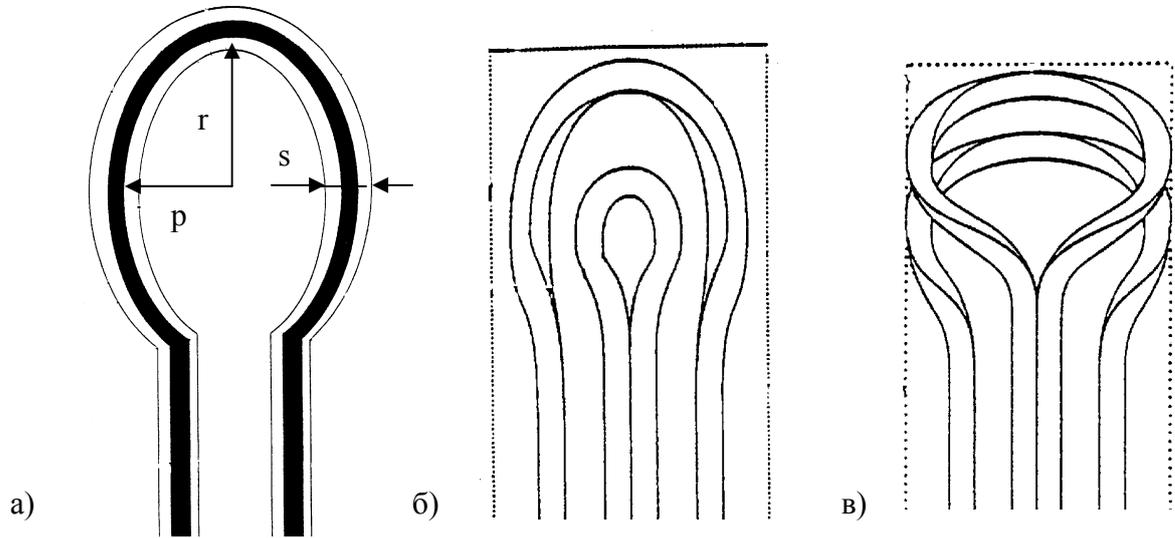


Рис. 1.27. Конструкции поворотной части магнитной системы с большим радиусом поворота [89]:
 а – идеализированная конструкция в форме эллипса, б и в – варианты конструкции.

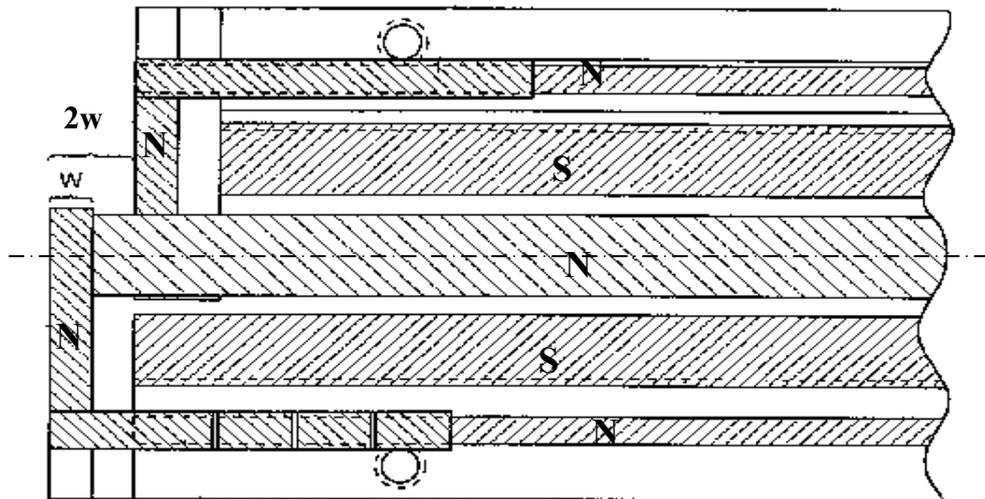


Рис. 1.28. Двухконтурная магнитная система цилиндрического магнетрона со смещенными в направлении продольной оси контурами [90].

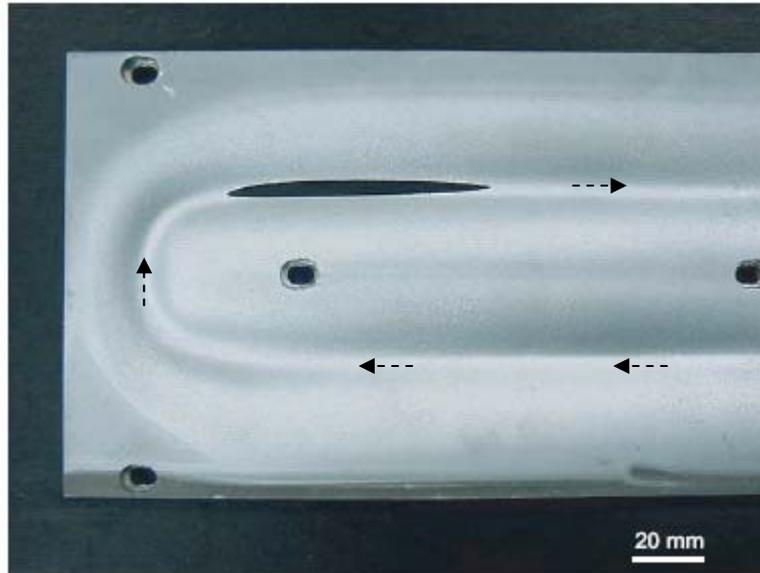


Рис. 1.29. Фотография эродированной прямоугольной мишени с аномальной эрозией в левом верхнем углу (стрелками показано направление дрейфового движения электронов) [91].

Асимметричное расположение этих областей связано с направлением дрейфа электронов. Обнаружено, что аномальная эрозия возникает в том случае, если величина магнитного поля на поворотной части эрозионной канавки меньше чем на ее линейной части. Расчеты показали, что тогда электроны, входящие в поворот и двигающиеся в нем имеют значительно бóльшие скорости (вследствие уменьшения магнитного поля), чем электроны, выходящие из поворота на линейную часть [91]. Поэтому при движении в области поворота электроны совершают значительно меньше столкновений с атомами рабочего газа и сохраняют свою относительно большую энергию. Эта энергия идет на интенсивную ионизацию газа на выходе из поворота, что приводит к увеличению скорости эрозии в этом месте. Показано, что при создании равного по величине магнитного поля на линейной и поворотной частях магнитной системы можно значительно снизить разницу в скорости дрейфового движения электронов и практически исключить аномальную эрозию.

Однородность толщины наносимых покрытий.

В настоящее время существует множество применений тонкопленочных покрытий, требующих, чтобы однородность их толщины лежала в пределах $\pm 2\%$. Возможно несколько способов увеличения однородности покрытий наносимых методом магнетронного распыления. К ним относится использование распределенного вдоль магнетрона и контролируемого газонапуска, применение различных конструкций анодов, располагаемых в непосредственной близости от распыляемого катода, а также модифицированных определенным образом магнитных систем. Обязательным условием является использование постоянных магнитов, которые обеспечивают однородное ($\leq \pm 5\%$) магнитное поле на поверхности мишени.

Система, использующая множество отверстий для напуска газа, распределенных равномерно вдоль магнетрона, применялась в [93] для управления скоростью нанесения покрытий за счет доставки различных порций газа в локальные области плазмы. Ряд резистивных датчиков устанавливался вдоль поверхности подложки для измерения локального сопротивления пленки и отправки сигнала обратной связи на устройство, контролирующее расход газа. Таким образом, посредством контроля электрического сопротивления пленки регулировалась однородность ее толщины.

Разные методы используются для улучшения однородности в магнетронах с прямоугольной мишенью и сканирующей вдоль ее поверхности протяженной магнитной системой. Особенностью таких магнетронов является то, что пленки, нанесенные с их помощью, имеют две области с увеличенной толщиной пленки, располагающиеся по диагонали в углах подложки (рис. 1.30). Наличие этих областей не позволяет достигнуть однородности толщины пленки менее $\pm 7\%$. В работе [94] говорится, что причиной такой неоднородности пленки является разница расстояний, которые необходимо пройти электронам, стартующим в разных частях мишени, до анода. При давлении 0.2 Па длина свободного пробега электронов между столкновениями с атомами равняется 0.2 м, что существенно меньше размеров мишени и подложки ($550 \times 650 \text{ мм}^2$). Поэтому плотность электронов в области, где они имеют большие расстояния до анода, становится меньше, чем в области, где они имеют короткие расстояния до анода. Для решения этой проблемы, части анодов, в непосредственной близости от области с повышенной концентрацией плазмы, были закрыты электродами, находящимися под плавающим потенциалом (рис. 1.30). Это привело к увеличению расстояния, необходимого пройти электронам до анода, и уменьшению плотности плазмы в этих областях. В итоге однородность толщины пленки улучшилась до $\pm 4.4\%$.

Другой метод решения проблемы однородности в магнетроне такого же типа предлагается в работе [95]. Контроль над толщиной пленки осуществлялся изменением расстояния от некоторых частей магнитной системы до поверхности мишени, что приводило к локальным изменениям магнитного поля на ее поверхности. Для этого рельсы, по которым перемещалась магнитная система, на одном конце мишени имели небольшой наклон в сторону, где раньше была область с максимальной скоростью эрозии, тем самым, снижая величину магнитного поля в этой области. На противоположном конце мишени рельсы имели наклон в другую сторону. Такой подход позволил улучшить однородность толщины нанесенной пленки до $\pm 3-4\%$.

В протяженных магнетронах большое влияние на распределение толщины пленки играют размер и положение анодов. Если электронный ток, собираемый анодом, становится меньше тока, задаваемого источником питания, то анод приобретает положительный потенциал по отношению к плазме [96]. У маленьких анодов положительный потенциал достигает таких высоких значений, что вокруг них создается плазма. Эта плазма играет роль источника ионов, которые дрейфуют к катоду и изменяют скорость его распыления в локальных областях. Таким образом, меняя положение анода можно регулировать скорость нанесения пленки на заданных участках.

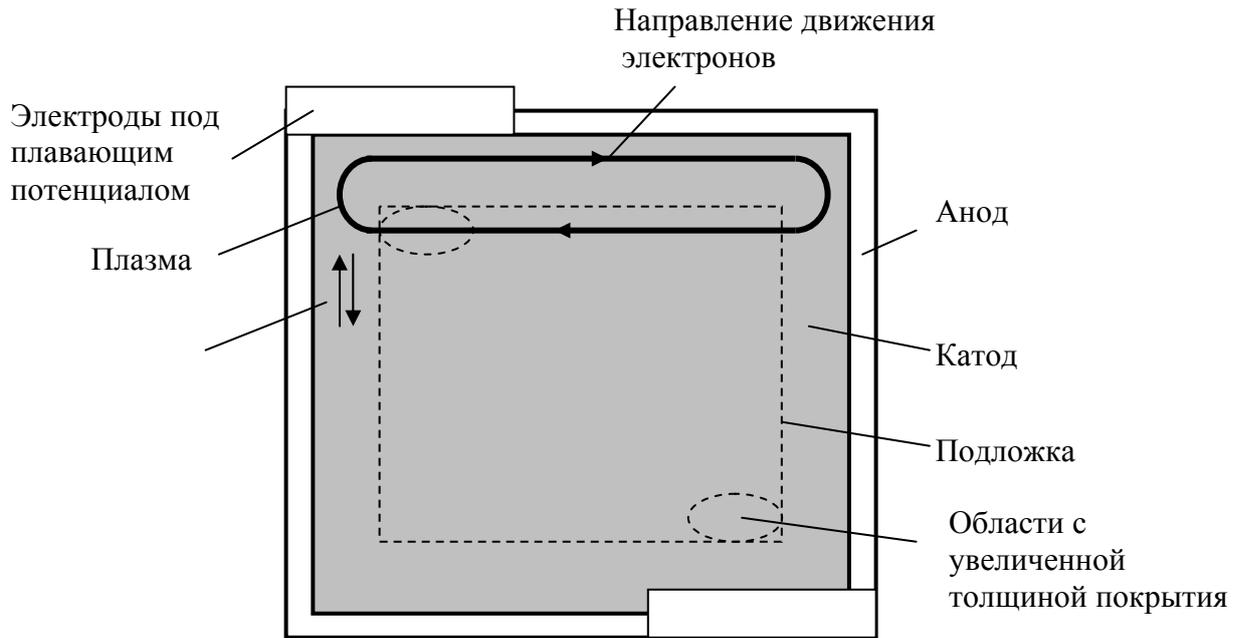


Рис. 1.30. Магнетронная распылительная система со сканирующей магнитной системой (вид сверху) [94].

В работе [97] используются аноды, представляющие собой металлические щетки, нанизанные на стержень, как показано на рис. 1.31. Эти аноды имеют длину, соизмеримую с длиной катода и располагаются в близости от него. Утверждается, что плотность расположения щеток на таких анодах влияет на распределение толщины наносимой пленки.

Одним из недостатков протяженных магнетронов является меньшая скорость нанесения покрытия на части подложки, расположенные вблизи концов магнетрона. Это происходит вследствие того, что распыленный материал летит на подложку не под прямым углом, а распределяется по закону косинуса. Поэтому часть материала, распыленного с концов мишени не попадает на подложку. На рис. 1.32 показано типичное распределение толщины нанесенного покрытия по длине мишени. Зона однородности, показанная на рисунке, уменьшается с увеличением расстояния между мишенью и подложкой. Для достижения однородности толщины покрытия на всей площади подложки необходимо использовать либо магнетроны с мишенью, которая на 20-40 см длиннее, чем обрабатываемая подложка, либо магнетроны с модифицированными магнитными системами у которых объем распыленного материала на концах мишени больше чем на ее центральной части.

Например, литературе [89] в магнетроне с цилиндрической вращающейся мишенью использовалась магнитная система, имеющая на концах асимметричные выступы. На рис. 1.33 справа показана форма получаемой эрозионной канавки, профиль эрозии мишени и распределение толщины пленки для такого магнетрона. Видно, что по сравнению с обычным магнетроном зона однородности пленки расширилась за счет увеличения объема материала, распыленного с концов мишени.

В литературе [98] расширение зоны однородности от 220 до 350 мм при длине плоской мишени 440 мм достигалось за счет увеличения скорости распыления концов мишени. Для этого использовалось локальное увеличение магнитного поля, создаваемого концевым магнитом 4 (рис. 1.34). Величина магнитной индукции концевого магнита определяла степень увеличения магнитного поля, а величина зазора ΔX степень его локализованности. Недостатком этого метода вероятнее всего будет низкий коэффициент использования мишени из-за быстрой эрозии ее концевых частей.

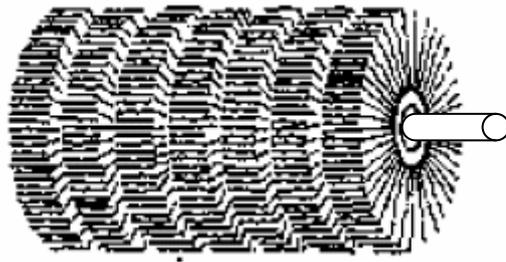


Рис. 1.31. Конструкция анода из металлических щеток [97].

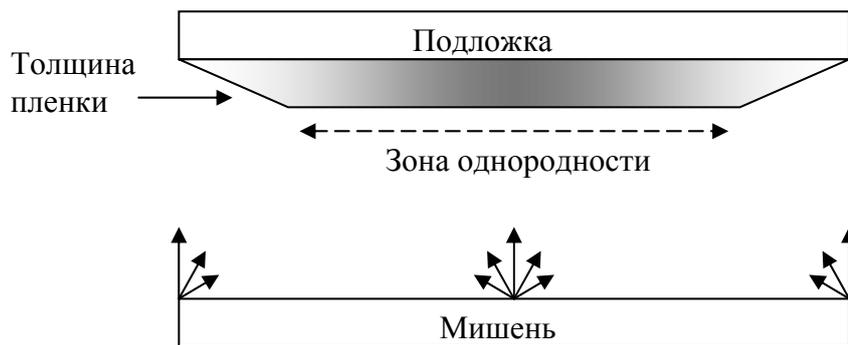


Рис. 1.32. Схема распределения толщины пленки по длине мишени протяженного магнетрона.

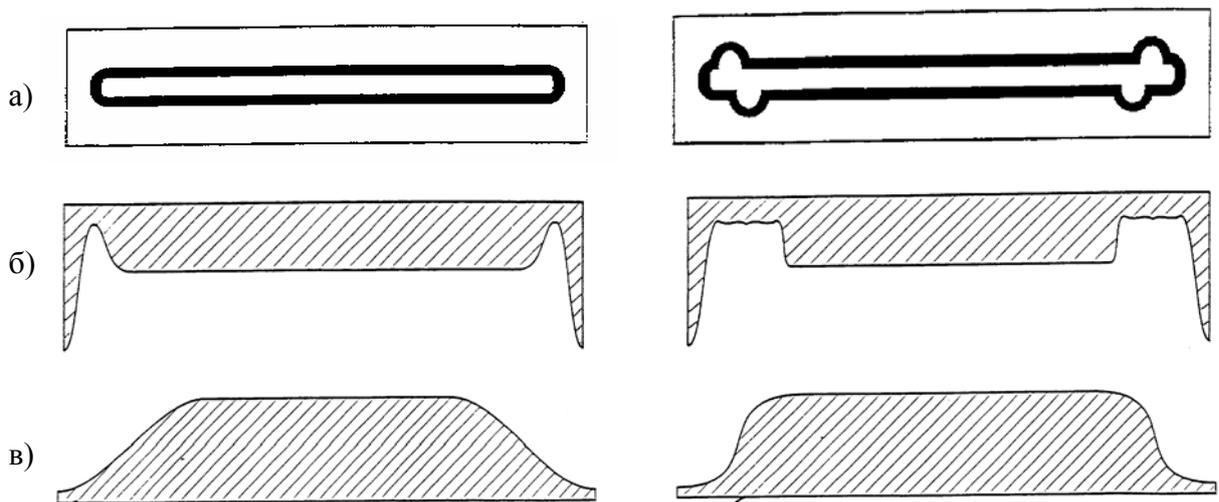


Рис. 1.33. Профили эрозии мишени и распределения толщины пленки для обычного магнетрона (слева) и магнетрона с магнитной системой, имеющей выступы на концах (справа) [89].

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

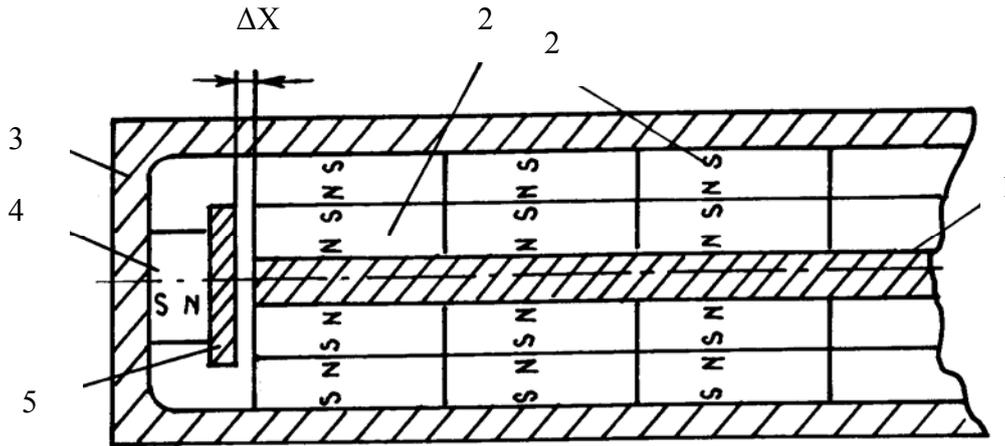


Рис. 1.34. Конструкция магнитной системы магнетрона (вид сверху) [98].
1- центральный магнитопровод, 2- постоянные магниты, 3- внешний магнитопровод, 4- концевой магнит, 5- концевой наконечник.

Ионное воздействие на поверхность растущей пленки.

В «обычных» или «сбалансированных» магнетронных распылительных системах плазма локализуется магнитным полем у поверхности распыляемого катода и область плотной плазмы простирается не более чем на 50 мм от его поверхности. Поэтому плотность ионного тока на подложки находящиеся на большем расстоянии (обычно $\ll 1$ мА/см^2) недостаточна для того чтобы влиять на морфологические, композиционные и кристаллизационные свойства наносимых покрытий. Плотные покрытия без избыточных внутренних напряжений обычно получают при бомбардировке большими потоками (> 1 мА/см^2) относительно низкоэнергетичных (100 эВ) ионов [99]. Такие условия обеспечиваются в несбалансированных магнетронных распылительных системах, впервые описанных в 1986 году [100]. Такое название они получили благодаря конструкции магнитной системы, создающей магнитное поле, часть линий которого не замыкается на расположенный рядом магнит с противоположным полюсом, а направляется в сторону подложки (рис. 1.35). В конструкции магнетрона типа 2, представляющей наибольший практический интерес, это может достигаться, например, если магниты внешнего ряда значительно превосходят по величине магниты центрального ряда. Наличие несбалансированных линий магнитного поля дает возможность вторичным электронам уходить по ним в сторону подложки и совершать там ионизацию газа.

Конструкция несбалансированного магнетрона типа 1 не получила широкого распространения, т.к. в ней несбалансированные линии магнитного поля направлены в сторону стенок камеры в результате чего плотность плазмы у подложки низкая. Магнитное поле в несбалансированных магнетронах может создаваться как постоянными магнитами [101], так и магнитными катушками [102]. Большой интерес представляют конструкции магнетронов, позволяющие регулировать степень ионного воздействия на растущую пленку непосредственно во время ее нанесения. В литературе [103] описывается конструкция небольшого планарного магнетрона, в котором магнитное поле создается с помощью магнитных катушек. Утверждается, что путем изменения тока в этих катушках можно реализовать оба типа конфигурации магнитного поля несбалансированного магнетрона, а также плавный переход между ними.

Изменять степень несбалансированности магнетрона можно и с помощью магнитных систем на постоянных магнитах [99]. Для этого внешний и внутренний ряды магнитов делаются подвижными относительно друг друга. В сбалансированном режиме внешние магниты отодвинуты на 15 мм от мишени, в то время как внутренние магниты максимально к ней приближены.

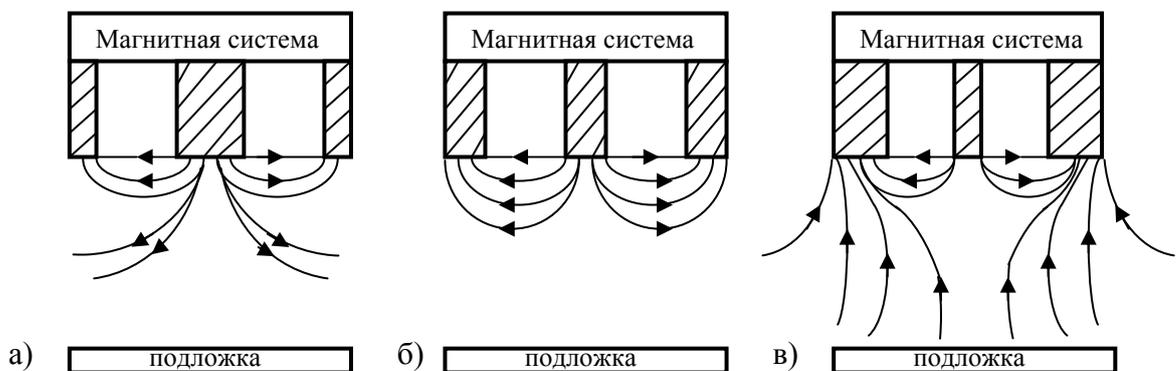


Рис. 1.35. Возможные конфигурации магнитного поля [99]:
 а – несбалансированный магнетрон (Тип 1), б – сбалансированный магнетрон,
 в - несбалансированный магнетрон (Тип 2).

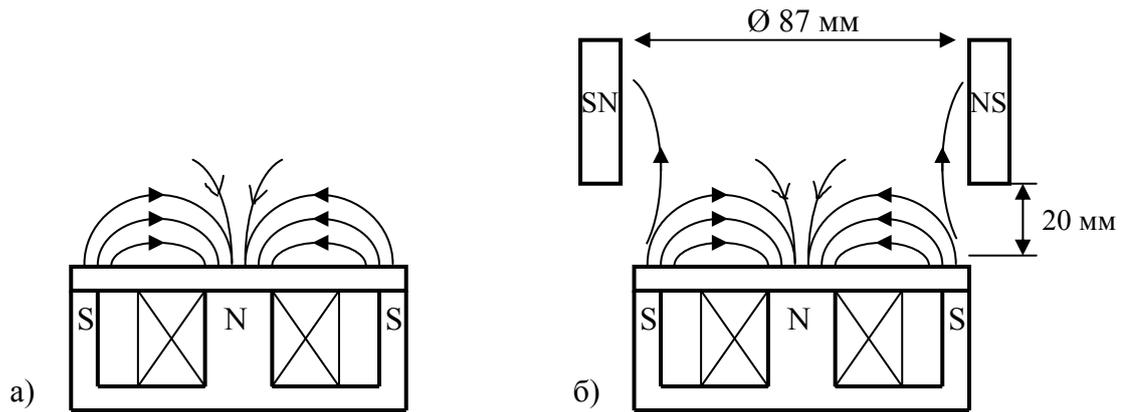


Рис. 1.36. Схематическое изображение конфигурации магнитного поля в обычном (а) магнетроне и магнетроне с дополнительным удержанием плазмы (б) [104].

Если в слабо несбалансированном режиме все магниты приближены к мишени, то в сильно несбалансированном режиме к ней приближены только внешние магниты, а внутренние отодвинуты вглубь магнетрона на 15 мм.

В литературе [104] предложена конструкция плоского круглого магнетрона с дополнительным удержанием плазмы. Особенностью этой конструкции является наличие системы из 8 дополнительных постоянных магнитов (размером $40 \times 12 \times 10$ мм), расположенных на диаметре 87 мм и на расстоянии 20 мм от мишени, как показано на рис. 1.36,б. Все дополнительные магниты имеют одинаковую полярность с внутренним полюсом магнетрона. При такой конструкции, часть линий магнитного поля, исходящих из внешнего кольца магнитов, не замыкается на внутреннем полюсе магнетрона, а направляется в сторону от мишени, как в несбалансированном магнетроне 2-го типа. Это приводит к дополнительному удержанию плазмы между мишенью и подложкой. Измерение параметров плазмы показало, что в магнетроне с дополнительным удержанием плазмы концентрация электронов в 2 раза, а температура электронов почти на порядок превышает эти параметры для обычного магнетрона во всех исследуемых точках, располагаемых на расстоянии от 15 до 80 мм от мишени.

Изобретение несбалансированных магнетронов расширило возможность регулировать свойства наносимых покрытий. Известно, что свойства последних определяются их микроструктурой и химическим составом. Тип микроструктуры (M) покрытия зависит от параметров процесса, при котором оно наносилось, например, $M = f(T/T_M)$, $M = f(T/T_M, P_{Ar})$, $M = f(T/T_M, U_S)$, $M = f(T/T_M, E_p)$, где T и T_M – температура подложки и температура плавления материала покрытия, соответственно, P_{Ar} – давление

аргона, U_S – смещение подложки и E_p – энергия, приходящаяся на один наносимый атом. Микроструктура пленок может быть разделена на четыре зоны, представленные на рис. 1.37 [36]:

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

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

Проблема «исчезающего» анода.

Под термином «исчезающий» анод подразумевается потеря анодом способности собирать электроны из плазмы и, тем самым, замыкать электрический ток, в результате покрытия поверхности анода, независимо оттого, что он представляет собой, стенки вакуумной камеры или отдельный элемент, диэлектрической пленкой во время процесса реактивного напыления. Наличие диэлектрической пленки на аноде может также привести к накоплению на ее поверхности электронов, электрическому пробоя пленки и попаданию материала анода на подложку. Даже если дугообразование не происходит, накопление заряда вызывает электрические поля, которые влияют на сбор электронов анодом и создают неоднородности плотности плазмы вдоль протяженных поверхностей. Поэтому, для нормального функционирования магнетронной распылительной системы приходится часто производить механическую чистку анодов, либо заменять их новыми. Срок службы анодов может быть продлен за счет использования специальных их конструкций.

В работе [97], как уже упоминалось выше, в качестве анодов использовались проволочные кольца с внешним диаметром 7.6 см, состоящие из приблизительно 2000 проволочек. Каждая проволочка имеет толщину, достаточную для того, чтобы не разрушиться во время протекания больших токов. Считается, что такая конструкция анодов менее восприимчива к наращиванию диэлектрического материала. Сильное электрическое поле, возникающее около каждого острия достаточно для пробоя диэлектрического материала и предотвращения его накопления на анодной поверхности. Острия анода также облегчают распределение и рассеивание тепла. Аноды могут

заземляться либо подключаться к отдельному источнику питания для подачи на них потенциала смещения. Утверждается, что аноды с проволочными кольцами могут работать более 300 часов при реактивном нанесении таких материалов как диоксид и нитрид кремния.

В литературе [105] рассматривалось несколько возможных конструкций анода, способных увеличить длительность его работы. На рис. 1.38,а показана конструкция анода, представляющего собой набор пластин, расположенных с задней и боковых сторон распыляемого катода. Число пластин должно быть таким, чтобы суммарная площадь их поверхности была равна или превышала площадь стенок вакуумной камеры. Зазор между пластинами должен в 3-5 раз превышать длину темного катодного пространства. Задачей такой конструкции анодов является создание максимально возможной площади чистой и проводящей поверхности.

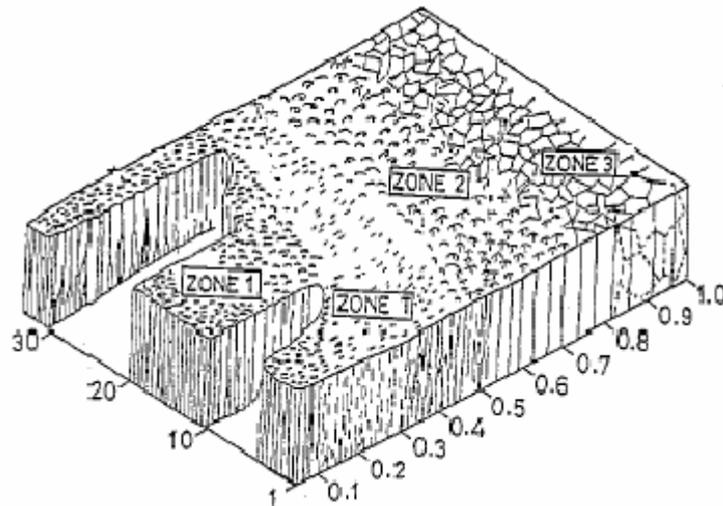


Рис. 1.37. Микроструктура тонкопленочных покрытий согласно зонной модели [36].

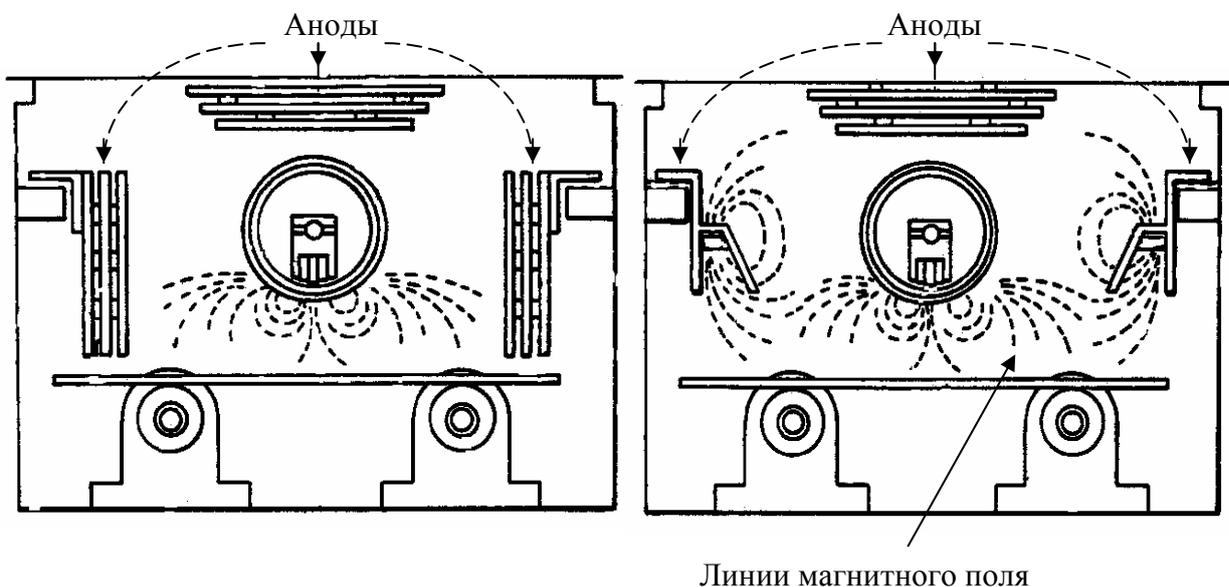


Рис. 1.38. Два варианта конструкций анодов [105]:

- а) пластинчатые аноды с большой суммарной площадью поверхности;
- б) аноды с постоянными магнитами.

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

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

На рис. 1.38,б представлена конструкция анода, использующая постоянные магниты для захвата электронов, покидающих магнитную ловушку у поверхности мишени, и направления их вдоль силовых линий магнитного поля в сторону анода.

Одним из способов решения проблемы исчезающего анода является использование так называемых дуальных магнетронов, изобретенных в 1988 году [106]. Они представляют собой два протяженных магнетрона, расположенных в непосредственной близости друг от друга и подключенных к одному среднечастотному источнику питания (рис. 1.39). При этом во время одной полуволны импульса первый магнетрон играет роль катода, а второй магнетрон роль анода. На второй полуволне полярность магнетронов меняется на противоположную. Тонкий слой диэлектрической пленки, образующейся на магнетроне, играющем роль анода, легко распыляется затем за время, когда он становится катодом. Проблема исчезающего анода полностью решается при смене функций катода и анода с частотой ~ 40 кГц. Время непрерывной работы дуальных магнетронов в реактивной атмосфере определяется только временем жизни мишени. Дуальные магнетроны имеют также и недостатки, основными из которых является сложность конструкции и, как следствие, большая стоимость. Серьезную проблему, создает магнитное поле на поверхности магнетрона, когда он играет роль анода. Магнитное поле препятствует потоку электронов достичь анода, что увеличивает его потенциал относительно плазмы.

Эти недостатки дуальных магнетронов устраняются в случае использования одиночного магнетрона с парой анодов, подключенных к источнику питания переменного тока, согласно схеме на рис. 1.40 [107]. Система работает следующим образом. Когда анод 1 становится положительным относительно анода 2, то он начинает собирать электроны. Если его размеры достаточны и магнитное поле отсутствует, его потенциал становится близким к потенциалу плазмы. В это время катод и анод 2 находятся под отрицательным

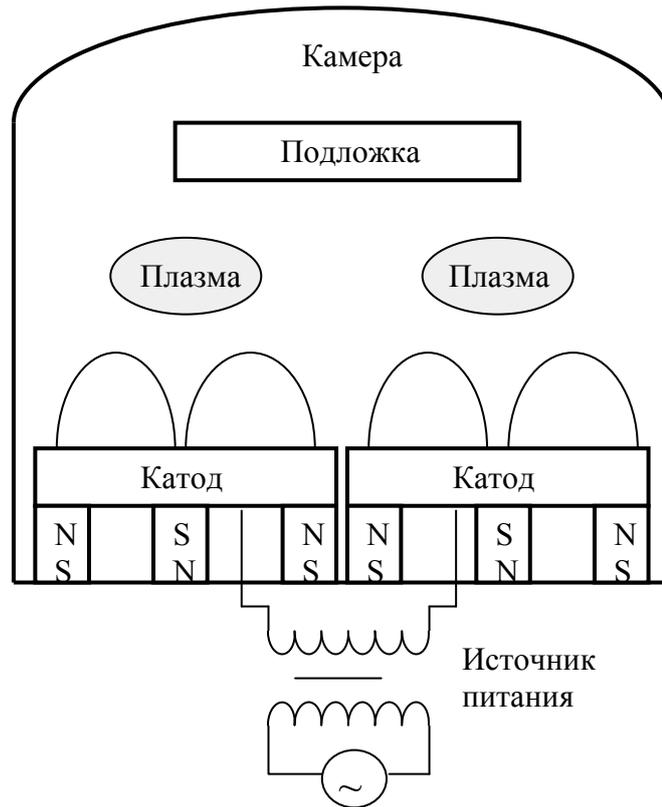


Рис. 1.39. Схема дуальной магнетронной распылительной системы.

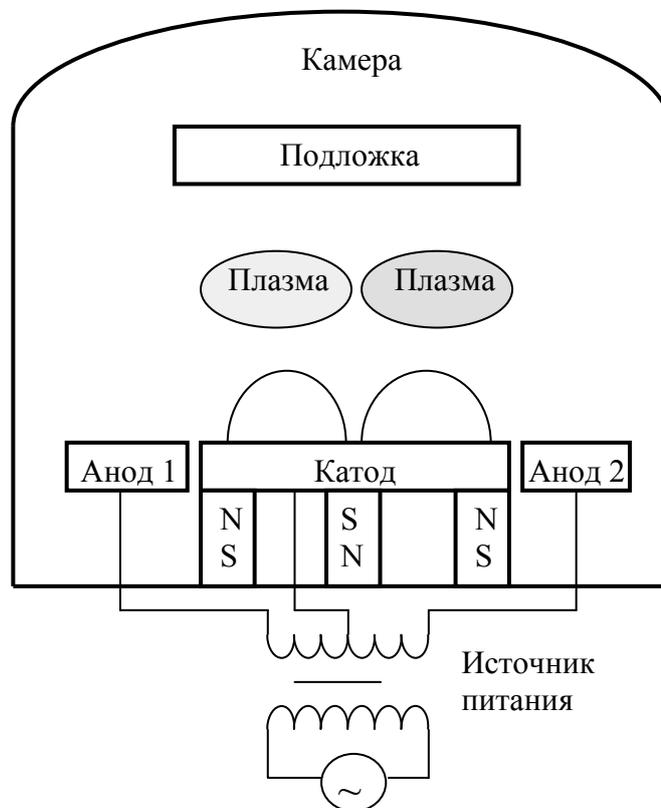


Рис. 1.40. Схема магнетронной распылительной системы с дублирующим анодом [107].

потенциалом относительно плазмы и подвергаются распылению ионами. Затем полярность напряжения на анодах меняется, а катод продолжает оставаться под тем же отрицательным напряжением, равным половине полного напряжения на вторичной обмотке.

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

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

1.2. Свойства и методы нанесения твердых углеродных покрытий и ультратонких пленок серебра.

Уникальные свойства аморфных алмазоподобных покрытий (АПП) уже более 30 лет вызывают, не имеющий себе равного, интерес к ним. Термин «алмазоподобные» имеет отношение к покрытиям, частично или полностью состоящим из атомов углерода с sp^3 -гибридизацией электронных оболочек, но не содержащих крупных кристаллитов. Такие покрытия подразделяются на два больших класса. К первому относятся твердые покрытия на основе аморфного углерода (а-С пленки), наносимые методом физического газофазного осаждения. Свойства а-С пленок напрямую зависят от соотношения атомов углерода с sp^3 и sp^2 электронной гибрилизацией. Наибольший практический интерес представляют пленки со значительной долей алмазоподобной компоненты ($> 50\%$). Они имеют твердость более 20 ГПа, низкий коэффициент трения и, при наличии достаточной адгезии, могут использоваться в качестве износостойких в трущихся металлических парах [108]. Присутствие большого числа атомов углерода с sp^2 гибрилизацией не сказывается на твердости АПП из-за отсутствия протяженных фрагментов кристаллического графита.

Ко второму классу АПП относятся гидрогенизированные аморфные углеродные покрытия (а-С:Н), наносимые методом химического газофазного осаждения. Они отличаются высоким содержанием водорода (до 50%). Количество водорода, также как и соотношение sp^3 и sp^2 углерода, влияет на свойства а-С:Н пленок. Так, например, твердость покрытия обратно пропорциональна, а его прозрачность в видимом диапазоне

прямо пропорциональна доле водорода [109]. Кроме того, известно, что водород в атомарном состоянии способствует стабилизации алмазоподобной компоненты. Как правило, а-С:Н пленки, содержащие около 50% водорода уже обладают повышенной твердостью (5-10 ГПа), но еще являются достаточно прозрачными в видимой области спектра. Такие покрытия могут быть использованы в качестве защитных на деталях из мягких оптических материалов, например, на пластиковых линзах, фотошаблонах и др. [110].

Наиболее распространенными в настоящее время являются методы нанесения твердых углеродных покрытий из холодной неравновесной плазмы. Они не требуют нагрева рабочего газа для его диссоциации, как это делается в случае пиролиза углеводородов методом горячей нити [111] или в пламени газовой горелки [112]. При этом исключается нагрев подложки, приводящий к графитизации sp^3 углерода, и появляется возможность наносить пленки на легкоплавкие диэлектрики. Процесс образования а-С и а-С:Н пленок может происходить как путем конденсации из ионно-плазменных потоков на подложке, так и путем нуклеации и роста непосредственно в газовой фазе, активируемой электрическим разрядом [113]. Физические механизмы этих явлений, а также характеристики создаваемой при этом плазмы существенно различаются. Поэтому далее они будут рассмотрены отдельно и более подробно.

На сегодняшний день во многих областях науки находят применение ультратонкие металлические пленки (Au, Ag, Cu) и многослойные структуры с такими пленками. Интерес ученых и разработчиков аппаратуры к пленкам толщиной до 20 нм вызван тем, что они обладают уникальными свойствами, нехарактерными для материалов в массивном состоянии. Это происходит в результате того, что атомы поверхностного слоя связаны меньшим числом химических связей с соседними атомами по сравнению с атомами, находящимися в объеме. Поэтому изменяется взаимное расположение атомов поверхностного слоя, как вдоль поверхности, так и поперек ее [114]. Наибольшее применение нашли ультратонкие пленки серебра. Они используются в качестве активных поверхностей в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния [115], для уменьшения износа твердых смазывающих покрытий [116], в полупроводниковой промышленности [117]. Большой интерес вызывает их использование в качестве основного функционального слоя многослойных спектрально селективных покрытий на архитектурных и автомобильных стеклах [118], поскольку серебро обладает высоким коэффициентом отражения для ИК излучения и высокой прозрачностью в видимом диапазоне спектра.

1.2.1. Свойства твердых углеводородных покрытий, формируемых из углеводородной плазмы газового разряда низкого давления.

В осаждении а-С:Н пленок задействован механизм конденсации на подложке ионно-плазменных потоков, формируемых из углеводородной плазмы. Наиболее распространенным методом получения объемной углеводородной плазмы является использование тлеющего, ВЧ и СВЧ разрядов и их модификаций.

Впервые для осаждения а-С:Н пленок было предложено использовать тлеющий разряд постоянного тока. В работе [1] подробно описан процесс осаждения а-С:Н пленок с помощью плазмы данного разряда. Плоские проводящие подложки помещались на вращающуюся платформу, которая являлась катодом, а в качестве анода использовалась вакуумная камера. Между электродами подавалось постоянное напряжение величиной 1 кВ. Давление метана в камере и мощность разряда изменялись в пределах 40-120 мТорр и 100-250 Вт соответственно. Скорость роста пленки составляла 720 нм/ч, ее твердость достигала 25 ГПа, а отношение атомов углерода с тетрагональными и тригональными связями (sp^3/sp^2) равнялось 0.63. Несмотря на низкое содержание алмазоподобного углерода, данные покрытия имеют хорошие трибологические свойства и могут использоваться в парах трения.

Достоинством тлеющего разряда является простота его реализации, но существует ряд факторов, ограничивающих его использование. Главным из них является то, что подложка находится на катоде под постоянным отрицательным потенциалом порядка 1000 В. Так как наносимые а-С:Н пленки обладают хорошими изолирующими свойствами, то их поверхность заряжается разрядным током и перестает бомбардироваться ионами. Зарядка пленки может также привести к ее пробое, что скажется на качестве пленки. К недостаткам тлеющего разряда можно также отнести высокие рабочие давления (10-300 мТорр), низкую концентрацию плазмы (примерно 10^9 см⁻³) и небольшие плотности тока на подложке (0.1-0.2 мА/см²). Это приводит к тому, что в ионно-плазменном потоке на подложку доля ионов не превышает 3-5%. Поэтому получающиеся пленки содержат большое количество полимероподобной фазы вследствие недостаточной энергии на осаждающийся атом углерода (10-20 эВ) [119].

В литературе [120] для нанесения а-С:Н пленок использовался тлеющий разряд с полым катодом, достоинством которого является более высокая концентрация плазмы (10^{10} - 10^{11} см⁻³). Параметры процесса нанесения а-С:Н пленок, с этаном в качестве рабочего газа, были приведены в таблице 1.1. Для получения пленок из метана

использовались те же параметры, кроме его расхода, который составлял 50 мл/мин. Свойства полученных пленок в зависимости от типа рабочего газа приведены в таблице 1.10.

Таблица 1.10. Свойства а-С:Н покрытий нанесенных с помощью тлеющего разряда с полым катодом.

Рабочий газ	Этан	Метан
Скорость нанесения, мкм/ч	12	3-4
Износостойкость, м ³ /Нм	$8 \cdot 10^{-15}$	$0.5 \cdot 10^{-15}$
Твердость, ГПа	15	20
Модуль Юнга, ГПа	150	175
Содержание металла (Ti), ат.%	0.1	1
Сопротивление, Ом	3	0.05
Коэффициент трения	-	0.17

Пленки, нанесенные из метана, имеют лучшие механические и трибологические свойства. Исследование пленок с помощью сканирующего микроскопа показало значительное отличие в их микроструктуре. Так, пленки, полученные из этана, имеют структуру, состоящую из мелких частиц, встроенных в аморфную матрицу, а пленки из метана имеют плотную столбчатую структуру. Возможной причиной этого является тенденция к полимеризации молекул этана вследствие их множественных химических связей и низкая скорость диффузии при данном давлении, которая может привести к включению макрочастиц в растущую пленку. Также было обнаружено, что нанесение слоя титана толщиной 330 нм перед нанесением углеродной пленки позволяет значительно повысить адгезию последней к подложке.

Первые результаты по использованию плазмы ВЧ разряда для нанесения а-С:Н пленок были получены в начале 1980-х годов [121]. Достоинством этого разряда является возможность нанесения а-С:Н пленок на диэлектрические подложки, так как заряд не скапливается на их поверхности. Кроме того, ВЧ разряд характеризуется большей концентрацией плазмы (10^{10} см^{-3}) и меньшими рабочими давлениями (0.1-100 мТорр), чем тлеющий разряд постоянного тока.

В работе [122] подробно описано влияние параметров процесса нанесения а-С:Н пленок ВЧ разрядом емкостного типа на их механические и трибологические свойства. В качестве рабочего газа использовался метан, давление которого изменялось в пределах от 0.7 до 10.7 Па. В данной работе отрицательный постоянный потенциал самосмещения

изменялся от -100 до -1000 В. Исследования показали, что увеличение потенциала самосмещения приводит к увеличению температуры на подложке, снижению внутренних напряжений, твердости и плотности пленки. Утверждается, что самосмещение является главным параметром, определяющим основные свойства а-С:Н пленок, в то время как давление больше связывается со скоростью роста пленки и эффективностью процесса нанесения. Обнаружено, что износостойкость пленки повышается с увеличением ее твердости. В свою очередь твердость и внутренние напряжения пленки увеличиваются с повышением плотности пленки. Характеристики полученных пленок и параметры их нанесения объединены в таблице 1.11.

Таблица 1.11. Свойства и параметры нанесения а-С:Н покрытий полученных с помощью ВЧ разряда.

Давление, Па	1.7	1.7	9.2	9.2	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	0.7	10.6
Самосмещение, -В	241	800	232	800	550	550	550	550	550	101	550
Температура нанесения, °С	25	117	42	188	70	82	89	82	82	52	112
Скорость роста, нм/мин	5.2	10	8.7	10.3	7.8	7	8	8.6	7.3	5.7	14.7
Плотность, г/см ⁻³	1.87	1.8	1.7	1.3	1.4	1.53	1.51	1.53	1.48	1.78	1.6
Твердость, ГПа	18.9	18.5	16.3	10	11.9	14	13.3	16.3	12.8	23.7	19.7
Внутренние напряжения, ГПа	2.1	1.2	1.6	0.3	0.7	0.9	0.7	0.9	0.9	1.6	1.2
Содержание водорода, %	24	23	29	27	29	24	28	30	22	26	27
Износостойкость, мк ³ ·10 ⁶	1	0.8	1.03	2.04	1.19	0.95	1.05	1.32	1.39	0.89	1.17

Авторы считают, что наиболее оптимальными условиями нанесения износостойких пленок являются низкое давление (0.7-2.5 Па) и среднее значение потенциала самосмещения (около -550 В). Похожие результаты были опубликованы в работах [123] и [124], где исследовалось влияние величины самосмещения и давления на свойства пленок, нанесенных из метана и ацетилена.

В работе [125] исследовалось влияние температуры подложки на свойства а-С:Н пленок нанесенные при частоте 35 кГц, несмотря на то, что обычные ВЧ источники работают на частоте 13.56 МГц. В экспериментах использовалась диодная система электродов без блокирующего конденсатора в цепи и поэтому отрицательное самосмещение на катоде не возникало. В качестве рабочего газа использовалась смесь

метана с водородом при давлении 100 мТорр, в которой содержание метана равнялось 25 %. Скорость нанесения а-С:Н пленки составила 42 нм/ч, что значительно меньше, чем в системе, работающей на частоте 13.56 МГц вследствие меньшей эффективности диссоциации метана на низких частотах. Однако в случае низких частот ионы в плазме приобретают бóльшую кинетическую энергию, что положительно сказывается на качестве пленки. Увеличение температуры подложки приводит к уменьшению скорости нанесения пленки, что, по-видимому, связано с эффектом травления пленки атомарным водородом [126]. Также показано, что увеличение температуры подложки от 100 до 300°C приводит к увеличению плотности пленки, снижению содержания в ней водорода и улучшению адгезии. Но, к сожалению, это также приводит к снижению твердости пленки вследствие графитизации алмазоподобного углерода.

Основным недостатком ВЧ разряда с диодной системой электродов является отсутствие независимого контроля параметров разряда и смещения на подложке. Зависимость потенциала смещения от соотношения площадей катода и анода является большим недостатком с точки зрения универсальности технологии. Также крайне плохо, что поток ионов на подложку и их энергия взаимосвязаны и не могут изменяться независимо.

В работе [127] а-С:Н пленки наносились с помощью многоструйного источника ВЧ плазмы с полым катодом, работающего на частоте 13.56 МГц. Метан и ацетилен как источники углерода напускались в пространство между источником и подложкой. В качестве транспортирующего газа использовался гелий. При мощности разряда 400 Вт максимальный потенциал самосмещения достигал 450 В. В общей сумме 48 плазменных струй извлекалось из отверстий в катоде, имеющем диаметр 152 мм. Давление в камере изменялось от 50 до 100 Па. Максимальная измеренная концентрация плазмы равнялась $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Такую плотность плазмы нельзя получить с помощью простого ВЧ разряда с диодной системой электродов. Однородность пленки лежала в пределах $\pm 3.5 \%$ на подложке диаметром 12.5 см. Для данного метода характерна скорость нанесения пленки 4.8 мкм/ч (в метане). Пленки, выращенные из метана, имеют меньшее содержание водорода и большую плотность, чем пленки, выращенные из ацетилена. Однако последние наносятся с большей скоростью (9.6-12 мкм/ч). Возможно, это происходит вследствие увеличения ионизации вызываемой атомарным водородом из диссоциирующих молекул ацетилена [128]. Было обнаружено, что при увеличении потенциала самосмещения размеры микрокристаллов графита сначала увеличивались, а затем начали снижаться. Оптимальное значение потенциала самосмещения находилось в

диапазоне от -350 до -420 В. В этом случае пленки имели максимальное содержание sp^3 углерода, максимальную твердость (30 ГПа) и коэффициент преломления (2.3). Показано, что твердость и коэффициент преломления а-С:Н пленки коррелируют с ее размером зерна.

Одним из факторов, определяющих стоимость и время производства а-С:Н пленок, является скорость их нанесения, которая в свою очередь зависит от плотности углеводородной плазмы. В обычных системах плотность плазмы повышается за счет увеличения ВЧ мощности. Однако это также приводит к увеличению потенциала самосмещения и графитизации а-С:Н пленки в случае высоких энергий ионов. Наиболее выгодным является повышение плотности плазмы вследствие ее локализации магнитным полем. Так в литературе [129] описан способ нанесения а-С:Н пленок из плазмы ВЧ разряда (13.56 МГц) с магнитным удержанием. Магнитное поле с максимумом 200 Гс, созданное с помощью магнитных катушек, направлялось параллельно плоскому катоду и, соответственно, перпендикулярно линиям электрического поля. Нанесение пленки происходило в среде чистого метана при давлении 20 мТорр. При фиксированной ВЧ мощности потенциал самосмещения уменьшался примерно на 100 В при наложении магнитного поля величиной 100 Гс, в то время как скорость роста пленки увеличивалась. Если без магнитного поля скорость пленки при мощности 40 Вт равнялась 144 нм/ч, то при использовании магнитного поля она выросла почти на порядок и составила 1380 нм/ч. Это произошло в результате увеличения скорости диссоциации частиц в более плотной плазме. Кроме того, наложение магнитного поля привело к небольшому улучшению свойств пленки, т.е. к снижению шероховатости пленки от 0.12 до 0.06 нм, увеличению твердости от 20 до 22 ГПа и модуля упругости от 200 до 220 ГПа. Магнитное поле, сильно снижающее подвижность электронов поперек своих силовых линий, значительно повышает плотность плазмы.

Также об а-С:Н пленках, нанесенных с помощью ВЧ плазмы с магнитным полем говорится в литературе [130]. Полученные пленки имели твердость 50 ГПа, содержание sp^3 углерода и водорода 50% и 29%, соответственно.

ВЧ разряд емкостного типа может применяться также и для плазменно-иммерсионного ионного осаждения (ПИИО) [131]. В Лос-Аламосской национальной лаборатории (США) для этих целей использовалась цилиндрическая камера диаметром 1,5 м и длиной 4,6 м. В качестве рабочего газа использовался ацетилен, давление в камере составляло от 0,07 до 0,33 Па. Разряд мощностью 100-1000 Вт возбуждался в камере с помощью ВЧ (13,56 МГц) антенны (катод), а заземленная камера использовалась как анод,

при этом концентрация плазмы изменялась в пределах 10^8 - 10^9 см⁻³. Подложки располагались в центре камеры на отдельном держателе, а площадь обрабатываемой поверхности достигала 3 м². Благодаря большой длине свободного пробега (15-20 см), плазма заполняла однородно (с точностью $\pm 10\%$) весь рабочий объем. На подложкодержатель подавались прямоугольные импульсы напряжения смещения амплитудой от -200 до -4000 В, длительностью 20 мкс и частотой около 12 кГц. Аморфные гидрогенизированные алмазоподобные пленки наилучшего качества были получены при давлении 0,07 Па и амплитуде импульса смещения -600 В. Твердость пленок достигала 26 ГПа, доля sp^3 -связанного углерода составляла 50-70%, а содержание водорода – около 20%. Однако, скорость осаждения покрытия в данном режиме составляла всего 150 нм/час, что обусловлено низким рабочим давлением и низкой концентрацией плазмы.

Следует уделить отдельное внимание стадии предварительной плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) подложки, так как этот этап является важным в достижении адгезии к ней а-С:Н пленки. Известно, что углеродные покрытия имеют хорошую адгезию к карбидообразующим материалам (Si, Ti, Mo, некоторые виды сталей) и не имеют ее вовсе к материалам, которые не образуют химически устойчивых соединений с углеродом (Cu). Переходный адгезионный слой может быть образован с помощью предварительной имплантации подложки углеродосодержащими ионами, а затем с помощью ионного перемешивания атомов пленки и подложки на начальных стадиях роста покрытия. Причем, переходный слой может представлять собой как химическое соединение (карбид), так и просто твердый раствор углерода, например, в металле [119].

Триодная геометрия электродов хорошо приспособлена для этих целей и позволяет реализовать процесс предварительной ПИИИ в тлеющем разряде постоянного тока или в ВЧ разряде. В работе [132] помимо процесса нанесения а-С:Н пленки большое внимание уделено изучению ПИИИ. В цилиндрической камере диаметром 50 см и длиной 65 см с помощью антенны возбуждался ВЧ разряд (13,56 МГц) индуктивного типа мощностью 30 Вт. Полированные пластины кристаллического кремния (100) и нержавеющей стали помещались на держателе, расположенном в центре камеры, давление метана в которой поддерживалось на уровне 0,25 Па. На подложки подавались прямоугольные импульсы смещения амплитудой от -5 до -20 кВ, длительностью 50 мкс и частотой 100 Гц. Ток смещения на подложку во время импульса составлял в среднем 300 мА, процесс имплантации продолжался 2 часа. С помощью Оже-спектроскопии было показано, что в

случае ПИИИ при напряжении смещения -20 кВ формируется переходный слой за счет того, что атомы углерода проникают вглубь подложки, и ширина этого слоя в несколько раз больше, чем в случае осаждения а-С:Н без предварительной ПИИИ. После образования переходного слоя начинается рост а-С:Н пленки на его поверхности. Исследования такой пленки с помощью рамановской спектроскопии показали, что она состоит преимущественно из sp^2 -связанного углерода, причем доля графитоподобного углерода растет с увеличением потенциала смещения от -5 до -20 кВ. Это объясняется, по-видимому, графитизацией пленки за счет перехода избыточной энергии бомбардирующих ионов в тепловую. Исследования покрытия, проведенные методом акустической эмиссии, показали значительное улучшение его адгезионных характеристик по сравнению с обычной а-С:Н пленкой, полученной методом PACVD без предварительной ПИИИ. То же самое можно сказать и о трибологических свойствах – коэффициент трения и износ покрытия, полученного методом ПИИИ, были в несколько раз ниже, чем в случае а-С:Н пленок, нанесенных любыми другими известными способами.

Низкие скорости роста покрытий в ВЧ разряде связаны, прежде всего, с низкой концентрацией и степенью ионизации плазмы. Это объясняется низким коэффициентом передачи энергии от ВЧ генератора плазме. Существенно повысить эти параметры можно, используя ВЧ-ЭЦР [133] или СВЧ-ЭЦР [134] плазму для нанесения а-С:Н покрытий.

В работе [133] исследовалось влияние характеристик плазмы ВЧ-ЭЦР разряда на свойства получаемых а-С:Н пленок. Данный разряд реализовывался в рабочем объеме с помощью наложения индуктивно возбуждаемого электрического ВЧ поля ($13,56$ МГц) и поперечного постоянного магнитного поля. В центре камеры находился держатель подложек диаметром $12,5$ см, на который подавалось ВЧ напряжение смещения. Камера заполнялась ацетиленом при давлении от $0,02$ до $0,2$ Па. Для магнитного поля соответствующего отношению циклотронной частоты к частоте электрического поля $\omega_c/\omega \approx 3,3$ наблюдалось явление электронно-циклотронного резонанса во всем диапазоне рабочих давлений. Плотность ионного тока j на подложку увеличивалась от $0,4$ мА/см² до $1,8$ мА/см² при возрастании мощности ВЧ разряда от 100 до 500 Вт и не зависела от ВЧ смещения на подложке. Напротив, энергия бомбардирующих поверхность ионов определялась ВЧ потенциалом на подложке и не зависела от мощности разряда. Характерными особенностями данного вида разряда являются низкие рабочие давления в сочетании с высокой плотностью ($>10^{13}$ см⁻³) плазмы, что приводит к высокой степени ионизации ($> 80\%$). Плотная плазма обуславливает эффективную диссоциацию и

ионизацию углеводородного газа в разряде, причем поток ионов на поверхность подложки значительно преобладает над потоком нейтральных частиц. Это приводит к образованию высококачественных а-С:Н покрытий с высокими скоростями роста. В данном случае скорость осаждения пленок зависела от плотности ионного тока на поверхность подложки (т.е. от мощности ВЧ-ЭЦР разряда) и составляла 5.4 мкм/ч при $j=1,5$ мА/см² (P=400 Вт). Полученные покрытия обладали твердостью 60 ГПа, содержали 70% sp^3 -связанного углерода, имели плотность 2,85 г/см³ и коэффициент преломления равный 2,5. Аналогичным образом могут быть получены твердые а-С:Н пленки с помощью СВЧ-ЭЦР разряда [134].

Несмотря на то, что а-С:Н пленки нанесенные с помощью плазмы ВЧ-ЭЦР и СВЧ-ЭЦР разрядов имеют высокое качество и высокие скорости роста, их применение проблематично вследствие высокой стоимости оборудования для реализации этих разрядов, сложности его изготовления и обслуживания.

Большой интерес представляет метод нанесения а-С:Н пленок из плазмы дугового разряда низкого давления. В работе [135] авторы получали а-С:Н пленки из плазменного потока, генерируемого с помощью плазменного источника на основе каскадной дуги постоянного тока. Объем плазменного дугового источника был отделен от остальной вакуумной камеры диаметром 0,5 м и длиной 1,2 м, за счет чего между ними создавался перепад давлений. Давление аргона внутри плазменного источника составляло 5×10^4 Па, напряжение и ток разряда равнялись 85 В и 20-90 А соответственно. В таких условиях в дуге генерировалась термическая плазма с концентрацией около 10^{16} см⁻³ и электронной температурой порядка 1 эВ, которая через отверстие в аноде истекала в вакуумную камеру, находящуюся под давлением 25 Па. В сформированный таким образом плазменный пучок добавлялся ацетилен.

Так как электронная температура в камере была достаточно низкой (~ 0,2 эВ), то основным механизмом разложения ацетилена в плазме был не электронный удар, а ионизация через обменно-зарядную реакцию с аргоном с последующей диссоциативной рекомбинацией. Реактивная плазменная смесь транспортировалась по направлению к водоохлаждаемому держателю образцов, температура поверхности которого достигала 100 °С. Таким образом, в данном случае углеводородные радикалы, осаждающиеся на подложку уже имели необходимую энергию (около 100 эВ) для формирования достаточно твердой а-С:Н пленки.

Качество покрытий зависело от тока разряда и от расхода ацетилена, что объясняется зависимостью степени его диссоциации от этих параметров. Твердость

полученных а-С:Н пленок составляла 13 ГПа, их плотность равнялась $1,7 \text{ г/см}^3$, содержание водорода и показатель преломления в видимом диапазоне достигали 23-34% и 2,05 соответственно. По своим параметрам данные покрытия уступают а-С:Н пленкам, полученным с помощью плазмы ВЧ, ВЧ-ЭЦР и СВЧ-ЭЦР разрядов. Однако этот недостаток компенсируется очень высокой скоростью роста покрытий, достигающей 252-258 мкм/ч.

Существуют другие конструкции источников плазмы на основе дуги, например, генератор плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда без катодного пятна в газе низкого давления («ПИНК») [136]. Данный разряд существует в области давлений 10^{-2} -1 Па, напряжение его горения составляет 50-70 В, а ток регулируется накалом нити и может достигать 100 А. При этом концентрация плазмы составляет около 10^{10} см^{-3} , а температура электронов равняется 4 эВ, причем генерируемая плазма заполняет всю анодную полость (рабочую камеру) с однородностью не хуже $\pm 20\%$ от среднего значения.

Эффективным способом нанесения а-С:Н пленок является их осаждение с помощью ионного пучка, генерируемого автономным ионным источником при разложении углеводородного газа. Известно об а-С:Н пленках, полученных с помощью ионных источников Кауфмана [137], торцевого-Холловского ИИ [138] и ИИ с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения [139]. Однако наибольший интерес представляют а-С:Н пленки наносимые с использованием протяженного ИИ с анодным слоем, поскольку он обладает наилучшими возможностями для однородного нанесения пленок на подложки большой площади. Рабочие параметры ИИ с анодным слоем были приведены в таблице 1.2. Свойства получаемых с его помощью пленок приводятся в литературе [13]. Зависимость твердости а-С:Н пленки от энергии ионов углерода показана на рис. 1.41. Максимальная твердость достигает значения 56 ГПа. Интересно отметить, что диапазон оптимальных энергий ионов, который равен 120-150 эВ для та-С пленок [140], сдвинут в сторону высоких энергий (325-750 эВ). Кроме того, не было замечено уменьшения твердости а-С:Н пленок, бомбардируемых ионами с энергией до 1000 эВ как это было в случае а-С пленок, подвергаемых воздействию ионами с энергией больше 200 эВ. Это может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, присутствие Н в процессе роста пленки может задерживать возникновение графитизации, которая вызывается термическими выбросами, производимыми высокоэнергетичными ионами при столкновении с поверхностью пленки. Во-вторых, зарядка поверхности пленки может уменьшать эффективную энергию ионов. Полученные пленки при содержании водорода 20-22% имели содержание sp^3 углерода выше 66% и плотность, равную 2.7 г/см^3 . Также

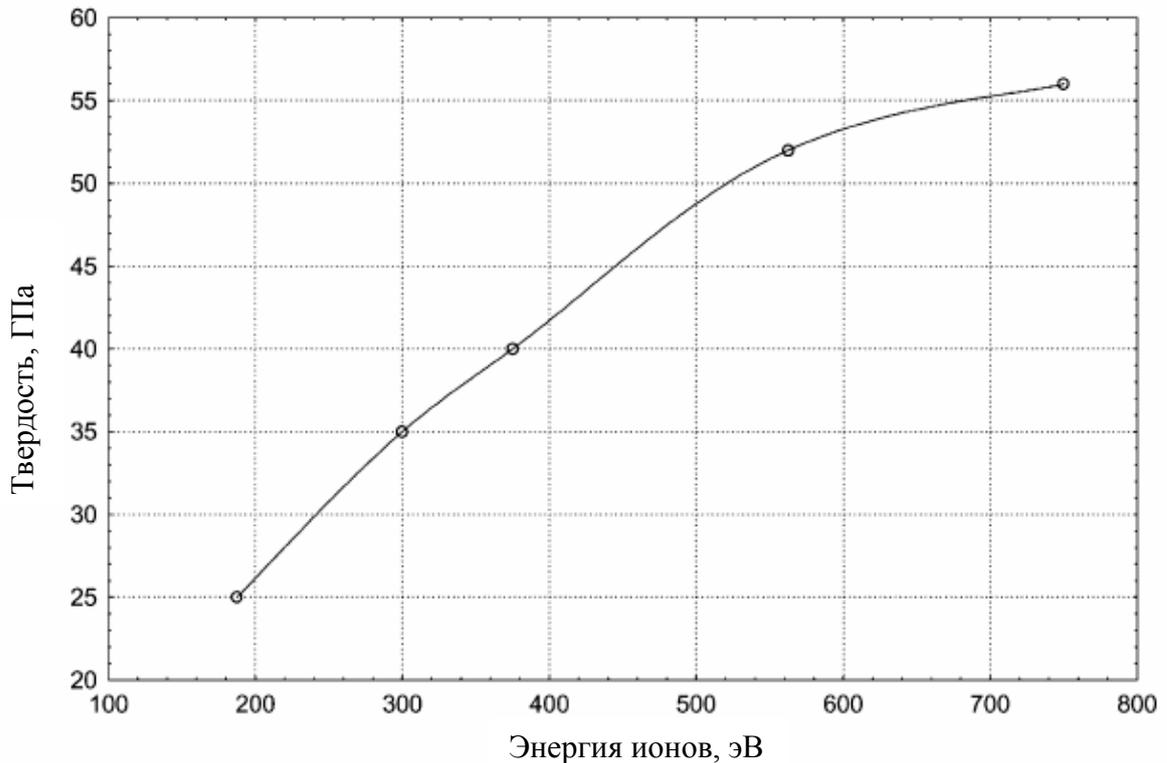


Рис. 1.41. Зависимость твердости та-C:N пленки от средней энергии ионов углерода [13].

авторами было показано, что создание функционального слоя на поверхности стеклянной подложки за счет имплантации в нее высокоэнергетичных ионов углерода приводит к уменьшению внутренних напряжений в растущей пленке и улучшению адгезии.

Таким образом, из приведенного выше обзора следует, что наиболее перспективным методом нанесения а-C:N пленок на подложки большой площади является их осаждение из углеводородной плазмы, формируемой с помощью ионного источника с анодным слоем. К достоинствам данного метода можно отнести следующее:

- 1) высокая однородность нанесения покрытий ($\pm 2\%$) на подложки большой площади (несколько м²);
- 2) отсутствие необходимости дополнительных устройств для предварительной ионно-плазменной очистки поверхности подложек;
- 3) наличие энергетичных ионов в ионно-плазменном потоке на подложку дает возможность не использовать подачу на нее потенциала смещения;
- 4) возможность имплантации ионов углерода в поверхность подложки и ионного перемешивания материалов покрытия и подложки для достижения высокой адгезии пленки.

1.2.2. Свойства твердых углеродных покрытий, полученных при распылении графита в вакууме.

Для формирования а-С пленок из углеродосодержащих ионно-плазменных потоков используются следующие методы: распыление ионным пучком, импульсное лазерное распыление графита, вакуумное дуговое катодное распыление графита, а также магнетронное распыление постоянным и ВЧ током.

В 1971 году появилось первое сообщение о синтезе а-С пленок вакуумно-плазменным методом [141], авторами которого были Айзенберг и Шабо. Они использовали осаждение пленки из ионного пучка низкой энергии, который формировался экстракцией из плазмы, образующейся при распылении графитовых электродов в дуге при давлениях 0,27-6,7 Па. Использование дифференциальной откачки позволяло поддерживать низкое давление $\sim 10^{-4}$ Па в напылительной камере. Энергия ионов, поступающих на подложку, составляла 40 эВ и регулировалась подачей переменного или ВЧ потенциала смещения, чтобы избежать зарядки поверхности растущей диэлектрической пленки. Скорость роста покрытия составляла 18 мкм/ч, а некоторые его свойства были близки к характеристикам природного алмаза. Полученные а-С пленки были тверже стекла, прозрачными при толщине 3 мкм, имели диэлектрическую проницаемость от 8 до 14 (у алмаза 16,5), удельное сопротивление порядка 10^{11} Ом·см и показатель преломления 2,0 (у алмаза 2,4). Также наблюдалась устойчивость их к длительному воздействию химически агрессивных сред. Позже были проведены более детальные исследования роста а-С пленок из моноэнергетичных C^+ , C^- и C^{-2} углеродных ионных пучков [142]. Было показано, что покрытия наилучшего качества образуются в интервале энергий 30-150 эВ. Таким образом, данный метод позволял получать качественные а-С пленки на различных подложках, но диаметр зоны однородного осаждения покрытия не превышал 2-3 см.

Для того чтобы повысить площадь осаждения в работе [7] использовали распыление графитовой мишени ионным пучком. Графитовый диск диаметром 10 см распылялся пучком ионов аргона диаметром 25 мм, угол падения пучка на мишень составлял 30° с нормалью к ее поверхности, ионный ток и энергия равнялись 60 мА и 1200 эВ соответственно. Давление в камере поддерживалось на уровне $7 \cdot 10^{-3}$ Па. Подложка располагалась вблизи мишени почти параллельно пучку, чтобы ионы бомбардировали поверхность растущей пленки под скользящим углом, передавая ей лишь часть своей энергии. Плотность ионного тока на мишень и на подложку составляла 1 и 0.04 мА/см²

соответственно. Таким образом, распыляемые атомы графита, прибывающие на подложку с тепловыми скоростями, получали дополнительную энергию вследствие ионной бомбардировки. Это приводило к образованию а-С пленки, которая имела высокую твердость (более чем 30 ГПа), но была сильно поглощающей в видимом диапазоне и проводящей, скорость роста а-С пленки составляла 300-400 нм/ч. Рамановская спектроскопия также выявила значительное содержание sp^2 -углерода в покрытии. Добавление водорода в камеру непосредственно через ионный источник приводило к росту более прозрачных и диэлектрических а-С пленок, что, по-видимому, связано с травлением sp^2 -углерода ионами водорода.

Модификацией данного метода является использование двух ионных источников – одного для распыления графитовой мишени и второго для бомбардировки подложки [143]. Наличие второго ионного источника позволяет: 1) независимо регулировать интенсивность энергетического воздействия на подложку, 2) улучшать адгезию покрытия путем предварительной очистки и ионного перемешивания на начальных стадиях его роста. В камере поддерживалось давление 0,04 Па. Ионный ток и энергия распыляющего пучка составляли 30 мА и 700 эВ, а плотность тока и энергия бомбардирующего подложку пучка – 0,051 мА/см² и 400 эВ соответственно. В качестве рабочего газа в обоих случаях использовался аргон. Скорость роста а-С пленки составила около 50 нм/ч, что намного меньше, чем в предыдущем случае. Это может быть связано как с меньшим током и энергией распыляющего пучка, так и с более интенсивной бомбардировкой растущей пленки. Полученное покрытие содержало около 50% sp^2 -углерода, но обладало достаточно высокой плотностью (2,9 г/см³) и твердостью. К недостаткам этого метода можно отнести низкую скорость роста и все еще небольшую площадь подложки. Кроме того, энергия распыленных атомов мишени лежит в тепловом диапазоне (~0,1-1 эВ), что вынуждает использовать дополнительное ионное ассистирование процесса роста а-С пленки.

Применение импульсного лазерного распыления мишеней из графита, в отличие от ионного пучка, позволяет достигать гораздо более высокой мгновенной плотности мощности, а, следовательно, и более высокой энергии частиц, осаждающихся на подложку. Улучшение свойств а-С пленок, наносимых методом лазерной абляции графитовых мишеней, достигается следующими факторами: уменьшением длины волны излучения (увеличением энергии фотонов), увеличением импульсной плотности мощности, использованием напряжения смещения подложки и изменением температуры подложки [144]. Анализ продуктов абляции с помощью время-пролетного масс-

спектрометра в работе [145] показал, что уменьшение длины волны излучения приводит к уменьшению размеров углеродных частиц в потоке и увеличению их кинетической энергии (до 600 эВ при длине волны 193 нм). При увеличении плотности мощности наблюдается увеличение степени ионизации плазмы и энергии частиц, но при этом происходит увеличение количества макрочастиц графита в потоке, уносимом с мишени. Причем существует пороговое значение плотности мощности при котором содержание sp^3 углерода в наносимой пленке меняется от низкого до высокого (70-85%), как, например, в [146] где этот порог составил 1.4×10^8 Вт/см² при длине волны 248 нм. В работе [147] было показано, что наиболее оптимальной является комнатная температура подложки во время нанесения пленки, а при температуре 150-200°С начинается переход алмазоподобного углерода в графитоподобный.

В литературе [6] использовался ультрафиолетовый импульсный лазер с длиной волны 248 нм и длительностью импульса 17 нс. Энергия в импульсе изменялась в пределах 50-300 мДж, при этом мгновенная плотность мощности на поверхности мишени составляла 2×10^8 - 1×10^9 Вт/см². Частота повторения импульсов равнялась 20 Гц. С помощью зондовой диагностики плазмы и спектроскопии было показано, что основной компонентой плазмы являются однозарядные ионы углерода с энергиями около 400 эВ и 1500 эВ, а фракция нейтральных частиц пренебрежимо мала. В этих условиях формировалась твердая а-С пленка (55-65 ГПа) с высоким содержанием sp^3 -углерода. Скорость роста покрытия была пропорциональна плотности мощности лазера w и достигала 0,6 мкм/ч при $w=1 \times 10^9$ Вт/см². При этом качество пленки было значительно лучше, чем в случае ионного распыления графита.

Площадь обрабатываемой поверхности данным методом по-прежнему остается довольно низкой – несколько квадратных сантиметров. Наибольшие подложки, на которые осуществлялось нанесение пленок методом импульсного лазерного распыления, имели диаметр 100-150 мм [148]. Поэтому импульсное лазерное осаждение а-С пленок не может рассматриваться в качестве метода, лежащего в основе высокопроизводительной технологии.

Вакуумное дуговое распыление (ВДР) графита, пожалуй, наиболее успешно применяется для осаждения а-С пленок с большим содержанием sp^3 -углерода (до 80-90%) и очень высокой твердостью (до 80-90 ГПа). Свойства а-С пленок и характеристики плазмы в случае ВДР и импульсного лазерного распыления близки друг к другу. Хотя особенностью ВДР является возможность получать покрытия на больших поверхностях и с более высокими скоростями роста. Вакуумная дуга характеризуется большим током

(сотни ампер), малым (десятки вольт) напряжением горения разряда и низким рабочим давлением (10^{-2} - 10^{-3} Па). Большая плотность тока (10^4 - 10^8 А/см²) в области катодного пятна способствует эффективной абляции графита. Это приводит к тому, что образующаяся плазма имеет высокую концентрацию (до 10^{13} см⁻³) и состоит в основном (на 70%) из однозарядных ионов углерода [149]. Однако это также приводит и к наличию крупной капельной фракции в плазменном потоке, что отрицательно сказывается на качестве получаемых покрытий. Для повышения стабильности горения дуги и уменьшения капельной фракции используют наложение магнитного поля [150], а также экраны и магнитные фильтры различных конструкций [151]. Скорость роста а-С покрытия в случае ВДР постоянного тока обычно составляет 1-3 мкм/ч. Достаточно высокие скорости роста и низкие рабочие давления приводят к низкому содержанию примесных атомов из газовой атмосферы в покрытии.

В работе [152] использовался импульсный электродуговой источник углеродной плазмы. Ток разряда с длительностью импульсов 400 мкс и амплитудой 3 кА имел частоту следования импульсов 0.1-35 Гц. Вблизи подложек, расположенных на расстоянии 35-40 см, концентрация и степень ионизации плазмы составляли 2×10^{12} - 5×10^{12} см⁻³ и 80-95% соответственно, что выше, чем в случае постоянного ВДР. Следует отметить, что столь высокие показатели были достигнуты без использования магнитных фильтров для удаления макрочастиц. Энергия ионов углерода составляла 40-80 эВ, что позволяло получать а-С пленки твердостью 70 ГПа без подачи дополнительного потенциала смещения на подложку. Кроме того, средняя скорость роста покрытия увеличилась на порядок по сравнению с постоянным ВДР и составила 15 мкм/ч при частоте следования разрядных импульсов 15 Гц и зоне напыления диаметром 8 см.

В некоторых случаях на подложку подается импульсное напряжение смещения, амплитуда которого позволяет управлять свойствами а-С пленок. Так в [153] пленки, нанесенные методом ВДР, состояли из чередующихся твердых (~ 60 ГПа) и «мягких» (~ 20-25 ГПа) слоев, сформированных благодаря использованию импульсного напряжения смещения с амплитудой -100 В и -2 кВ, соответственно. Это позволило значительно снизить внутренние напряжения в пленке и, в какой-то мере, решить проблему нанесения толстых а-С пленок.

Магнетронное распыление материалов позволяет получать покрытия на подложках большой площади с достаточно высокими скоростями роста [154]. Однако в данном методе, также как и при ионном распылении графита, требуется дополнительная активация поверхности растущей пленки ионной бомбардировкой. Для этого необходимо

повышать степень ионизации плазмы вблизи подложки и энергию поступающих на нее ионов.

Для нанесения а-С пленок в основном используется магнетронное распыление графита постоянным током. Высокочастотное магнетронное распыление используется реже по нескольким причинам. Во-первых, ВЧ магнетроны используются, как правило, для распыления непроводящих материалов. Во-вторых, стоимость ВЧ источников питания значительно выше источников, работающих на постоянном токе. В-третьих, углеродные пленки, нанесенные ВЧ магнетронами имеют меньшую скорость роста и твердость, чем пленки нанесенные методом постоянного магнетронного распыления.

В работе [155] а-С пленки толщиной 2 мкм наносились на стеклянные и кварцевые подложки, нагретые до температуры 300-530 К, путем распыления графитовой мишени диаметром 8.5 см в атмосфере аргона. Скорость нанесения пленки составляла 0.7 мкм/ч при плотности мощности 1-2 Вт/см². Оценка содержания sp^3 углерода в полученных пленках с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием показала, что максимальное отношение sp^3/sp^2 равнялось 12.5. При этом внутренние напряжения в пленках и их твердость находились в диапазонах 0.5-4 ГПа и 19-23 ГПа, соответственно. Наилучшие параметры пленок были получены при подаче отрицательного потенциала смещения амплитудой 100 В на проволочную сетку, расположенную в непосредственной близости от поверхности подложки.

В работе [156] исследовалось влияние давления, напряжения смещения подложки и количества метана в его смеси с аргоном на свойства а-С пленок, получаемых на кремнии методом обычного магнетронного распыления. Пленки наносились при мощности 960 Вт. На подложку подавалось напряжение смещения до -150 В от ВЧ источника питания (13.56 МГц). Было показано, что увеличение давления от 0.17 до 2.8 Па приводит к снижению твердости и внутренних напряжений в пленках от 25 до 16 ГПа и от 0.7 до 0.3 ГПа, соответственно. Это может объясняться увеличением количества абсорбированного газа на границах растущих зерен или кластеров, который приводит к недостаточному их соединению. При низких давлениях энергии ионов аргона и атомов углерода, прибывающих на подложку, достаточно для удаления газовых включений с ее поверхности. Увеличение давления приводит к снижению средней энергии конденсирующихся на подложке атомов углерода. Подача на подложку отрицательного смещения величиной 100 В позволила получить пленку с твердостью 50 ГПа. Такое увеличение твердости может быть также вызвано уменьшением газовых включений в пленке, приводящим к увеличению контактов между соседними кластерами и

уменьшению рассеивания электронов на многочисленных границах кластеров. Также было показано, что небольшое добавление метана к аргону ведет к увеличению внутренних напряжений и твердости а-С:Н пленок по сравнению с а-С пленками. Картины электронной дифракции всех исследуемых пленок показали, что атомы углерода связаны преимущественно sp^2 связями. Это доказывает, что твердые пленки могут формироваться и с большим содержанием sp^2 углерода, также как и в работе [157].

Большой интерес с точки зрения эффективности нанесения твердых углеродных пленок представляет несбалансированное магнетронное распыление. В [14] описано нанесение а-С:Н пленок с помощью несбалансированного магнетрона, работающего в атмосфере аргона и метана. Плазменные измерения показали, что концентрация плазмы и плотность ионного тока в области подложки почти в 10 раз больше чем в случае обычного сбалансированного магнетронного распыления, и они равняются $8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и 3 мА/см^2 , соответственно при мощности 1 кВт и давлении аргона 0.27 Па. Это позволяет наносить пленки со скоростью 3.6 мкм/ч. Смещение, подаваемое на подложку, было импульсным для предотвращения зарядки поверхности и имело частоту 50 кГц. Полученные пленки имели твердость 14 ГПа.

В работе [158] исследовалось влияние параметров импульсного смещения подложки на пленки, наносимые методом несбалансированного магнетронного распыления. Было показано, что увеличение амплитуды импульсов смещения от 20 до 90 В приводит к увеличению тока смещения от 90 до 190 мА и твердости пленки от 16 до 33 ГПа. Увеличение частоты следования импульсов от 50 до 250 кГц приводит к увеличению тока смещения от 190 до 320 мА, но к уменьшению твердости пленки от 40 ГПа (75 кГц) до 17.9 ГПа (250 кГц). Исследования микроструктуры пленок, полученных при наиболее оптимальных параметрах нанесения, показали, что пленки имеют очень однородную и плотную структуру с гладкой поверхностью и прочной связью с подложкой. Пленки имели коэффициент трения и скорость износа, лежащие в диапазонах 0.08-0.16 и 10^{-18} - 10^{-16} , соответственно. Т.о. меняя параметры импульсного смещения подложки можно управлять свойствами а-С пленок в довольно широких пределах. Увеличение твердости пленок выше 25 ГПа, по-видимому, связывается не с алмазной структурой, а с формированием поперечных межатомных связей внутри графитоподобных структур.

Существует другой способ повышения степени ионизации плазмы в случае магнетронного распыления. Это использование импульсного питания магнетронного разряда. В литературе [159] распыление графитовой мишени диаметром 15 см осуществлялось импульсами с длительностью 100 мкс, следующими с частотой 140 Гц.

Мощность в импульсе достигала значения 300 кВт, напряжение и ток равнялись 700 В и 300 А, соответственно. Получаемые а-С пленки имели плотность 2.7 г/см^3 , что значительно превышает плотность пленок, наносимых постоянным магнетронным распылением ($\sim 2.0 \text{ г/см}^3$). Оптические эмиссионные спектры, снятые как для постоянного, так и для импульсного магнетронного разрядов, показывают значительное увеличение степени ионизации плазмы и количества однократно заряженных ионов углерода в плазме импульсного разряда.

Из обзора вакуумно-плазменных методов нанесения а-С пленок можно сделать вывод, что магнетронное распыление обладает наибольшим потенциалом с точки зрения масштабирования процесса нанесения покрытий с приемлемыми скоростями роста. Наиболее перспективным видится использование несбалансированного магнетронного распыления в сочетании с мощным импульсным питанием магнетронов, позволяющего повысить концентрацию плазмы вблизи подложки, по крайней мере, до $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

1.2.3. Ультратонкие пленки серебра, наносимые методами PVD.

Рост пленок из паровой фазы на начальной стадии состоит из двух этапов: образования зародыша на поверхности подложки и его роста [160]. При столкновении на поверхности двух атомов между ними может возникнуть химическая связь, в результате чего они дольше остаются на поверхности и успевают присоединить следующий атом и т.д. Так образуются островки (скопления адсорбированных атомов), которые могут быть длительно связаны с подложкой и которые растут за счет падающих атомов, мигрирующих по подложке атомов и мелких кластеров. После формирования на подложке сети островков происходит заполнение пустот между ними и образуется сплошная пленка. При этом в зависимости от условий осаждения, свойств подложки и наносимого материала возможны три различных механизма роста пленки [161]: островковый, послойный и, смешанный, послойно-островковый рост. Механизм роста определяется взаимодействием атомов пленки между собой и с атомами подложки. Островковый рост имеет место, если атомы напыляемой пленки сильнее взаимодействуют между собой, чем с атомами подложки. Послойный рост происходит при образовании больших по площади двумерных зародышей на поверхности подложки вследствие того, что атомы напыляемого материала сильнее связываются с атомами подложки. Послойно-островковый рост имеет место, когда островки начинают расти после того, как сформируется пленка толщиной в несколько атомных слоев. Основным механизмом начальной стадии роста пленок многих металлов, в частности серебра, является островковый.

Для большинства применений пленки серебра должны иметь поверхность с низкой шероховатостью, быть однородными, сплошными, характеризоваться хорошей адгезией к подложке, низким удельным сопротивлением и относительной химической инертностью, исключаящей деградацию пленок до и после нанесения защитных диэлектрических покрытий. Так как удовлетворение всем перечисленным характеристикам на практике добиться довольно сложно, работы по исследованию ультратонких пленок серебра остаются актуальными на протяжении длительного промежутка времени.

Пленки серебра с островковым механизмом роста имеют шероховатую поверхность, пониженную плотность, высокое удельное сопротивление и разупорядоченную кристаллическую структуру. Для управления свойствами пленок серебра необходимо углубить понимание как процессов, происходящих на границе раздела пленка–подложка, так и процессов воздействия ионно-плазменного потока на растущую пленку. Наиболее предпочтительной ориентацией тонких пленок является направление перпендикулярное к плоскости с наименьшей поверхностной энергией, что для металлических пленок соответствует плоскости с наиболее плотной упаковкой [117]. Пленки металлов с гранецентрированной кубической решеткой (Ag, Al, Cu) имеют преимущественную ориентацию в плоскости максимально плотной упаковки (111). Однако росту пленки исключительно с этой ориентацией препятствует целый ряд факторов, например, ориентация кластеров на ранней стадии роста, в свою очередь, зависящая от соотношения энергии абсорбции адатомов к поверхности и энергии связи между адатомами. Таким образом, чтобы влиять на структуру пленок необходимо искать пути изменения соотношения этих энергий, или вводить дополнительные факторы воздействия на растущую пленку. В работе [117] исследовано влияние структуры диэлектрической подложки на свойства тонких пленок серебра, наносимых методом магнетронного распыления на постоянном токе. Показано, что при неизменных параметрах процесса распыления, структура подложки существенно влияет на проводимость, структуру и термическую стабильность пленок серебра. Установлено, что пленка серебра, осаждаемая на аморфный слой станната цинка (Zn_2SnO_4) является кристаллической, но не имеет преимущественной ориентации, тогда как пленка, осаждаемая на кристаллический оксид цинка (ZnO), имеет выделенную структуру, зависящую от ориентации кристаллитов оксида цинка. Результаты данной работы показывают, что в качестве одного из методов управления текстурой пленок может быть использовано нанесение дополнительного ориентирующего подслоя.

В работе [162] приведены результаты исследований эволюции текстуры и свойств пленок серебра, наносимых методом магнетронного распыления, в зависимости от температуры подложки, давления в рабочей камере и мощности распыления. Показано, что изменение этих параметров позволяет в больших пределах изменять текстуру и электрические свойства пленок. В частности, повышение динамической скорости роста с 70 до 700 нм*м/мин на 20 % уменьшает удельное сопротивление пленок. Однако следует отметить, что в работе исследовались достаточно толстые (300 нм) пленки серебра и, следовательно, в ней не выявлено влияние указанных факторов на начальную стадию роста, которая особенно важна в тонких пленках.

В работе [163] исследовано влияние ионной бомбардировки на текстуру пленок серебра, наносимых методом ионизованного магнетронного распыления. Приведены веские доказательства в пользу механизма изменения текстуры пленки основанного на повышении подвижности атомов серебра под действием ионной бомбардировки. Показано, что максимально текстурованная (111) пленка образуется при энергии бомбардирующих ионов 50 – 100 эВ, при которых эффект перераспыления мал. Однако поскольку скорости осаждения покрытия были достаточно низкими (менее 1 нм/сек), остается неясным возможно ли применение этого способа управления текстурой пленок при высоких скоростях роста пленки и в импульсном режиме. Кроме того, как и в предыдущей работе исследовались пленки с большой толщиной (более 1 мкм), что не позволяет однозначно судить о важности предложенного механизма на стадии нуклеации.

Влияние низкоэнергетичной ионной бомбардировки на формирование тонких пленок, в том числе на стадии нуклеации, более подробно исследовалось в работе [161]. Автором рассмотрены различные эффекты, инициируемые на поверхности твердого тела и границе подложка–пленка, в зависимости от энергии бомбардирующих ионов. Отмечено, что наиболее эффективно использовать для управления процессом нуклеации пленки бомбардировку ионами с энергиями в десятки – сотни электрон вольт. Такая бомбардировка позволяет увеличить количество центров нуклеации, повысить плотность пленки, но не производит дополнительных дефектов. Отдельно следует указать на продемонстрированную в работе возможность осуществления гомоэпитаксиального роста Ag на Ag (111) при импульсной бомбардировке растущей пленки ионами аргона с энергиями 600 эВ. Конечно, случай роста пленки серебра на монокристаллической поверхности серебра является частным, реализованные в работе скорости роста пленок также были невысокими, но представляется перспективным использовать данный подход и при высокоскоростных режимах роста. Более важным с практической точки зрения

является рост пленок металлов на диэлектрических аморфных или поликристаллических подложках, поэтому исследованиям в этом направлении посвящено значительное количество работ.

В работе [164] методом атомно–силовой микроскопии исследовалась начальная стадия роста пленок серебра на подложке из аморфного оксида титана. Было показано, что рост пленки идет по островковому механизму, а слияние островков происходит при их толщине около 12 нм. Аналогичный результат был получен и в работе [165], при электроннолучевом осаждении пленок серебра на подложки из ZnS. Пленка представляет собой отдельные островки с размерами порядка 100 нм. Для улучшения структуры пленки авторы работы использовали метод ионно–плазменного ассистирования процесса осаждения. Бомбардировка пленки осуществлялась ионами с энергией 200 эВ, плотность ионного тока составляла 0.6 мА/см^2 . Было обнаружено, что ионная бомбардировка даже невысокой интенсивности позволила уменьшить толщину, при которой происходит коалесценция островков с 12 до 9 нм.

Приведенные данные подтверждаются также результатами работы [166], в которой исследовалось влияние ионной бомбардировки на оптические свойства и шероховатость поверхности пленки серебра, наносимой на оптическое стекло. Согласно полученным результатам спектры отражения пленок серебра сразу после напыления, имеют практически одинаковый вид, вне зависимости от того, были получены эти пленки с ассистированием или без него. Однако данные атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о сильном отличии морфологии их поверхностей. Использование ионного ассистирования позволяет снизить среднеквадратическую шероховатость пленки с 7.33 нм до 3.54 нм. К сожалению, авторы [166] не приводят данных, характеризующих шероховатость подложки. Отмечается также, что удельное сопротивление пленок сильно зависит от энергии ассистирующего ионного потока. Пленка толщиной 43 нм, полученная без ассистирования, имеет удельное сопротивление $3.24 \times 10^{-6} \text{ Ом} \times \text{см}$. При нанесении с ассистированием пучком ионов аргона с энергией 150 эВ и плотностью тока 10 мкА/см^2 сопротивление пленки увеличивается до $4.21 \times 10^{-6} \text{ Ом} \times \text{см}$, а ионов аргона с энергией 250 эВ и такой же плотностью тока до $10.17 \times 10^{-6} \text{ Ом} \times \text{см}$. Такое увеличение сопротивления может объясняться внедрением аргона в пленку, что приводит и к уменьшению коэффициента отражения. Другой возможной причиной уменьшения проводимости является уменьшение среднего размера зерна при использовании ионного ассистирования.

Это приводит к уменьшению средней длины пробега электронов проводимости и увеличению сопротивления.

В работе [167] для увеличения адгезии и устойчивости пленок серебра во влажной среде также было предложено наносить их с использованием ионного ассистирования. Отмечается, что при этом изменяется характер напряжений. Пленки, полученные без ассистирования, характеризуются напряжениями растяжения, а с ассистированием – сжатия.

Основываясь на вышесказанном можно сделать вывод, что для управления начальным механизмом роста ультратонких пленок серебра необходимо более подробно изучить влияние на структуру и свойства таких пленок предварительной низко- и высокоэнергетичной бомбардировки ионами поверхности подложки, а также несбалансированного магнетронного распыления и распыления на импульсном токе.

1.3. Вакуумные установки для ионно-плазменного нанесения покрытий.

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

Примером установки периодического действия может служить установка серии «ВНУК», разработанная в Институте сильноточной электроники СО РАН для нанесения покрытий на архитектурное стекло [16]. Установка состоит из следующих узлов: вакуумная камера с подвижной кареткой, система оптического контроля свойств покрытий, система газонапуска, автоматизированная система вакуумной откачки, магнетронные распылительные системы и ионные источники с источниками питания, пульт управления. Схематическое изображение установки показано на рис. 1.42. Вертикально расположенная камера имеет размеры $2.5 \times 4.5 \times 0.4$ м³, что позволяет

одновременно обрабатывать в ней 2 стекла размером $1.6 \times 2.3 \text{ м}^2$. Установка оснащена 4-мя протяженными магнетронами, формирующими потоки распыленных атомов, направленные в противоположные стороны, и ионным источником для предварительной очистки подложек. Система водоохлаждаемых анодов также обеспечивает равномерное распределение рабочего газа вдоль технологических устройств. Газовая система установки состоит из двух натекателей РРГ-9, управление которыми осуществляется с пульта управления. Управление вакуумным оборудованием установки осуществляется АСУ на базе персонального компьютера. При средней длительности рабочего цикла 70 мин данная установка позволяет выпускать стекла с низкоэмиссионным покрытием объемом 3000 м^2 в месяц (при трехсменной работе).

В работе [168] приводится сравнение производительности конвейерной установки и установки периодического действия. В качестве подложек были выбраны корпуса автомобильных подшипников, имеющие диаметр 50 мм и ширину 20 мм. Обе установки оснащались двумя магнетронными распылительными системами с размерами мишеней

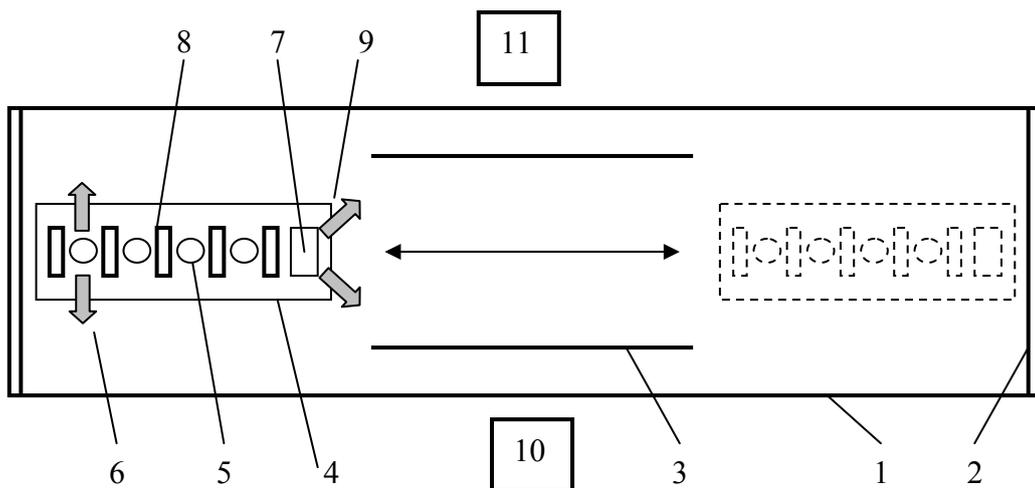


Рис.1.42. Схема установки периодического действия «ВНУК» [16]:

1- вакуумная камера, 2- дверь, 3- стекла, 4- каретка, 5- магнетроны, 6- потоки распыленных атомов, 7- ионный источник, 8- аноды, 9- ионный пучок, 10- источник света, 11- оптическая система регистрации.

$600 \times 190 \text{ мм}$. Покрытия представляли собой многослойный композит алюминия и олова. За один цикл нанесения покрытий обрабатывалось 1320 образцов. В установке периодического действия в рабочий цикл входили следующие действия: загрузка/выгрузка образцов (10 мин), откачка камеры (30 мин), нагрев и травление образцов (30 мин), нанесение покрытия (60-180 мин) и охлаждение образцов (40 мин). В конвейерной установке время рабочего цикла определялось только длительностью самого

продолжительного этапа, т.е. нанесения покрытия. Производительность обеих установок за одну рабочую смену (8 часов) в зависимости от времени нанесения покрытий показана в таблице 1.12.

Таблица 1.12. Сравнение производительности установки периодического действия и конвейерной установки [168].

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

Расчеты показали, что суммарная стоимость установки периодического действия равна примерно 141 000 фунтов, а конвейерной установки 352 000 фунтов. Стоимость отдельных компонентов установок представлена в таблице 1.13.

Из таблицы 1.12 следует, что установка периодического действия позволяет наносить покрытия на 2 534 400 образцов в год, а конвейерная установка позволяет обрабатывать 7 603 200 образцов за то же время. При этом расходы на обработку одного образца в этих установках равны 0.117 и 0.081 фунта, соответственно. Поэтому можно сделать вывод, что для данной конкретной технологии использование конвейерной установки экономически выгоднее. Однако следует учитывать, что конвейерные установки используются только для нанесения покрытий на небольшие трехмерные подложки или плоские подложки большой площади. Для получения покрытий на крупных трехмерных подложках лучше подходят установки периодического действия. Также эти установки выгоднее использовать в технологиях, у которых время холостых и дополнительных рабочих операций значительно меньше времени нанесения покрытия.

Таблица 1.13. Стоимость производства установки периодического действия и конвейерной установки [168].

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

Согласно работе [169] в настоящее время существует две концепции построения конвейерных установок с магнетронными распылительными системами. К первой относятся установки с изолированными напылительными модулями, а ко второй установки камерного типа 1-го и 2-го поколения.

В установках первой концепции магнетроны располагаются в непосредственной близости друг от друга, формируя группы, предназначенные для совместного нанесения какого-либо одного материала покрытия. Зоны напыления представляют собой отдельные механические модули, имеющие дополнительные газоразделительные насосы на выходе (рис. 1.43,а).

Установки камерного типа 1-го поколения состоят из последовательно расположенных отсеков, в каждом из которых располагается по одному магнетрону либо насосу (рис. 1.43,б). При этом поддерживается последовательность: насос-магнетрон-насос. Каждое из устройств находится на большом снимаемом фланце, что позволяет переставлять их между отсеками в последовательности необходимой для конкретной технологии. Для откачки используются только турбомолекулярные насосы. Краткое описание такого типа установок дано в литературе [170].

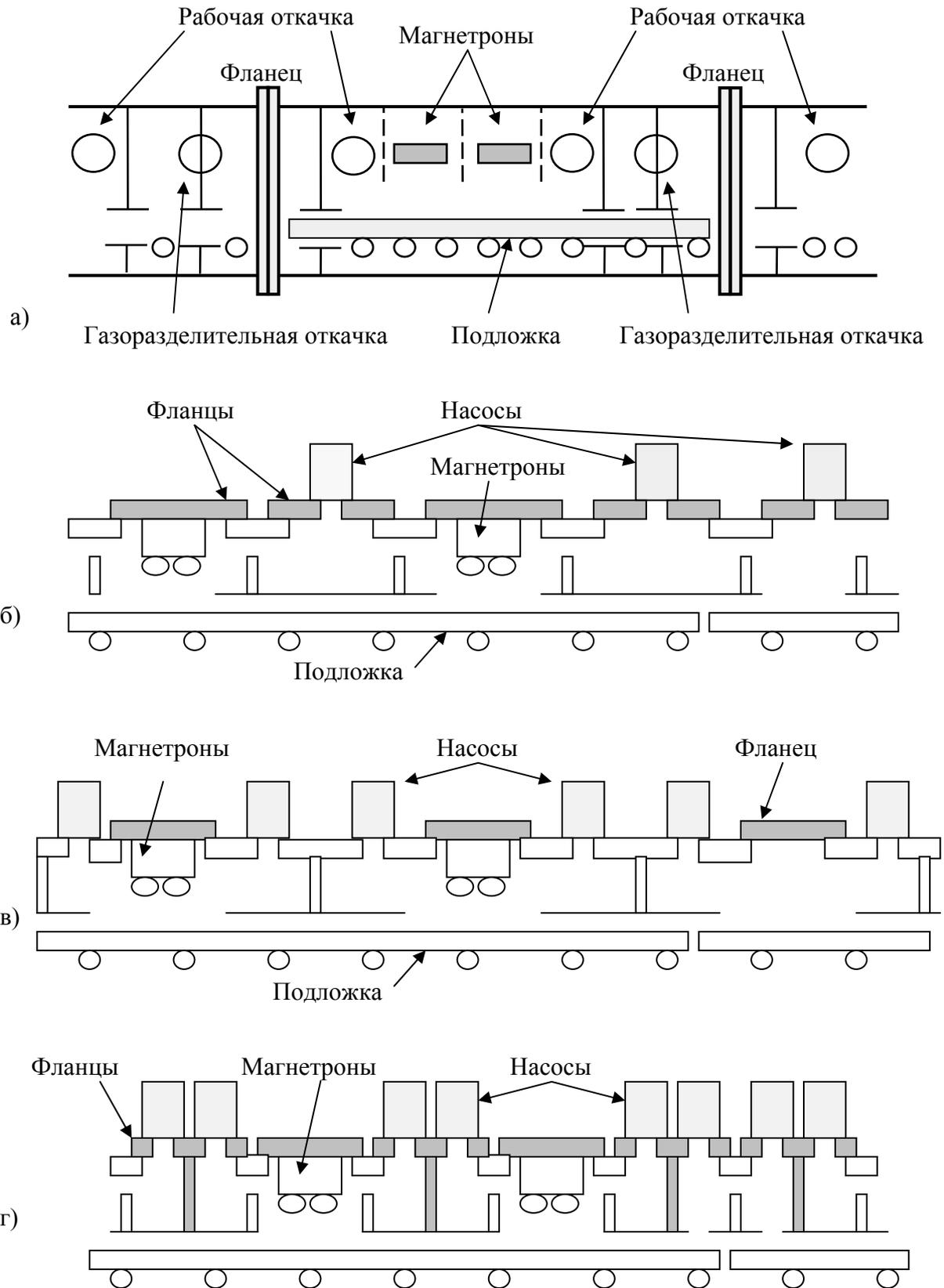
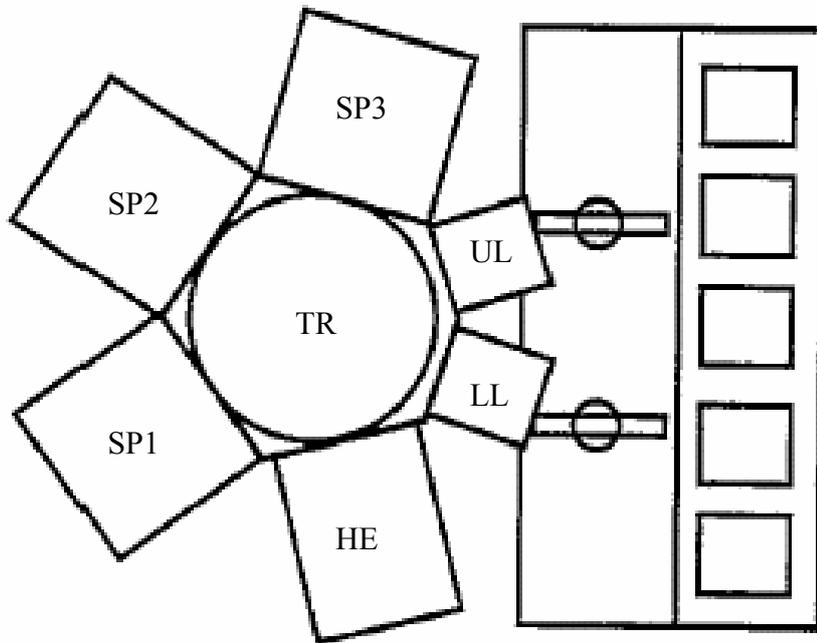


Рис. 1.43. Варианты конструкций напылительных модулей конвейерных установок.
 а) установка с изолированным напылительным модулем; б) установка камерного типа 1-го поколения; в) и г) установки камерного типа 2-го поколения.

Установки камерного типа 2-го поколения используют бóльшие отсеки и бóльшие скорости откачки (рис. 1.43, в и г). Это позволяет применять магнетроны с большими размерами и используемыми мощностями. Ускоренная откачка и газовая развязка соседних магнетронов позволяет стабилизировать процессы реактивного магнетронного нанесения покрытий и оптимизировать скорость их роста. При этом использование большого количества насосов экономически выгодно. К установкам, изображенным на рис. 1.43, в и г относятся установки Tetra-G компании Applied Films [171] и System 780 компании Von Ardenne [169], соответственно.

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

Поскольку конвейерные установки, как правило, занимают очень большие площади, в некоторых случаях наиболее оптимальным является использование установок кластерного типа. В работе [172] нанесение покрытий оксида индия, допированного оловом, на стеклянные подложки размером 400×500 мм осуществлялось в кластерной установке Anelva C-3500, схематическое изображение которой представлено на рис. 1.44. Данная установка представляет собой шесть вакуумных камер (загрузочная, разгрузочная, нагревательная и три напылительные), расположенных вокруг центральной транспортной камеры. Все камеры, за исключением загрузочной и разгрузочной, оборудованы криогенными насосами, обеспечивающими остаточное давление порядка 10^{-5} Па. Подложки перемещались между вакуумными камерами с помощью манипулятора, которым оборудована транспортная камера. Нанесение покрытий производилось посредством магнетронных распылительных систем на стационарные подложки, в отличие от конвейерных установок, где обрабатываются подложки движущиеся. Производительность установки составляет 30-60 образцов/час. Хотя абсолютная величина производительности не превышает 1/3-1/2 производительности конвейерной машины, отношение производительности к площади, занимаемой установкой у кластерной машины в 2-3 раза больше.



Автозагрузчик

Рис. 1.44. Схематическое изображение кластерной установки Anelva C-3500 [172].
TR, LL, UL, HE, SP1-SP3 – транспортная, загрузочная, разгрузочная, нагревательная
и три напылительные камеры, соответственно.

Выводы к Главе 1

На основе проведенного обзора литературных источников можно сделать следующие выводы:

1. В настоящее время нельзя считать до конца решенной проблему создания высокопроизводительного способа нанесения твердых углеродных пленок на подложки большой площади с приемлемой скоростью роста. Пленки с наивысшей твердостью (80-90 ГПа) и высокими скоростями роста получают методами вакуумного дугового распыления или лазерной абляции. Однако эти методы не позволяют получать покрытия на подложках с большой площадью поверхности. Наиболее перспективными методами для решения этой задачи видятся методы осаждения a-C:H пленок из углеводородной плазмы, генерируемой с помощью ионного источника с анодным слоем, и магнетронное нанесение a-C пленок. Применяющиеся в них технологические устройства используют скрещенные электрическое и магнитное поля и позволяют получать пространственно-протяженные потоки однородной плазмы с достаточно высокой плотностью ($n \sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$).

2. Одним из способов повышения производительности магнетронного метода нанесения покрытий может быть усовершенствование конструкции магнетронных распылительных систем с цилиндрическим вращающимся катодом. Как показывает практика данный вид магнетронов наиболее подходит для использования в вакуумных установках для нанесения покрытий в промышленных масштабах. Улучшение конструкции магнетрона может быть достигнуто за счет технических решений, позволяющих устранить характерные для него и других типов магнетронов проблемы. Среди них находятся ускоренная эрозия концевых частей катода, ограниченная зона однородного нанесения покрытий, низкая концентрация плазмы на больших расстояниях от мишени и запыление поверхности анода непроводящей пленкой при реактивном распылении. При этом желательно, чтобы конструктивные изменения, направленные на решение разных проблем, могли взаимно дополнять друг друга и использоваться одновременно в одном устройстве.

3. При решении проблемы нанесения твердых углеродных пленок на подложки большой площади необходимо учитывать три аспекта. Во-первых, для образования алмазоподобной фазы углерода необходимо вкладывать энергию примерно 100 эВ на каждый осаждаемый атом углерода. В случае магнетронного нанесения это достигается повышением концентрации плазмы в области подложки и подачей на нее отрицательного потенциала смещения. При использовании ионного источника этот параметр получается

изменением характеристик ионного пучка. Во-вторых, поскольку углеродные пленки характеризуются высокими внутренними напряжениями, то для достижения высокой адгезии покрытий необходима предварительная обработка поверхности подложки потоком ионов, генерируемым каким-либо технологическим источником. В-третьих, для увеличения продуктивности технологии необходимо увеличивать скорость нанесения покрытий и площадь обрабатываемой поверхности подложки. Это может достигаться созданием больших объемов либо протяженных потоков плотной плазмы.

4. В настоящее время процесс нанесения а-С:Н пленок с помощью ионного источника с анодным слоем еще недостаточно изучен, о чем свидетельствует малое количество публикаций по данной теме. Поэтому естественно актуальной является необходимость исследования характеристик ионного пучка и режимов работы этого ионного источника применительно к процессам ионной очистки и нанесения покрытий. Также необходимо изучение влияния параметров процесса на морфологию и трибологические свойства наносимых пленок.

5. В литературе практически отсутствуют сведения об использовании импульсного питания магнетрона при несбалансированном магнетронном распылении графита. Поэтому требуется провести исследование механических, структурных и морфологических свойств а-С пленок, осажденных посредством сбалансированной и несбалансированной магнетронной распылительной системы, подключенной к импульсному источнику питания.

6. Для управления начальным механизмом роста ультратонких пленок серебра необходимо более подробно изучить влияние на структуру и свойства таких пленок модификации поверхности подложки посредством предварительной низко- и высокоэнергетичной бомбардировки ионами, а также параметров потока частиц, осаждаемых на подложку. Полученные результаты планируется использовать для повышения качества ультратонких пленок серебра, под которым понимается улучшение следующих характеристик: адгезии к подложке, однородности и сплошности, шероховатости поверхности, удельного сопротивления, химической инертности.

7. Для реализации исследуемых технологий нанесения а-С и а-С:Н пленок в промышленном масштабе необходимо создание высокопроизводительной вакуумной технологической установки. Она должна быть оснащена необходимым количеством технологических источников с источниками питания, вакуумным и измерительным оборудованием. Размеры вакуумной камеры и конструкция внутрикамерной оснастки должны позволять обработку габаритных или множество мелких трехмерных изделий.

Для достижения высокой производительности желательно чтобы рабочие циклы занимали сравнительно небольшое время, а конструкция подложкодержателя давала возможность быстро производить загрузку/выгрузку изделий. Автоматизирование процесса вакуумной откачки позволило бы минимизировать длительность этого процесса и избежать ошибок персонала.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ.

2.1. Экспериментальная установка для вакуумного ионно-плазменного нанесения тонких пленок.

Экспериментальная установка для исследования разработанных конструкций цилиндрического магнетрона с вращающимся катодом, ионного источника с анодным слоем, а также для нанесения с их помощью покрытий была создана на базе серийного оборудования ННВ-6 «Булат» (рис. 2.1). Вакуумная камера 1 установки имеет размеры $600 \times 600 \times 600$ мм³ и откачивается с помощью диффузионного насоса АВДМ-250 (2). Предельное остаточное давление в камере может составлять $6 \cdot 10^{-3}$ Па. Вакуумная камера оснащена вращающимся столом 3, на котором крепится водоохлаждаемый подложкодержатель 4. При необходимости на подложку подается импульсное напряжение смещения от низковольтного 13 или высоковольтного 14 генератора. На стенке вакуумной камеры устанавливается ионный источник с анодным слоем 5, подключенный к источнику постоянного тока 6. Цилиндрический магнетрон 7 укрепляется на фланце, расположенном сверху камеры. Питание магнетрона осуществляется либо от источника питания постоянного тока 8, либо от импульсного источника питания 9. Для визуального наблюдения над процессами, происходящими в камере, на ее стенках установлены прозрачные окна 10. Давление рабочего газа в камере устанавливается и регулируется с помощью натекаелей РРГ-9 (11) и вакуумметра ВИТ-3 (12). Для измерения параметров плазмы в камере используется перемещаемый ленгмюровский зонд 15.

2.1.1. Магнетронная распылительная система с цилиндрическим вращающимся катодом.

Конструкция разработанного цилиндрического магнетрона с вращающимся катодом представлена на рис. 2.2. Данная конструкция предусматривает вертикальное расположение магнетрона в вакуумной камере. Для того чтобы увеличить длину распыляемой части катода все узлы магнетрона, отвечающие за вращение, охлаждение, уплотнение и т.д. были вынесены за пределы вакуумной камеры и расположены на внешней стороне крепежного фланца 10. Основной частью этих узлов является ведущий вал 30, вращаемый с помощью электродвигателя (не показан), движение от которого передается через ремень на шкив 6, находящийся в зацеплении с валом. Ведущий вал 30 является полым и удерживается с помощью гайки 25. Конструкцией предусмотрена поддержка его тремя группами подшипников 22 и уплотнение сальниковыми

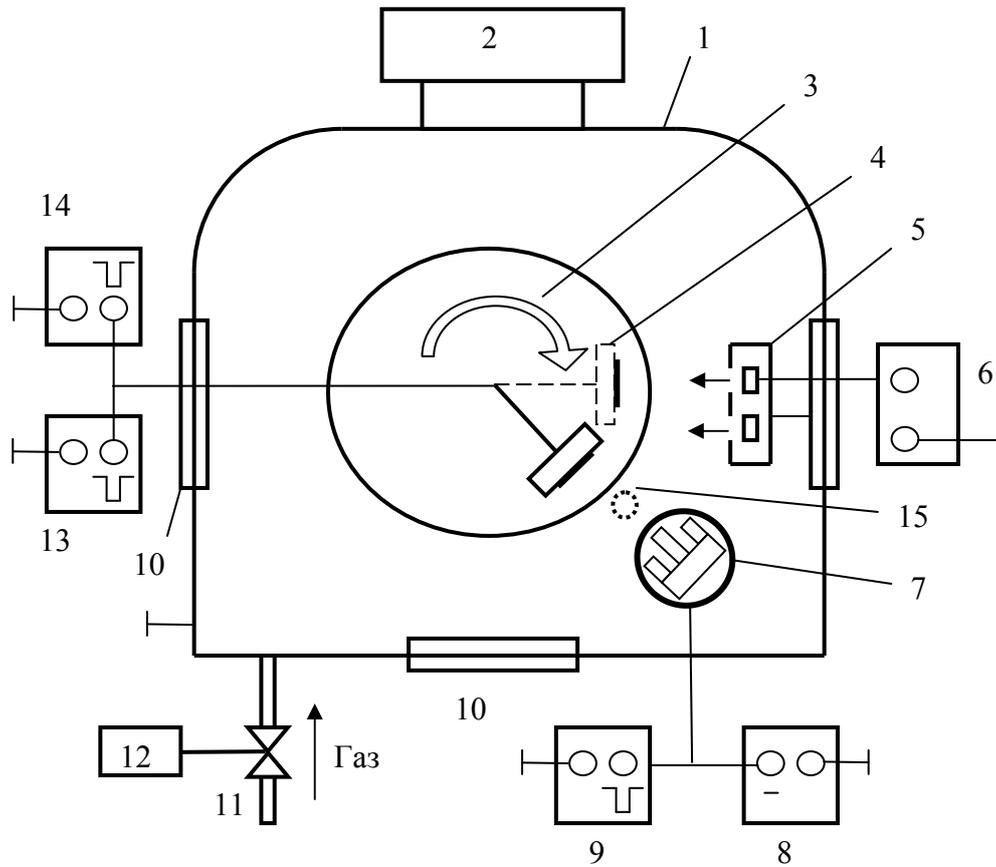


Рис. 2.1. Схематическое изображение экспериментальной установки (вид сверху):
 1- вакуумная камера, 2- диффузионный насос, 3- вращающийся стол, 4- подложкодержатель, 5- ионный источник с анодным слоем, 6- источник питания ионного источника, 7- протяженный цилиндрический магнетрон, 8- источник питания магнетрона постоянного тока, 9- импульсный источник питания магнетрона, 10- окна камеры, 11- электронный натекатель, 12- вакуумметр, 13- генератор низковольтных импульсов напряжения смещения, 14- генератор высоковольтных импульсов напряжения смещения, 15- электрический зонд.

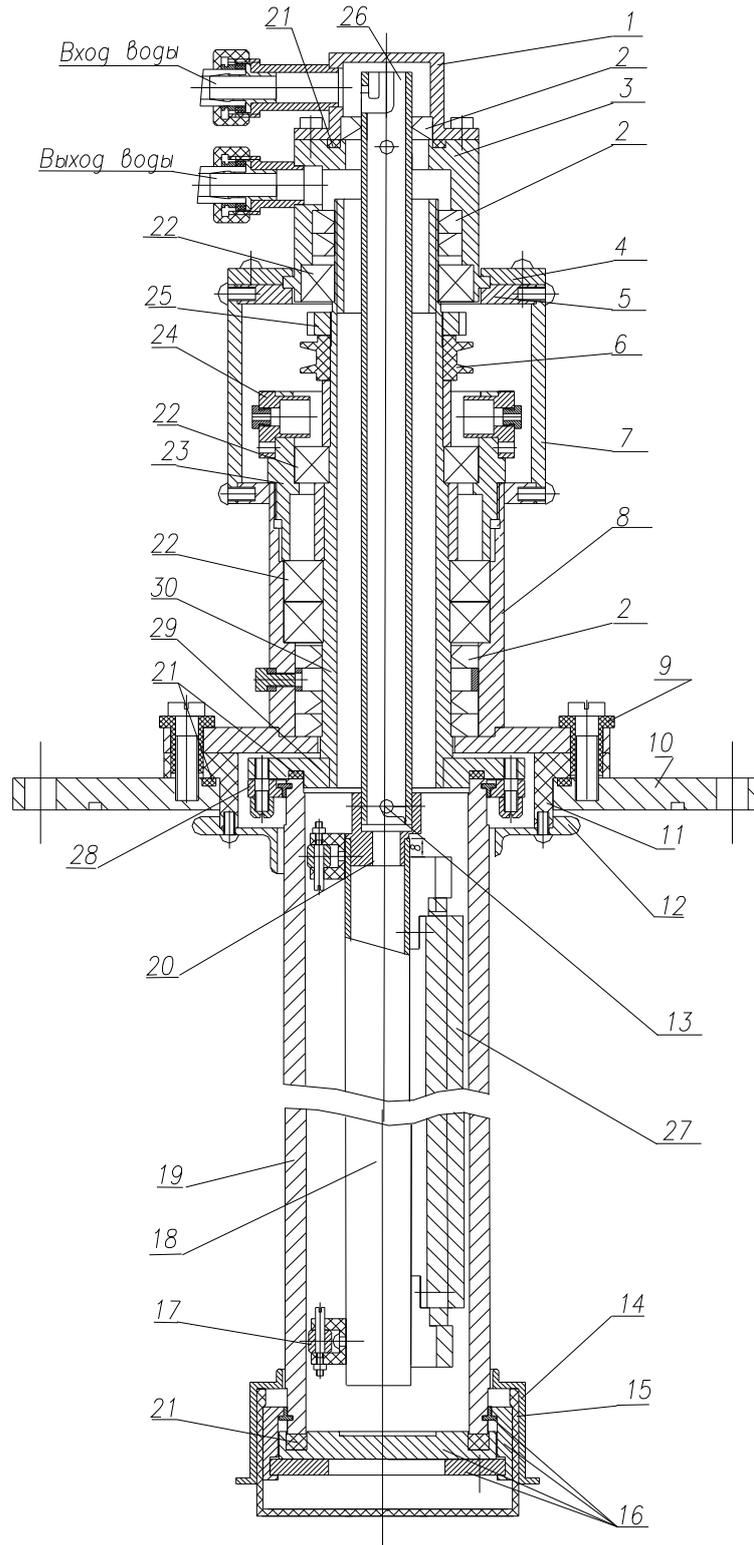


Рис. 2.2. Конструкция цилиндрического магнетрона с вращающимся катодом.
 1- крышка, 2- сальники, 3- корпус сальников, 4- фланец прижимной, 5- фланец, 6- шкив, 7- труба, 8- корпус, 9- проходные изоляторы, 10- фланец крепежный, 11- изолятор, 12- экран верхний, 13- штифт, 14- экран нижний, 15- нижний изолятор, 16- система уплотнения, 17- ролики, 18- профиль, 19- катод, 20- переходник, 21- уплотнения резиновые, 22- подшипники, 23- корпус подшипника, 24- держатель, 25- гайка, 26- трубка, 27- магнитная система, 28- монтажный фланец, 29- фронтальный фланец, 30- вал ведущий.

уплотнениями 2. Подшипники предназначены для снижения нагрузки на сальники во время вращения вала. Внутри ведущего вала концентрично расположена трубка 26, представляющая собой внутренний трубопровод охлаждения, через который осуществляется ввод воды в профильную трубу квадратного сечения 18, а затем в полость катода. Пространство между трубкой 26 и ведущим валом является внешним трубопроводом. Вода подается в магнетрон и выводится из него через патрубки, расположенные в верхней его части.

Напряжение на катод магнетрона подается через щеточный контакт (не показан), расположенный в держателе 24 и находящийся в постоянном контакте с ведущим валом. Все металлические части магнетрона расположенные вне вакуумной камеры находятся под потенциалом катода и поэтому закрываются защитным экраном (не показан) для предотвращения поражения электрическим током. Изоляция их от вакуумной камеры осуществляется изолятором 11 и проходными изоляторами 9.

Один конец трубчатого катода 19 присоединен с помощью монтажного фланца 28 к фронтальному фланцу 29 ведущего вала 30 для вращения вокруг вертикальной оси. Второй конец катода уплотняется системой 16 и свободно вращается в пространстве. Причем обычно радиальное смещение свободного конца не превышает 3-х мм. Вакуумное уплотнение катодного узла достигается с помощью кольцевых резиновых уплотнений, расположенных в проточках соответствующих фланцев. Как верхняя, так и нижняя части катода закрыты экранами 12 и 14 для исключения дугообразования. Верхний экран 12 присоединен к изолятору 11 и не вращается вместе с катодом. Для снижения тенденции отслаивания осажденного на экран материала края экрана выполняются скругленными. Нижний экран 14, изолированный от катода изолятором 15, постоянно вращается вместе с катодом. Оба экрана находятся под плавающим потенциалом и имеют зазор между ними и катодом не превышающий 2-х мм.

Магнитная система 27 магнетрона располагается на профильной трубе квадратного сечения 18, которая соединяется с помощью байонетного соединения через переходник 20 с трубкой 26. Все эти элементы остаются неподвижными во время вращения катода. Конструкция магнитной системы будет отдельно рассмотрена в следующей главе. Магнитная система центрируется в полости катода роликами 17.

Смена катода осуществляется путем снятия верхнего экрана 12 и расчленения фланцев 28 и 29. При этом ведущий вал 30 остается на месте. Также от трубки 26 отсоединяется профиль 18 с магнитной системой, который затем опускается на дно катода и удаляется вместе с ним.

В экспериментах использовались катоды из различных материалов, имеющие внутренний диаметр 70 мм, длину 600 мм и толщину стенки 5-10 мм. Скорость вращения катода варьировалась от 0 до 50 об/мин.

2.1.2. Источники питания магнетрона.

Магнетрон может работать как с источником постоянного тока, так и с импульсным источником питания. Источник питания постоянного тока имеет традиционную конструкцию с питанием от трехфазной сети, повышающим трансформатором и мостовым выпрямителем. Трансформатор имеет падающую характеристику, что обеспечивает ограничение тока на уровне 15 А. Напряжение источника питания регулируется ступенчато путем переключения вторичных обмоток трансформатора. Максимальная мощность источника питания составляет 5 кВт.

Блок-схема импульсного источника питания и его технические параметры представлены на рис. 2.3 и в таблице 2.1, соответственно.

Таблица 2.1. Технические параметры и характеристики импульсного источника питания магнетрона.

Напряжение питания	3-х фазная сеть 380/220 В, 50 Гц
Максимальная мощность	25 кВт
Выходное напряжение	до 750 В
Тип выходного напряжения	импульсно-периодическое
Частота следования импульсов	до 1 кГц
Тип охлаждения	воздушный

Источник питания включает в себя источник постоянного напряжения, блок коммутации, пульт управления и балластный резистор.

В состав источника постоянного напряжения входит трехфазный повышающий трансформатор и выпрямитель. Блок коммутации создан на основе модуля, использующего биполярные транзисторы с изолированным затвором (IGBT), и предназначен для реализации импульсного режима работы магнетрона и защиты от дугообразования.

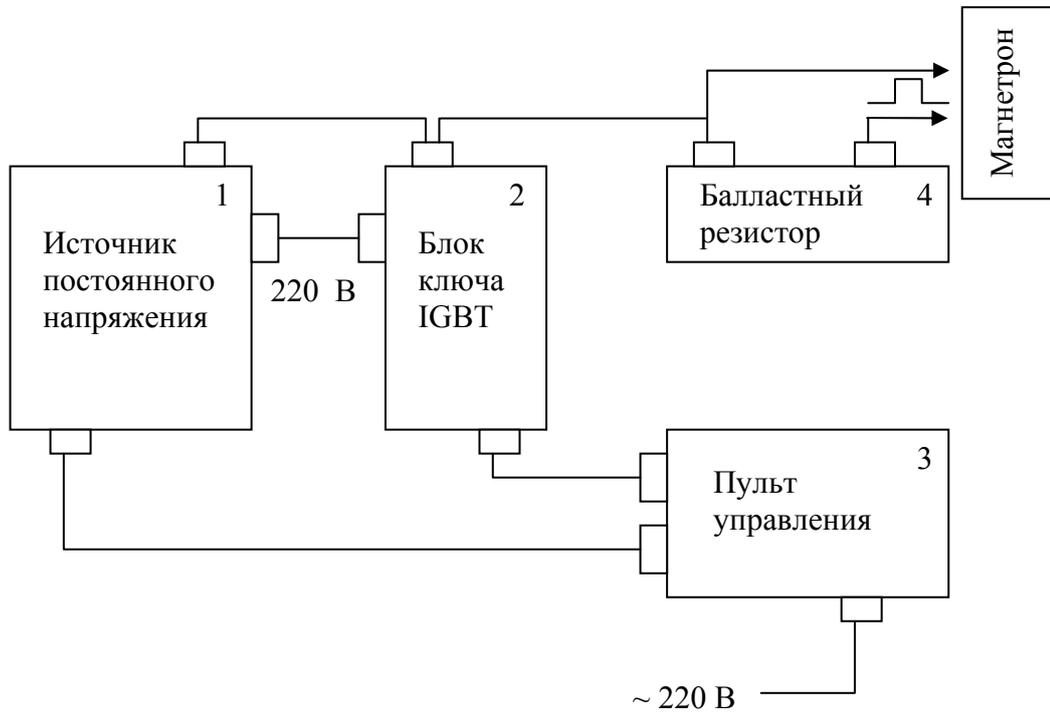


Рис. 2.3. Блок-схема импульсного источника питания магнетрона.

2.3. Генераторы импульсов напряжения смещения подложки.

В работе использовались генераторы высоковольтных и низковольтных импульсов, основные параметры которых приведены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2. Параметры генераторов импульсов.

Параметры	Тип генератора	
	Генератор высоковольтных импульсов	Генератор низковольтных импульсов
Амплитуда напряжения, кВ	0,5 - 15	0.05 - 1
Длительность импульса, мкс	40 - 60	10 - 150
Частота повторения, кГц	До 1	До 20

Генератор высоковольтных импульсов собран на основе колебательного LC контура. Схема генератора приведена на рис. 2.4. Генератор питается от трехфазной сети переменного тока через автотрансформатор Т1. От выпрямителя VD1 - VD6 через

индуктивность $L1$ осуществляется резонансная зарядка накопительной емкости первичного контура $C2$. Силовым элементом схемы является тиристор $VS3$, запускаемый задающим генератором. Задающий генератор собран на основе динистора и обеспечивает генерацию запускающих импульсов для тиристора $VS3$. Частота запускающих импульсов может плавно меняться в пределах $0.05 - 1$ кГц. Поскольку длительность высоковольтного импульса меньше длительности импульса тока магнетрона, в схеме управления предусмотрена возможность регулирования времени задержки начала высоковольтного импульса относительно начала импульса тока магнетрона. Амплитуда напряжения выходного импульса может плавно изменяться в пределах $0,5 - 15$ кВ. Положительная полуволна импульса отсекается от нагрузки блоком высоковольтных диодов $VD9$. Измерение амплитуды импульса и тока во вторичном контуре осуществляется с помощью резистивного высоковольтного делителя и токового шунта. Осциллограмма импульса напряжения, формируемого генератором под нагрузкой, приведена на рис. 2.5.

Генератор низковольтных импульсов собран на основе биполярных транзисторов. Упрощенная схема генератора приведена на рис.2.6. При отсутствии напряжения смещения на базе транзистора $VT1$ транзистор $VT2$ закрыт и происходит зарядка накопительной емкости $C1$ от регулируемого источника питания постоянного тока. При подаче отпирающего импульса на базу транзистора $VT1$ от блока задержек импульсного источника питания магнетрона, транзисторы $VT1$ и $VT2$ открываются, и на выходе

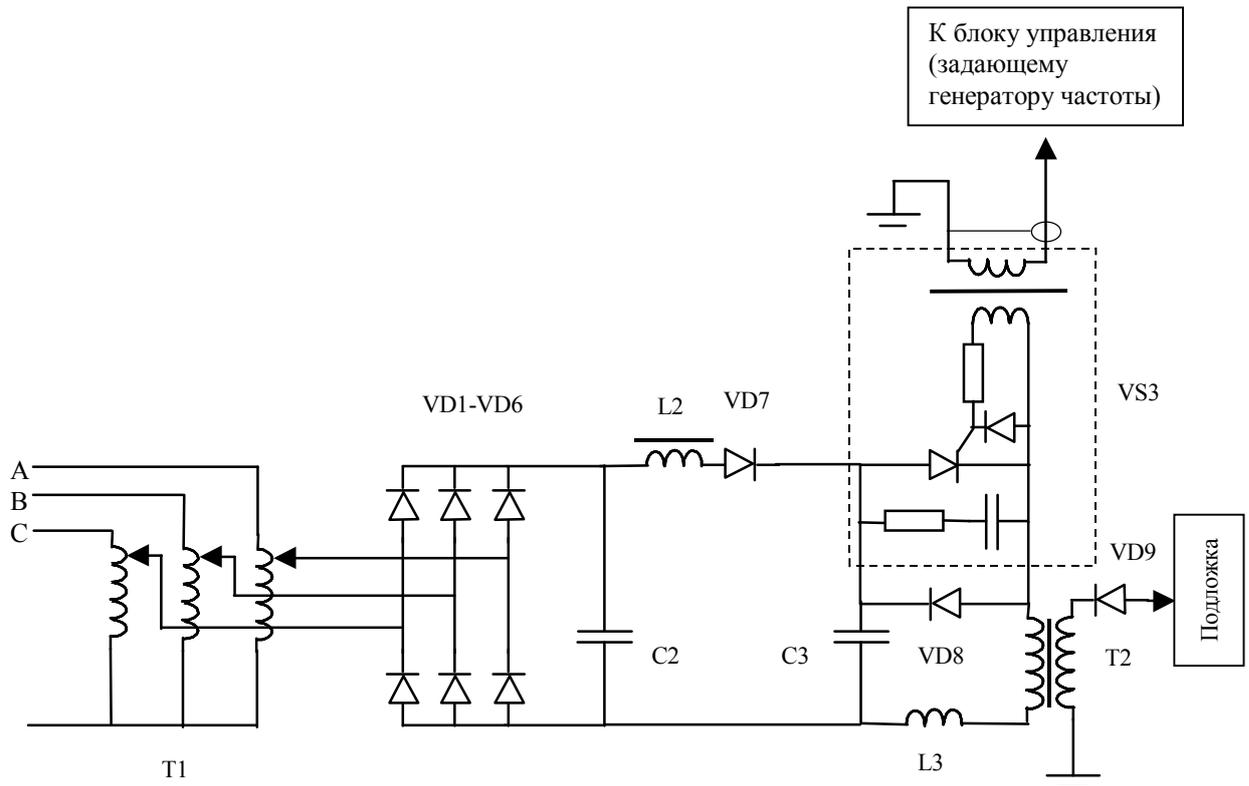


Рис. 2.4. Упрощенная электрическая схема генератора высоковольтных импульсов напряжения смещения подложки.

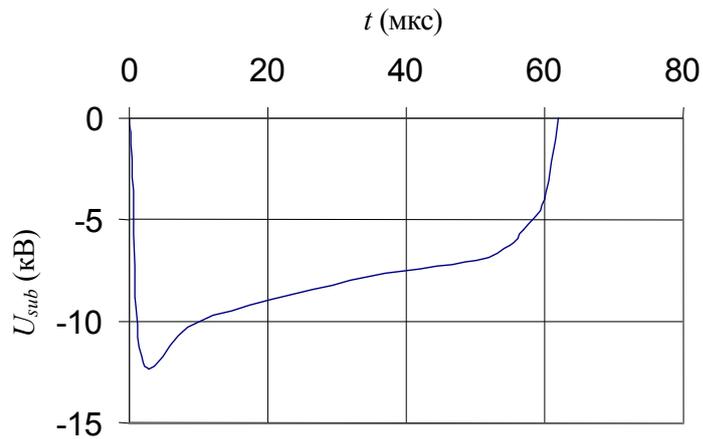


Рис. 2.5. Осциллограмма высоковольтного импульса напряжения смещения

генератора формируется прямоугольный импульс напряжения. Амплитуда импульса равна напряжению зарядки емкости С1, и может изменяться от 0 до 700 В.

Длительность выходного импульса равна длительности управляющего импульса и может регулироваться от 10 до 150 мкс. Величина емкости С1 составляет 20 мкф, что обеспечивает прямоугольность выходного импульса напряжения.

2.4. Ионный источник с анодным слоем.

Конструкция разработанного ионного источника с анодным слоем, генерирующего ленточный пучок ионов, представлена на рис. 2.7. Данный ионный источник устанавливается на стенке вакуумной камеры с помощью крепежного фланца 17 и имеет габаритные размеры 350×114×80 мм. В качестве источника магнитного поля в нем используются SmCo постоянные магниты размером 50×20×10 мм³. Они создают радиальное магнитное поле в ускоряющем канале 16. Ширина ускоряющего канала и расстояние катод – анод в различных экспериментах изменялись в диапазоне 2 – 13 мм и 1 – 5 мм, соответственно. В приведенной на рис 2.7 конструкции анод 13 выполнен в плоской форме и без принудительного охлаждения, хотя в большинстве случаев анод изготавливался из полого профиля или трубки, внутри которых пропускается охлаждающая вода. Для предотвращения дугообразования внутри ионного источника анод закрывается с 3-х сторон экраном 12, находящимся под плавающим потенциалом. Изоляция анода осуществляется с помощью системы изоляторов 3 и изоляционной втулки 6, а его крепеж обеспечивается штырями 5 и гайками 4. Положительный потенциал на анод подается через электрический ввод 10, который выводится наружу вакуумной камеры, изолируется изоляторами 9 и уплотняется резиновыми уплотнениями 8. Корпус ионного источника охлаждается водой, поступающей через водяной ввод 7. Внутренний полюс магнитной системы 1 охлаждается посредством контакта с пластинами 14, выполненными из алюминия. Также эти пластины служат для обеспечения зазора величиной 0.5 мм между внутренним полюсным наконечником и постоянными магнитами для исключения термического контакта между ними. Для напуска газа внутрь ионного источника и равномерного его распределения служит трубчатая газораспределительная магистраль 11.

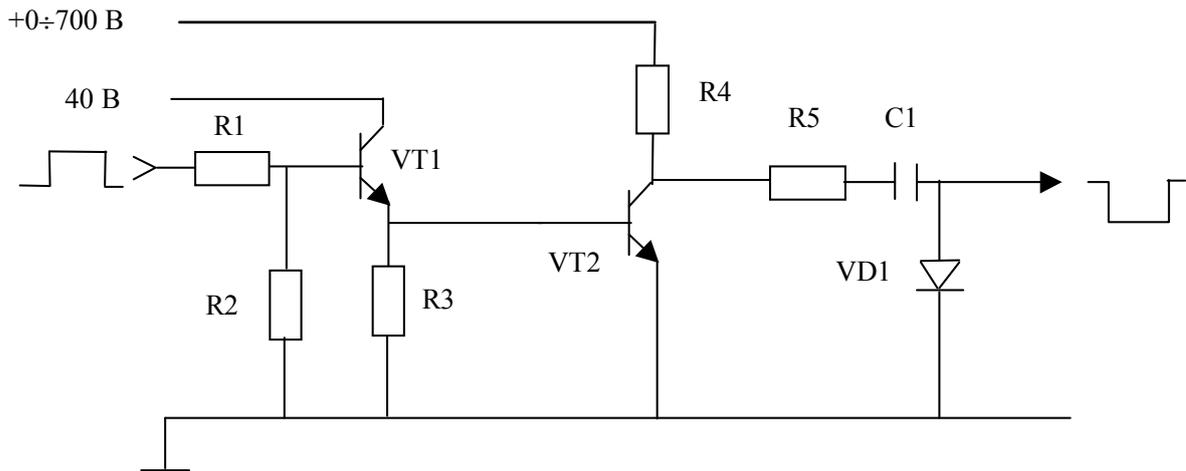


Рис. 2.6. Упрощенная электрическая схема генератора низковольтных импульсов напряжения смещения подложки.

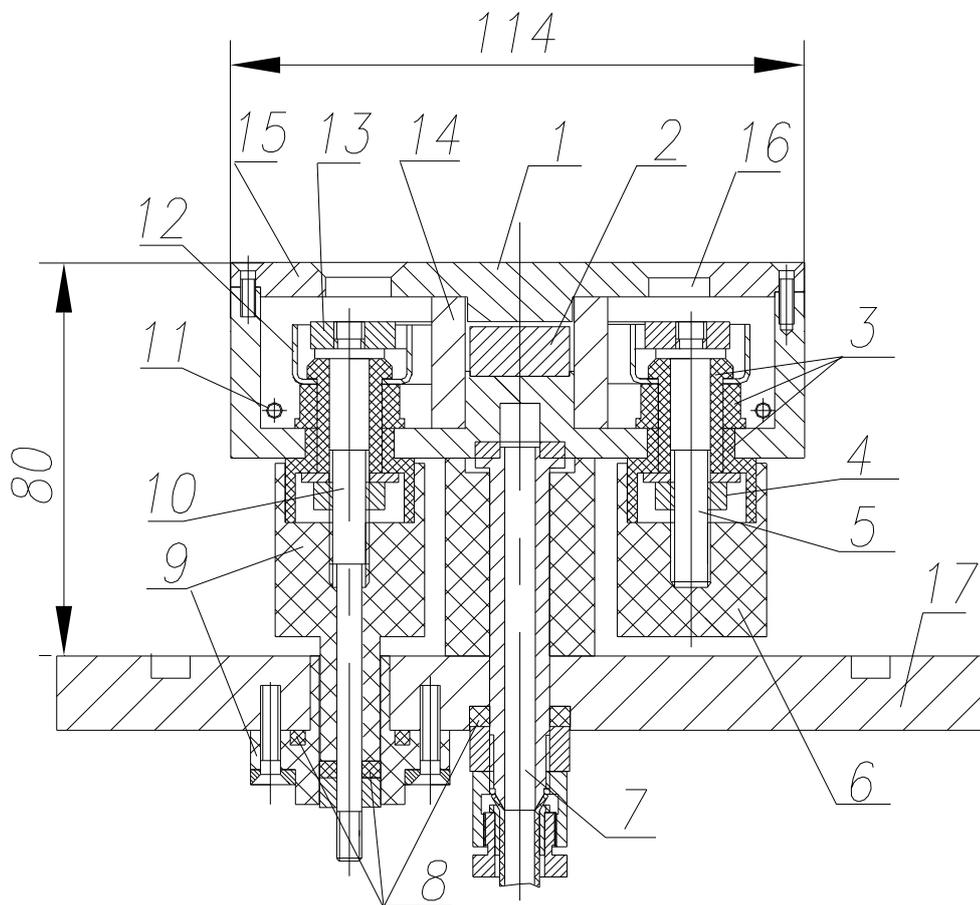


Рис. 2.7. Конструкция ионного источника с анодным слоем.

1- внутренний полюс магнитной системы (катод), 2- постоянные магниты, 3- система изоляторов крепления анода, 4- гайка, 5- штырь, 6- втулка, 7- ввод воды, 8- резиновые уплотнения, 9- система изоляторов электрического ввода, 10- шпилька электрического ввода, 11- трубка газораспределителя, 12- экран, 13- анод, 14- пластины охлаждения, 15- внешний полюс магнитной системы, 16- ускоряющий канал, 17- крепежный фланец.

2.1.5. Источник питания ионного источника.

Схема источника питания вышеуказанного ионного источника представлена на рис. 2.8. Данный источник питания подключается к сети переменного тока 220 В через линейный автотрансформатор Т1, который позволяет плавно регулировать напряжение на первичной обмотке трансформатора Т2. Трансформируемое во вторичную обмотку трансформатора Т2 напряжение выпрямляется с помощью двухполупериодного мостового выпрямителя D1-D2, обеспечивающего положительное напряжение в нагрузке R_L . Для сглаживания пульсаций выходного напряжения применяется емкостный фильтр, в качестве которого используется конденсатор С. Максимальное значение выходного напряжения составляет 1100 В. Напряжение и ток разряда измеряются с помощью резистивного делителя R2-R3 и шунта R4, соответственно.

2.2. Измерительное и аналитическое оборудование. Методики исследования характеристик разработанных устройств, параметров образующейся плазмы, а также свойств получаемых покрытий.

2.2.1. Измерительное и аналитическое оборудование.

Осциллограммы тока и напряжения электрических разрядов регистрировались с помощью осциллографов С1-114/1 и Tektronix TDS 3032. Измерения параметров плазмы проводились Ленгмюровскими зондами, потенциал которых задавался с помощью источника постоянного напряжения Б5-50. Толщина и твердость полученных пленок измерялись с использованием интерференционного микроскопа МИИ-4 и наноиндентера NanoTest 100, соответственно. Кроме этого производился контроль морфологии покрытий с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47. Величина магнитного поля на поверхности магнетрона определялась измерителем магнитной индукции РШ1-10, который имеет стандартную погрешность измерения ± 1.5 %. Измерение коэффициента отражения пленок серебра в ИК диапазоне длин волн на $\lambda = 9.8$ мкм осуществлялось инфракрасным спектрофотометром ИКС-29. Также данные пленки исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3. Удельное сопротивление пленок серебра измерялось модифицированным методом Ван-дер-Пау. Для этого использовалось планарное размещение прижимных контактов, т.е. на поверхности исследуемой проводящей пленки.

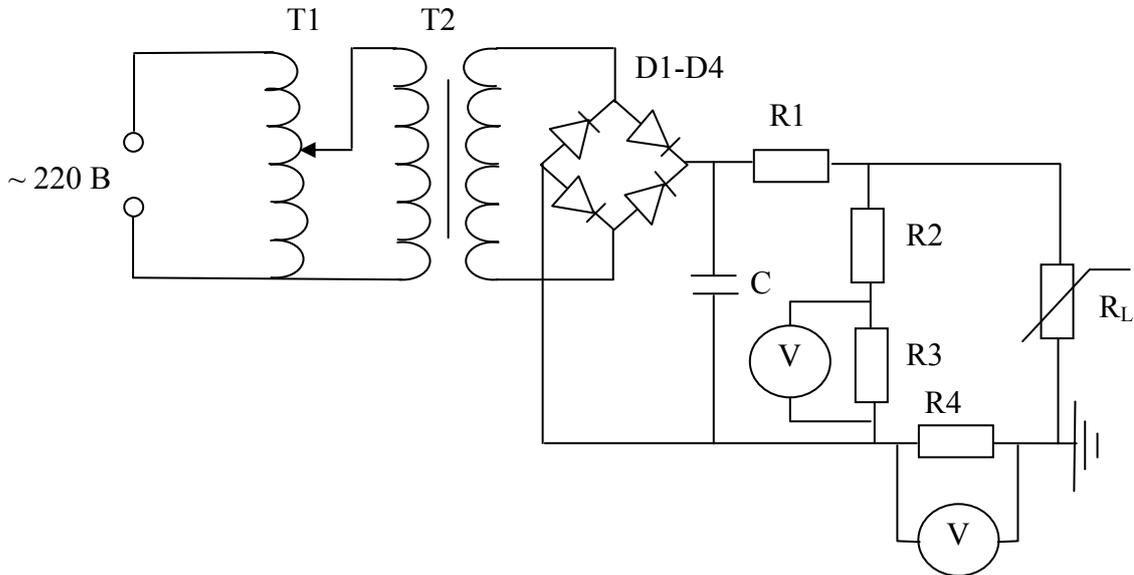


Рис. 2.8. Электрическая схема источника питания ионного источника.

R1- балластное сопротивление; R2, R3- сопротивления делителя; R4- сопротивление шунта; R_L - сопротивление нагрузки.

2.2.2. Методика измерения однородности эрозии цилиндрического катода магнетрона по его длине.

Наиболее простым способом определения однородности эрозии трубчатого катода, который вращался вокруг магнитной системы во время распыления, является последовательное измерение его диаметров, проводимое вдоль продольной оси катода. Однако недостатком этого метода является большое количество времени, необходимого для полной выработки мишени, и большой расход материала мишени. В качестве альтернативы данному методу предложено измерение однородности эрозии распыляемой канавки, получаемой на неподвижном во время распыления катоде после нескольких часов непрерывной работы магнетрона. При этом на одном катоде можно получать не менее 3-х замкнутых канавок. Кроме того, получение эрозионных канавок на неподвижном катоде позволяет проводить измерения профиля и глубины эрозии независимо для каждой из распыляемых дорожек. Будем считать, что 0-образная эрозионная (распыляемая) канавка состоит из двух параллельных распыляемых дорожек, замкнутых на концах. Измерения глубины эрозионной канавки, проводимые с помощью микрометра и имеющие погрешность $\pm 0,6 \%$, позволяли вычислить площадь ее поперечного сечения. Именно распределение площадей сечения канавки вдоль ее длины

позволяет характеризовать однородность эрозии цилиндрического катода. На рис. 2.9 показана схема измерения и вид поперечных сечений эрозионной канавки. На линейной части канавки шаг между измерениями в продольном направлении составлял 4 см. Для того чтобы получить больше информации об эрозии катода на его концах, на поворотной части эрозионной канавки шаг между измерениями равнялся 1.5-3 мм.

2.2.3. Методика измерения однородности толщины наносимых покрытий по длине подложки.

Измерение однородности пленок, наносимых с помощью цилиндрического магнетрона с вращающимся катодом, производилось на стеклянных подложках размером $500 \times 70 \text{ мм}^2$. Подложки располагались на вращающемся столе (рис. 2.1) на расстоянии 4 см от магнетрона. Нанесение пленок алюминия производилось при давлении аргона 0.15 Па. При этом разрядное напряжение и ток равнялись 500 В и 5 А, соответственно. Время нанесения пленок составляло 30 мин. За это время формировалась пленка толщиной приблизительно 2.5 мкм. Измерения толщины пленок производилось вдоль длины подложки с шагом 20 мм с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Абсолютная погрешность этих измерений не превышала 25 нм.

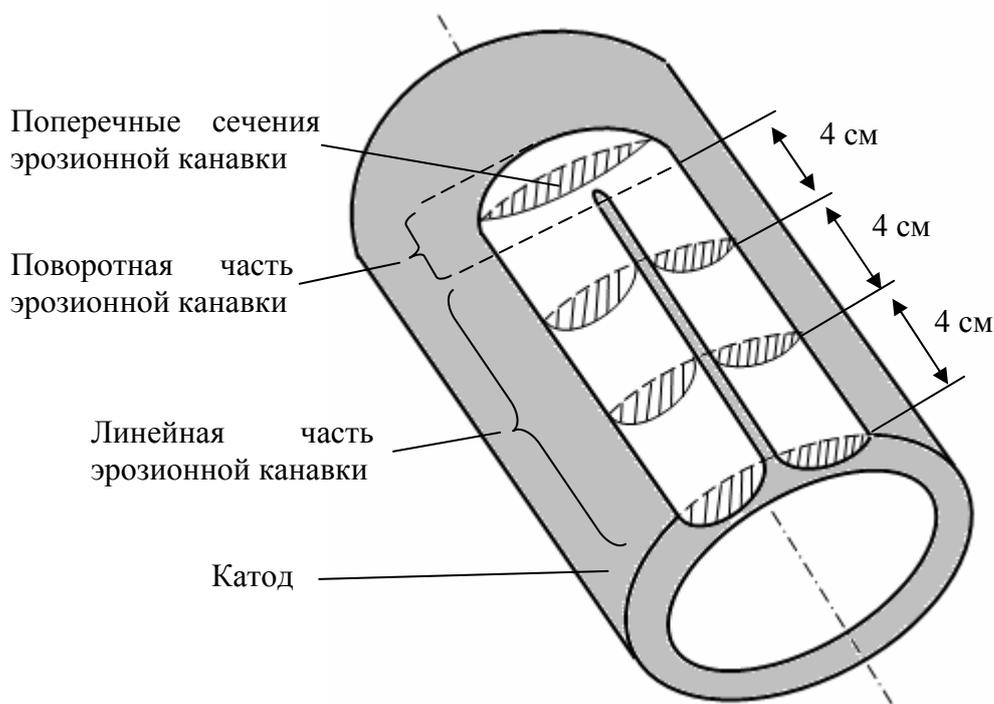


Рис. 2.9. Схема измерения однородности эрозии катода по его длине.

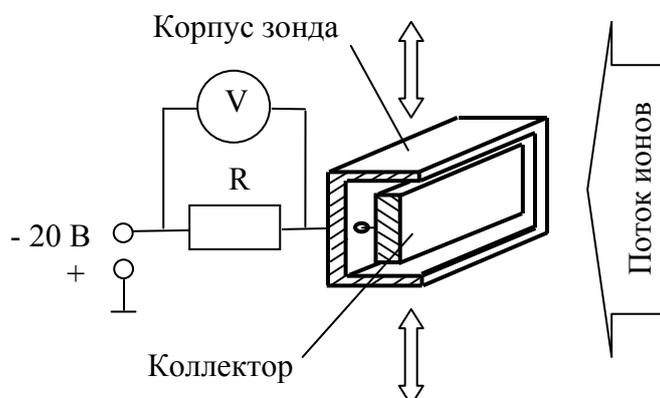


Рис. 2.10. Схема измерения однородности ионного пучка.

2.2.4. Методика измерения однородности ионного пучка и вольт-амперных характеристик ионного источника.

Однородность пучка ионов измерялась длинным узким зондом, который располагался перпендикулярно ионному потоку и мог двигаться по всей длине ионного источника. Конструкция зонда показана на рис. 2.10. Он представляет собой медный коллектор длиной 15 см и шириной 0,9 см, который помещался в корпус из нержавеющей стали, находящийся под плавающим потенциалом. На коллектор подавалось отрицательное смещение величиной 20 В для отражения электронов из плазмы. Длина линейной части ионного пучка составляла 236 мм. При снятии вольт-амперных характеристик учитывалось, что полный разрядный ток ионного источника $I_{\text{пол}}$ состоит из двух частей. Это ток между анодом и катодом ионного источника $I_{\text{кат}}$ и ток между анодом и стенками вакуумной камеры $I_{\text{кам}}$. Схема измерения этих токов показана на рис. 2.11. При этом расстояние между анодом и катодом ионного источника равнялось 6 мм, а расстояние от анода до стенок вакуумной камеры составляло приблизительно 150 мм. Отношение тока на стенку вакуумной камеры к полному току $I_{\text{кам}} / I_{\text{пол}}$ позволяло оценить коэффициент извлечения ионов из ионного источника.

2.2.5. Методика измерения параметров плазмы.

В главе 1 было отмечено, что свойства наносимых пленок зависят от плотности потока и энергии бомбардирующих подложку ионов. Поэтому для управления процессом ионной бомбардировки необходимо знать параметры плазмы в разрядном промежутке.

Основными измеряемыми параметрами плазмы являются ее концентрация, температура электронов, потенциал плазмы и плавающий потенциал. Для обеспечения минимального влияния зонда на характеристики окружающей плазмы была выбрана широко используемая конструкция цилиндрического Ленгмюровского зонда (рис. 2.12).

Зонд был изготовлен из нихромовой проволоки диаметром $D_p = 0.2$ мм. Длина рабочей части зонда равнялась 3 мм. В качестве изолятора использовалась керамическая трубка с наружным диаметром 2 мм и длиной 50 мм, которая закрывалась экраном из медной фольги. Зонд устанавливался на конце колена из медной трубки диаметром 6 мм, выходящей за пределы вакуумной камеры через вакуумно-плотное соединение. Данная конструкция позволяла зонду перемещаться в аксиальном (3-15 см) и радиальном (0-6.5 см) направлении от магнетрона. При этом рабочая часть зонда располагалась параллельно мишени для уменьшения влияния магнитного поля на измерение параметров плазмы [173]. В этом случае наибольшая компонента магнитного поля оказывалась перпендикулярной оси зонда.

Концентрация плазмы определялась по формуле 2.1 исходя из электронного тока на зонд, измеряемого при потенциале зонда, равного потенциалу плазмы [174]:

$$n_e = \frac{I_e^0}{eS} \sqrt{\frac{2\pi m_e}{kT_e}}, \quad (2.1)$$

где I_e^0 - электронный ток на зонд при потенциале плазмы, kT_e - электронная температура эВ, e и m_e - заряд и масса электронов, соответственно, S - площадь рабочей поверхности зонда.

Размер зонда был подобран таким образом, чтобы соответствовать следующим условиям:

- отношение $\beta = R_p/R_L$, где R_p и R_L - радиус зонда и ларморовский радиус электронов, соответственно, должно быть < 2 . В этом случае уменьшение I_e^0 в результате наличия магнитного поля не превышает 20 % [175];

- длина свободного пробега частиц много больше характерного размера зонда, $\lambda \gg R_p$ [176];

- радиус Дебая для исследуемой плазмы много меньше радиуса зонда, $R_D \ll R_p$ [176].

При используемых давлениях (0.1-1 Па) и максимальной величине магнитного поля (до 70 Гс) длина свободного пробега атомов Ar и отношение β равнялись 1-10 см и 0.15, соответственно. Т.е. первые два условия выполняются. Концентрация плазмы для

большинства исследуемых режимов $n \geq 10^{10} \text{ см}^{-3}$, а температура электронов $T_e \sim 2 \text{ эВ}$. При этом радиус Дебая, оцениваемый по выражению:

$$R_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_e}{n e^2}} \quad (2.2)$$

имеет значение $R_D \sim 10^{-5} \text{ м}$, что меньше характерного размера зонда. Таким образом, использование такого зонда является правомерным.

Для определения параметров плазмы использовалась общепринятая методика: по результатам экспериментов строились зондовые характеристики $I = f(U)$ и $\ln(I) = f(U)$, непосредственно из которых и вычислялись необходимые параметры. Из характеристики $I = f(U)$ определялись значения I_e^0 и плавающего потенциала $V_{\text{п}}$, (потенциала при котором суммарный ток на зонд равняется нулю).

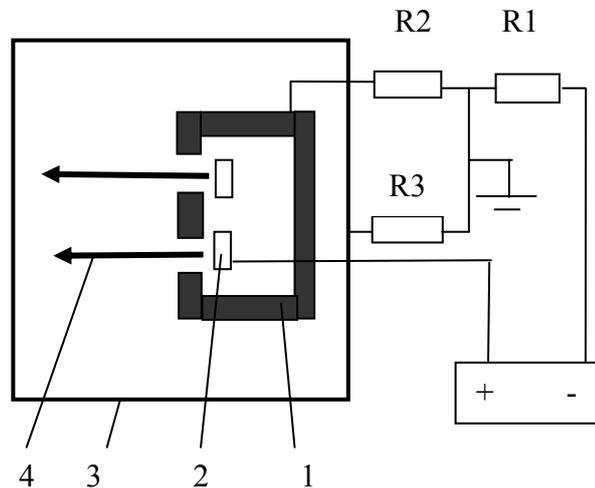


Рис. 2.11. Схема измерения вольт-амперных характеристик ионного источника.

1- катод ионного источника; 2- анод; 3- камера; 4- пучок ионов; R1, R2, R3- шунты для измерения полного тока, тока на стенки камеры и тока на катод, соответственно.

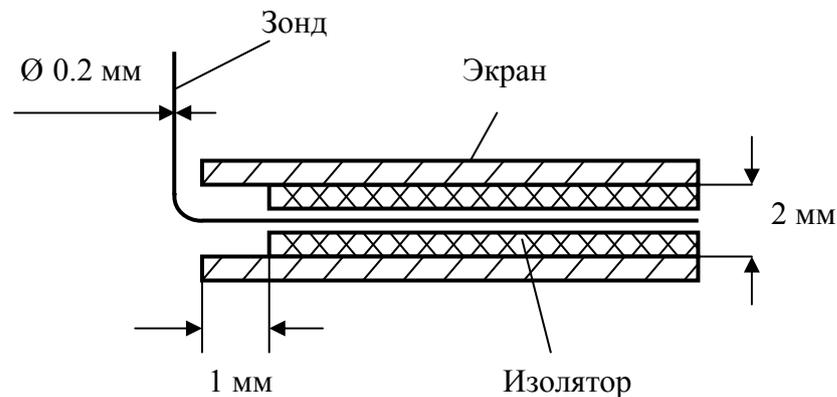


Рис. 2.12. Конструкция цилиндрического Ленгмюровского зонда.

Температура электронов определялась по углу наклона характеристики в полулогарифмическом масштабе в круто падающей ее части [176]:

$$T_e = \frac{\Delta \ln I}{\Delta U} \quad (2.3)$$

Потенциал плазмы вычислялся из точки пересечения касательных, проведенных к кривой $\ln(I) = f(U)$. Относительные погрешности измерения напряжения, подаваемого на зонд, и тока на зонд составляли 15 %. Также некоторую погрешность вносит несовпадение площади эмиссионной поверхности плазмы и площади рабочей части зонда.

2.2.6. Методика определения плотности ионного тока и отношения потока ионов к потоку атомов на подложку.

Для измерения плотности ионного тока J_i использовался плоский зонд с охранным кольцом, изготовленный из нержавеющей стали. Центральный электрод зонда имел диаметр 11.8 мм и был окружен охранным кольцом, находящимся под тем же потенциалом, для минимизации краевых эффектов [177]. Зонд располагался на месте подложки таким образом чтобы его поверхность лежала в плоскости подложки.

Измеренная плотность ионного тока использовалась также для определения потока F_i ионов на подложку, который определялся по формуле:

$$F_i = \frac{I_i}{eS}, \quad (2.4)$$

где I_i – ионный ток насыщения на зонд, S – площадь плоского зонда.

Поток атомов на подложку F_a определялся по формуле:

$$F_a = \frac{\rho v}{M_a}, \quad (2.5)$$

где ρ – плотность наносимого материала, v – скорость роста пленки, M_a – масса атома наносимого материала.

2.2.7. Методика измерения механических свойств а-С и а-С:Н пленок с помощью наноиндентора.

Наноиндентация используется для исследования твёрдости и модуля упругости поверхностного слоя материалов. Испытания на твёрдость производились прибором с индентором Берковича при малых нагрузках ($P = 1-200$ мН). Индентор Берковича представляет собой трёхгранную пирамиду с образующим углом полураствора $65,3^\circ$. В процессе испытания с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения

индентора от нагрузки $h(P)$ (рис. 2.13). Анализ полученных данных производился широко известным методом Оливера и Фарра [178]. Данный метод связан с определением величины h_c часто называемой “контактной глубиной” и представляющей собой расстояние от окружности контакта до максимальной глубины проникновения. Она определяется по формуле:

$$h_c = h_{\max} - 0.75P_{\max} \left(\frac{dh}{dP} \right)_{P_{\max}}, \quad (2.6)$$

где h_{\max} – максимальная глубина проникновения индентора, P_{\max} – максимальная нагрузка.

При этом твёрдость пленок определяется из уравнения:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}, \quad (2.7)$$

где A – контактная площадь, вычисляемая по формуле:

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \operatorname{tg}^2 65.3 = 24.5h_c + f(h_c), \quad (2.8)$$

где $f(h_c)$ – поправочная функция, определяемая характеристиками индентора и прибора.

Модуль упругости определяется из наклона разгрузочной кривой по формуле:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \left(\frac{dh}{dP} \right) \quad (2.9)$$

Так как метод Оливера и Фарра позволяет получать значения твердости и модуля упругости даже у покрытий и материалов с 80-90 % степенью восстановления отпечатка (например, сверхтвердых), то он идеально подходит также и для измерения механических свойств а-С и а-С:Н пленок.

2.2.8. Методика исследования структуры а-С и а-С:Н пленок с помощью атомно-силового микроскопа.

Атомно-силовая микроскопия используется для получения изображения рельефа поверхности и поверхностных сил трения. Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на сканировании поверхности образца при помощи пьезосканера. Пьезосканер обеспечивает два независимых движения образца относительно кантилевера: вдоль поверхности образца (в плоскости X,Y) и в направлении перпендикулярном к его поверхности (по оси Z). Остриё зонда находится на свободном конце кантилевера, являющегося балкой, один конец которой закреплён, а второй свободен (рис. 2.14).

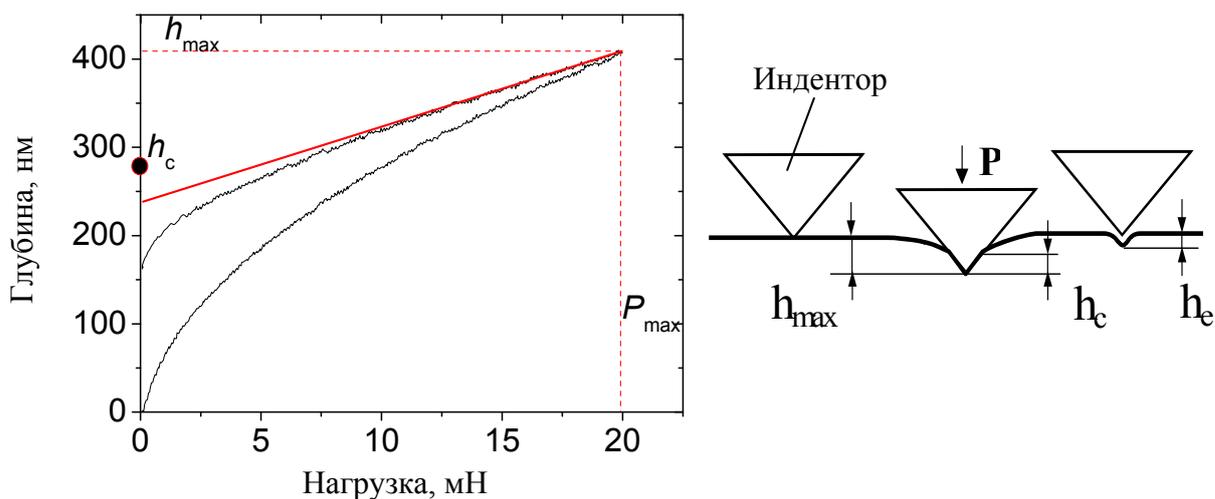


Рис. 2.13. Кривая нагрузки и разгрузки наноиндентора.
 h_{\max} , h_c , h_f – максимальная, контактная и остаточная глубина, соответственно.

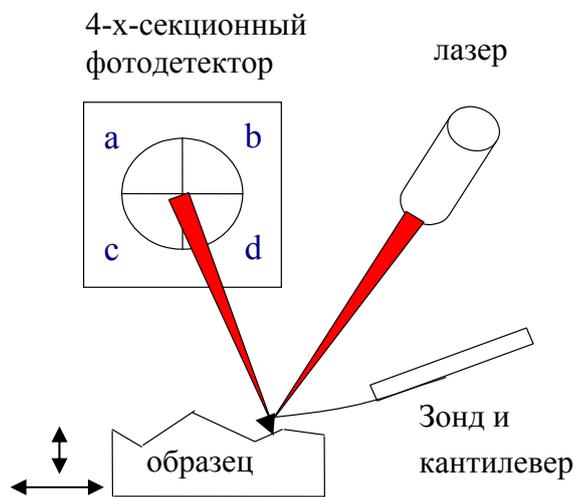


Рис. 2.14. Схематическое изображение атомно-силового микроскопа.

Острие имеет радиус кривизны менее 10 нм и длину обычно от 3 до 15 микрон. При взаимодействии острия с поверхностью, сила взаимодействия заставляет кантилевер отклоняться. При сканировании величина отклонения кантилевера измеряется при помощи оптической регистрирующей системы. Полученный сигнал записывается в память компьютера, формируя топографический образ поверхности образца.

Исследованию подвергались образцы а-С и а-С:Н пленок на стеклянных, кремниевых и полированных металлических подложках размером до 10×10 мм². Полученные сканы имели размеры 15×15 мкм². Данная методика позволяла получить разрешение до 10 нм в плоскости X-Y и лучше 1 нм по оси Z.

2.2.9. Методика определения доли алмазоподобной фазы в углеродных и углеводородных пленках с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является одним из методов электронной спектроскопии для химического анализа материалов [179]. РФЭС основана на измерении спектра кинетической энергии E_K электронов, вылетающих из исследуемого образца при его облучении потоком рентгеновских фотонов с известной энергией. Из уравнения Эйнштейна для фотоэффекта может быть найдена энергия связи E_{CB} электронов, если известна энергия кванта излучения и измерена кинетическая энергия вырванного им фотоэлектрона:

$$E_{CB} = h\nu - E_K - A_{\text{ВЫХ}} \quad (2.6)$$

где $A_{\text{ВЫХ}}$ – работа выхода для исследуемого материала.

Сопоставление полученных значений энергии с таблицей внутренних энергетических уровней атомов позволяет определить сорт атома (элемент). По интенсивности спектральных линий может быть определен количественный анализ состава исследуемого материала.

Определение доли алмазоподобной фазы в а-С и а-С:Н пленках производилось путем анализа спектральной линии углерода $C1s$ согласно [180]. Данный пик аппроксимировался двумя гауссианами с энергиями, соответствующими энергии связи электрона для атома углерода с sp^3 (~ 285 эВ) и sp^2 (~283 эВ) гибридизацией. Количественное соотношение sp^3/sp^2 определялось из соотношения соответствующих интегральных интенсивностей.

2.2.10. Методика определения удельного электрического сопротивления ультратонких пленок серебра методом Ван-дер-Пау.

Удельное сопротивление пленок серебра измерялось модифицированным методом Ван-дер-Пау. Для этого использовалось планарное размещение прижимных контактов, т.е. на поверхности исследуемой пленки (рис. 2.15). При измерении удельного сопротивления ток I подводился через зонды 1 и 4, а разность потенциалов измерялась между зондами 2 и 3. Сопротивление для данной конфигурации контактов подсчитывалось по формуле:

$$\rho_{14,23} = \frac{U_{23}d}{LI_{14}} \quad (2.7)$$

где U_{23} - падение напряжения между контактами 2 и 3, I_{14} - ток, подводимый к контактам 1 и 4, d - толщина пленки, L - поправочный коэффициент, учитывающий геометрию образца.

Затем геометрия измерений менялась: через зонды 1 и 2 пропускался ток, а между другой парой (3 и 4) определялось падение напряжения. Из полученных данных находилось $\rho_{12,34}$. Истинное сопротивление находилось по формуле:

$$\rho = \frac{\rho_{14,23} + \rho_{12,34}}{2} \quad (2.8)$$

2.2.11. Исследование ультратонких пленок серебра методом спектральной эллипсометрии.

Для исследования структуры ультратонких пленок серебра нами было предложено использовать метод спектральной эллипсометрии. Помимо определения оптических параметров пленки в диапазоне длин волн 400-800 нм, данный метод позволил достаточно точно определить толщину пленки и оценить ее пористость. Результатом измерений являются эллипсометрические углы Ψ и Δ , которые функционально связаны с оптическими параметрами (показателем преломления и поглощения), определяемыми из этих углов с помощью математических вычислений, а также модели структуры исследуемых пленок.

Эллипсометрические исследования состояли из трех последовательных стадий:

- получение экспериментальных значений углов Ψ и Δ ,
- структурное моделирование и получение на основе модели расчетных значений углов Ψ и Δ ,
- изменение параметров модели для наилучшего совпадения результатов эксперимента и расчета. При этом изменялись следующие параметры: угол падения пучка света, количество слоев, их толщина и процентное содержание материалов в них.

2.2.12. Моделирование магнитного поля с помощью программы ELCUT.

Программа ELCUT предназначена для инженерного моделирования электромагнитных, тепловых и т.д. задач широко известным методом конечных элементов. В данной работе использовалась студенческая версия программы, находящаяся в свободном доступе для пользователей. В диссертации решались задачи из области магнитостатики, заключающиеся в расчете двухмерных магнитных полей. Конечно, не стоит отрицать тот факт, что расчет трехмерных магнитных полей мог бы дать более полное представление о процессах, происходящих в магнетронных распылительных

системах. Однако в некоторых простых случаях вполне достаточно и двухмерного моделирования.

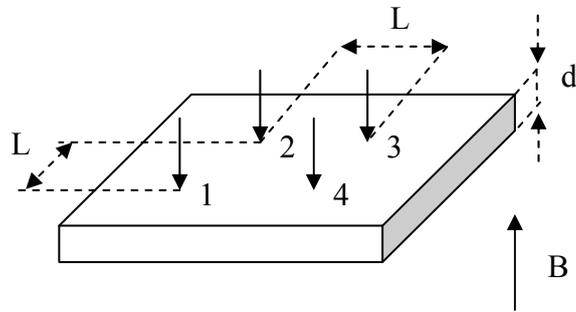


Рис. 2.15. Размещение зондов в планарном варианте метода Ван-дер-Пау. 1-4- зонды, L - расстояние между зондами, d - толщина пленки.

Глава 3. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МАГНЕТРОННЫХ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ С ЦИЛИНДРИЧЕСКИМ ВРАЩАЮЩИМСЯ КАТОДОМ.

В главе 1 было отмечено, что наиболее перспективным устройством для нанесения покрытий методом магнетронного распыления является цилиндрический магнетрон с вращающимся катодом. Вращение катода во время распыления влечет за собой значительное увеличение коэффициента использования мишени, что очень важно при использовании катодов из дорогих металлов, а также увеличение величины максимально достижимой удельной мощности и времени непрерывной работы магнетрона. Выше были рассмотрены способы решения проблем, свойственных данному типу магнетронов. Однако в данный момент продолжает существовать необходимость в более простых и не менее действенных методах повышения эффективности цилиндрических магнетронов с вращающимся катодом.

В данной главе предложен ряд способов изменения конструкции магнитной системы магнетрона, позволяющих расширить зону однородного нанесения покрытий, устранить ускоренную эрозию концевых частей катода и повысить концентрацию плазмы в области подложки. Также представлена новая конструкция анода, позволяющая увеличить время непрерывной работы магнетрона при реактивном нанесении покрытий. Основные результаты проведенных исследований были опубликованы в работах [181-184].

3.1. Расширение зоны однородного нанесения покрытий протяженным цилиндрическим магнетроном.

Основной частью любой магнетронной распылительной системы является магнитная система, создающая на поверхности катода магнитное поле. Именно ее характеристики в значительной мере определяют параметры магнетрона. Конструкция магнитной системы, которая использовалась в экспериментах, схематически изображена на рис. 3.1. Она представляет собой три ряда постоянных SmCo магнитов сечением 8×8 мм², расположенных на магнитопроводе. При этом крайние ряды замкнуты на концах концевыми магнитами 1. Центральный ряд магнитов располагался несколько выше остальных, для того чтобы минимизировать расстояние между магнитами и катодом и, тем самым, увеличить магнитное поле на его поверхности. Зазор ΔX между концевым и центральным магнитами был выбран равным 16 мм. Такая величина расстояния между магнитами позволила обеспечить равенство нормальной B_{\perp} и параллельной B_{\parallel} компонент магнитного поля на линейной и поворотной части магнитной системы. Данное условие является общепринятым при конструировании магнитных систем [92]. На

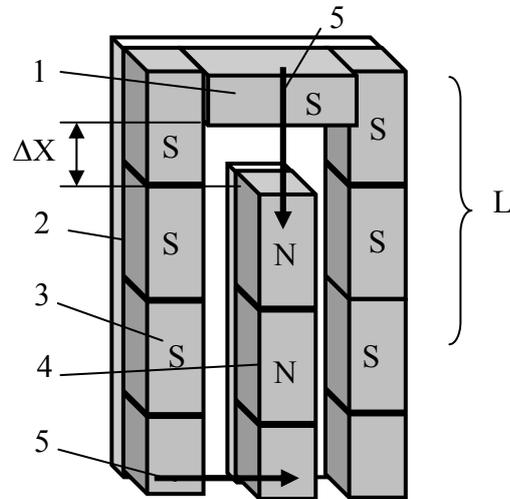


Рис. 3.1. Магнитная система цилиндрического магнетрона.

1- концевой магнит, 2- магнитопровод, 3- боковые магниты, 4- центральные магниты, 5- направление измерения магнитного поля, ΔX - расстояние между концевым и центральным магнитами.

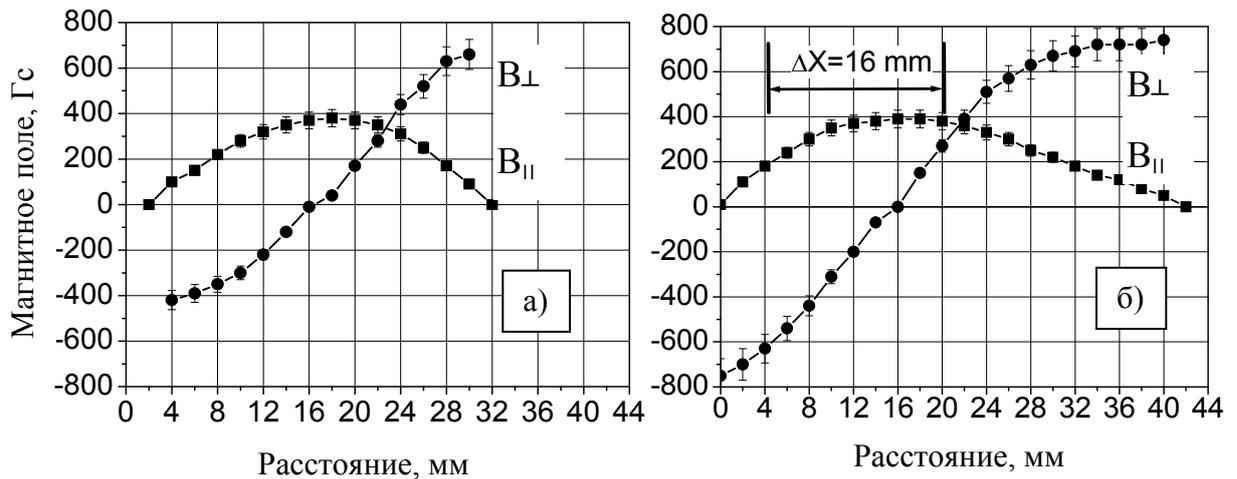


Рис. 3.2. Распределение параллельной B_{\parallel} и нормальной B_{\perp} компонент магнитного поля на: а) линейной и б) поворотной части магнитной системы.

рис. 3.2 представлены распределения этих компонент магнитного поля, измеренных на поверхности катода в направлениях, показанных стрелками 5 на рис. 3.1. Максимальное значение параллельной катоду компоненты магнитного поля на поверхности мишени составило 400 Гс, что вполне достаточно для нормальной работы магнетрона.

Первая серия экспериментов по исследованию ширины области однородного нанесения покрытия протяженным цилиндрическим магнетроном была проведена с описанной выше магнитной системой, обеспечивающей однородное ($\pm 5\%$) по всей длине катода магнитное поле. Длина этой магнитной системы составляла 52 см.

Распределение толщины покрытия по длине подложки, измеренное для магнетрона с такой магнитной системой, показано на рис. 3.3, кривая 1. Из графика видно, что область нанесения покрытия с однородностью $\pm 1\%$ составляет только 21.5 см. Таким образом, крайние части катода размером около 15 см используются очень неэффективно с точки зрения однородности нанесения покрытий. Очевидно, что для повышения производительности вакуумных напылительных установок, в которых используются протяженные магнетронные распылительные системы необходимо максимально снижать длину участков магнитной системы, которые не позволяют получить требуемую равномерность толщины покрытий.

Расширить зону однородного нанесения покрытий без увеличения размеров магнетрона можно, увеличив скорость распыления на концах катода для компенсации меньшей скорости напыления на краях подложки. Этого можно добиться, например, увеличением магнитного поля на поворотной части магнетрона, как предложено в работе [98]. Однако это приведет к значительному увеличению скорости эрозии на ограниченной части катода, поэтому, нами было предложено использовать сравнительно небольшое увеличение магнитного поля, но на протяженных по длине участках магнитной системы. Такая конструкция магнитной системы реализуется заменой на ее концах боковых магнитов на магниты тех же размеров, но с большей на 5-15 % индукцией магнитного поля, что осуществляется достаточно просто. Варьированием числа таких магнитов в магнитной системе можно изменять длину областей с увеличенным магнитным полем L (рис. 3.1). Экспериментально было получено, что оптимальным является значение $L = 10$ см. При бóльших значениях L достигаемый эффект становится незначительным, поскольку увеличение скорости распыления происходит уже не на краях мишени.

Распределение по длине подложки толщины покрытия, полученного магнетроном с магнитной системой, которая согласно предложенному способу имеет на концах участки с

увеличенным магнитным полем длиной 10 см показано на рис. 3.3, кривая 2. Результатом изменения конструкции магнитной системы стало увеличение на 8.5 см области нанесения покрытия с однородностью ± 1 %, которая составила в данном случае 30 см. Соответственно на такую же величину уменьшилась длина катода не рационально используемая для нанесения покрытий с высокой степенью равномерности толщины. Значимость данного результата повышается тем, что простота метода, которым он достигается, позволяет использовать его и в других конструкциях магнетронов, имеющих протяженные магнитные системы (длиной более 30 см). На такой метод повышения эффективности магнетронных распылительных систем был получен патент РФ № 2242821.

Распределение толщины покрытия, показанное кривой 3 на рис. 3.3 было получено с помощью магнетрона, имеющего магнитную систему, конструктивные особенности которой будут описаны далее.

3.2. Устранение ускоренной эрозии концевых частей цилиндрического магнетрона с вращающимся катодом.

Были проведены исследования однородности распыления мишени по ее длине при разных конструкциях магнитной системы. В первом эксперименте использовалась вышеописанная магнитная система, которая обеспечивала по своей длине магнитное поле с однородностью не хуже ± 5 % и имела зазор между концевым и центральным магнитами $\Delta X=16$ мм. На рис. 3.4 показаны измеренные распределения глубин и площадей поперечного сечения V-образных распыляемых дорожек по длине катода в области линейной части такой магнитной системы. Следует отметить, что для данной конструкции магнитной системы эти распределения очень похожи и имеют квазипериодический характер. Изменения в скорости эрозии происходят с периодом, равным примерно 24 см. Похожее явление было впервые описано в работе [185], где наблюдалось периодическое изменение концентрации плазмы вдоль распыляемой дорожки протяженного магнетрона, происходящее с периодом 28-30 см. Механизм образования таких колебаний, по-видимому, близок к механизму формирования страт в положительном столбе тлеющего разряда [186]. Известно, что стабилизация положения страт происходит при наличии локального источника возмущения плазмы [186]. В протяженных магнетронах таким источником являются поворотные части эрозионной канавки. Возникающие на них локальные области с повышенной концентрацией ионов

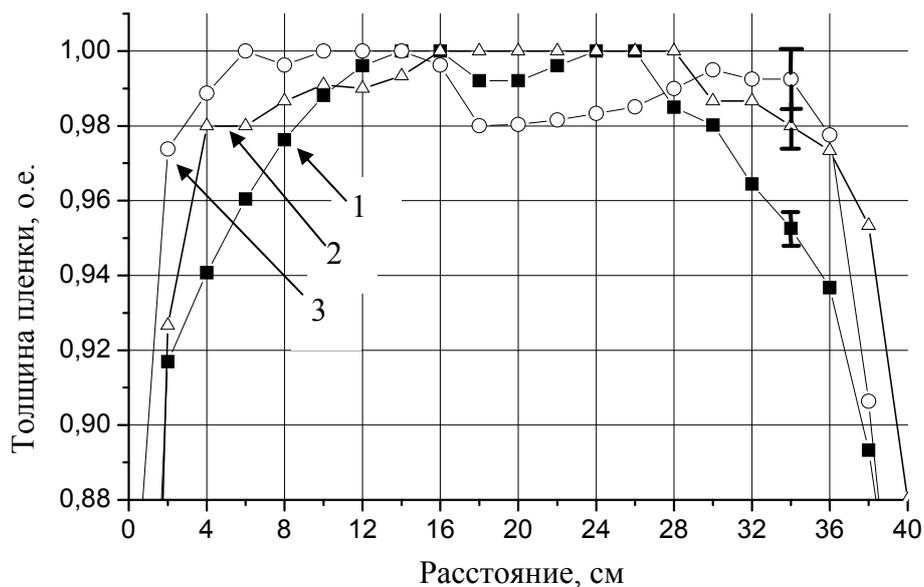


Рис. 3.3. Распределение толщины пленки по длине подложки.

1- магнитная система с однородным магнитным полем; 2- магнитная система с увеличенным на концах магнитным полем; 3- магнитная система с увеличенным на концах магнитным полем и модифицированными поворотными частями.

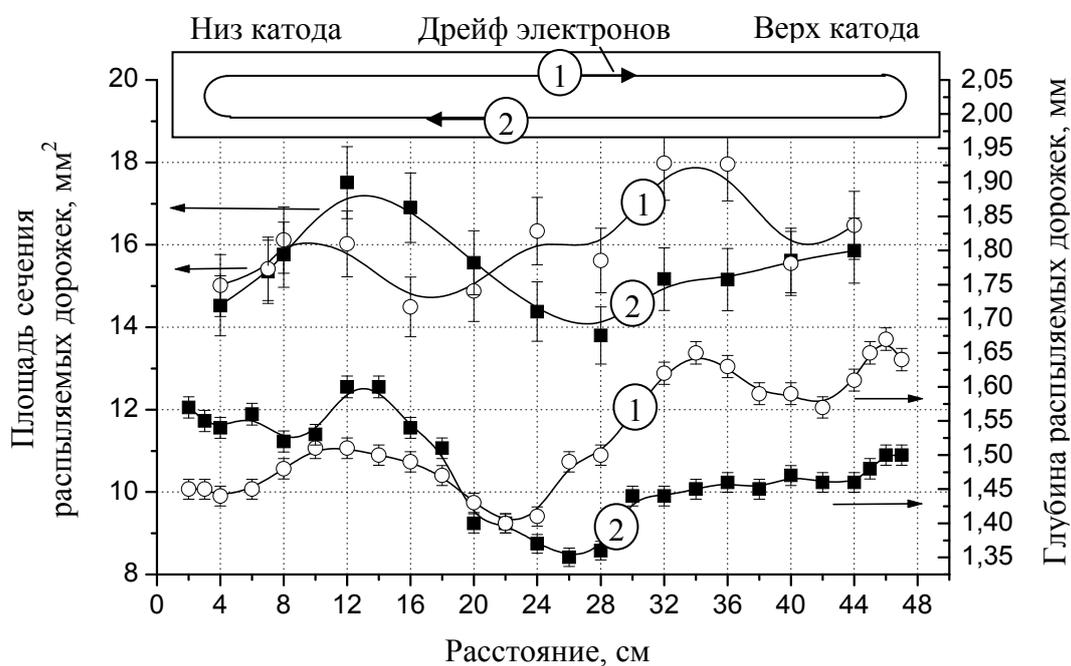


Рис. 3.4. Распределения глубины и площади сечения распыляемых дорожек по длине катода для магнитной системы с однородным магнитным полем.

1,2 – номера распыляемых дорожек.

являются источниками большого количества вторичных электронов, которые, двигаясь вдоль распыляемой канавки, приводят к появлению похожих областей на всей ее длине.

Было замечено, что скорость эрозии каждой дорожки меняется по ее длине от одного конца катода к другому. Причем на 1-й дорожке скорость эрозии больше в верхней части катода, а на 2-й в нижней его части. Очевидно, что такая асимметричная эрозия катода связана с дрейфовым движением над его поверхностью электронов в скрещенных $E \times V$ полях. Направление этого движения, определяемое положением северного и южного полюсов магнитной системы, показано стрелками в верхней части рис. 3.4. При движении электронов вдоль эрозионной канавки их концентрация и, следовательно, скорость эрозии катода увеличиваются. Причем нарастание скорости эрозии g происходит согласно формуле 3.1 [187]:

$$g = g_0(1 - e^{-L/k}), \quad (3.1)$$

где g_0 – начальная скорость эрозии; L – длина эрозионной канавки; k – постоянная, зависящая от конструкции магнитной системы, давления рабочего газа и т.п.

В области поворотной части магнитной системы часть электронов неизбежно теряется, поскольку они вынуждены осуществлять довольно резкий переход с одной части эрозионной канавки на другую. Однако большая часть электронов после поворота продолжает свое дрейфовое движение и снова происходит постепенное увеличение их концентрации по мере движения вдоль распыляемой дорожки. Так как после поворота электроны движутся в противоположном относительно предыдущего направлении, то это приводит к появлению области с большей скоростью эрозии на другом конце катода. Для данной конструкции магнитной системы такое асимметричное распыление катода не является серьезной проблемой, т.к. поток атомов с обеих распыляемых дорожек направлен в одну сторону и в области подложки будет происходить усреднение этого потока.

Однородность эрозии катода в целом характеризуется распределением суммарной площади сечения эрозионной канавки по ее длине, включающим область над поворотной частью магнитной системы. На рис. 3.5 показано такое распределение для разных конструкций магнитной системы. Кривая 1 соответствует магнитной системе с однородным по всей ее длине магнитным полем. Из графика видно, что слева на кривой имеется область со скоростью эрозии превышающей среднюю на 20 %. Аналогичная область имеется на другом конце катода, но на рисунке она не показана. Эти области с ускоренной эрозией находятся непосредственно над поворотными частями магнитной системы. Для выяснения причин этого явления на рис. 3.6 были объединены результаты

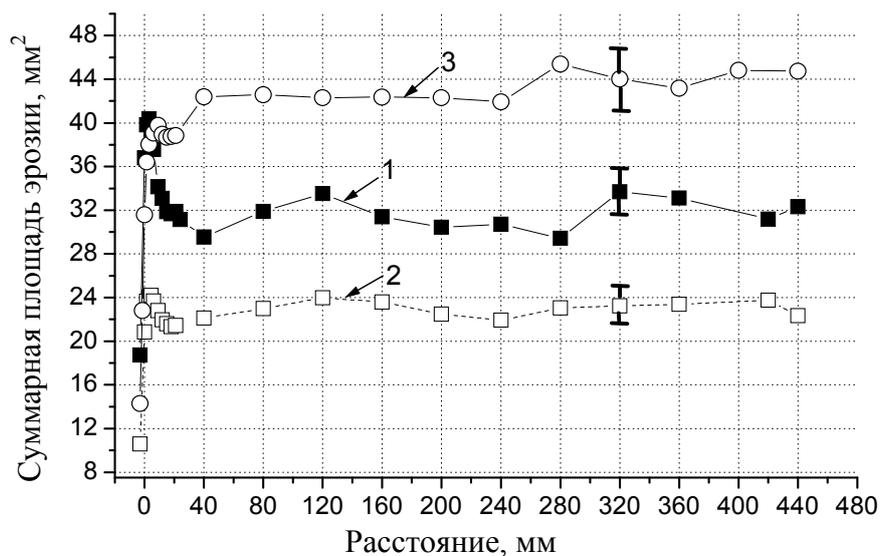


Рис. 3.5. Распределение суммарной площади эрозионной канавки по длине катода. 1- магнитная система с однородным магнитным полем; 2- магнитная система с модифицированными поворотными частями; 3- магнитная система с увеличенным на концах магнитным полем и модифицированными поворотными частями.

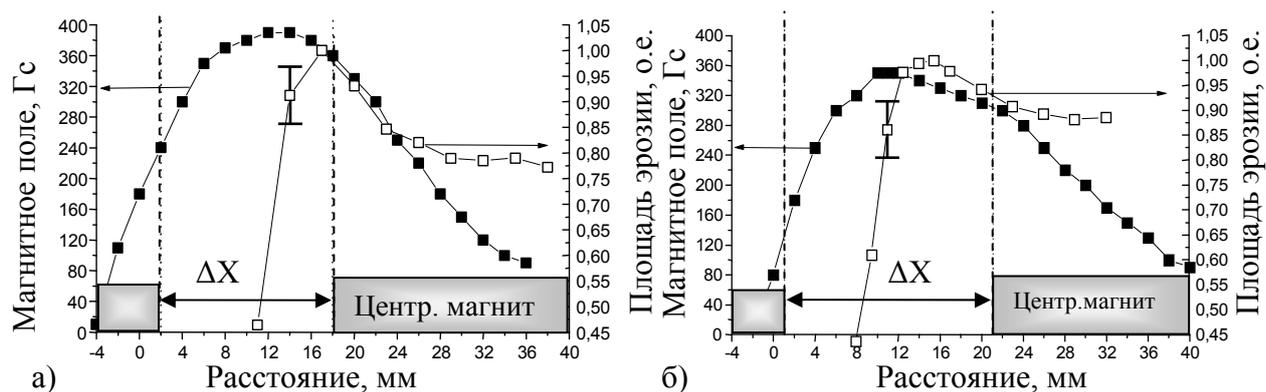


Рис. 3.6. Распределение магнитного поля $B_{||}$ и площадей эрозии над а) начальной ($\Delta X=16$ мм) и б) модифицированной поворотными частями магнитной системы.

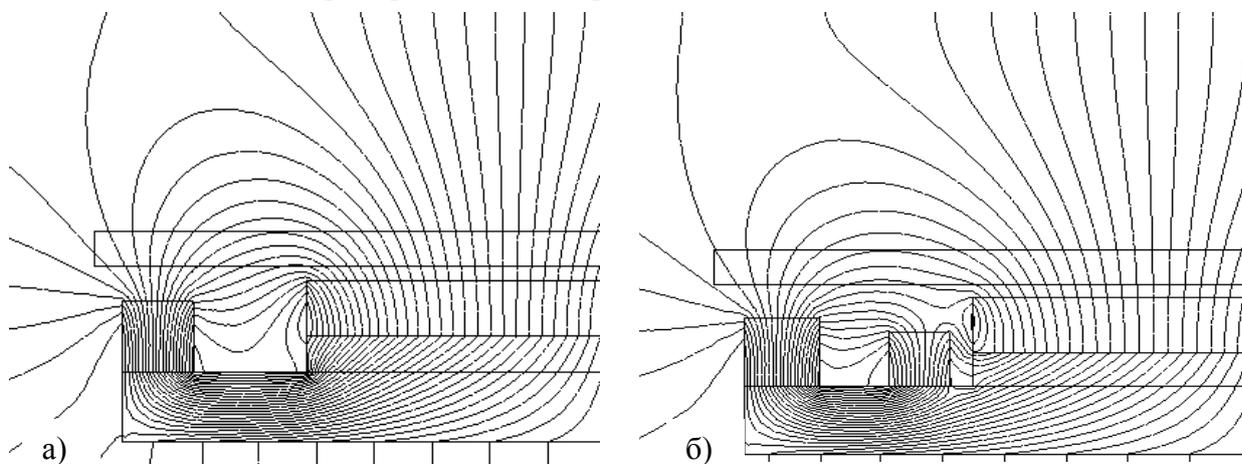


Рис. 3.7. Картина магнитного поля над а) начальной ($\Delta X=16$ мм) и б) модифицированной поворотными частями магнитной системы.

измерения параллельной компоненты магнитного поля $B_{||}$ в области поворотной части эрозионной канавки и площадей сечения этой канавки в зоне ускоренной эрозии. Также с помощью компьютерной программы ELCUT были получены двухмерные картины магнитного поля на поворотной части магнитных систем, изображенные на рис. 3.7. Из рис. 3.6,а, относящегося к исследуемой магнитной системе, видно, что максимум ускоренной эрозии находится всего лишь в 1 мм от края центрального магнита. Такое положение максимума эрозии обусловлено как геометрическим расположением, так и размерами магнитов, формирующих поворотную часть магнитной системы (рис. 3.7,а).

Согласно работе [89] наиболее эффективным способом снижения ускоренной эрозии является уменьшение плотности мощности, приходящейся на поворотную часть эрозионной канавки. Для этого нужно увеличивать площадь, подвергаемую распылению в данной области. Также, исходя из рис. 3.6,а, несомненной является необходимость смещения максимума параллельной компоненты магнитного поля, а, следовательно, и эрозии как можно дальше от линейной части эрозионной канавки. Решение этих задач было получено посредством компьютерного моделирования магнитного поля на поворотной части эрозионной канавки. Итогом проведенного расчета стало нахождение оптимальной формы магнитного поля, которой соответствует определенная конфигурация магнитов, изображенная на рис. 3.8. Модифицированная поворотная часть магнитной системы имеет расширенный до 20 мм зазор ΔX , в который помещен дополнительный магнит, полярность которого совпадает с полярностью центрального магнита. Размеры и местоположение этого магнита определили полученную форму магнитного поля над поворотной частью магнитной системы. Из рис. 3.7,б видно, что в случае модифицированной магнитной системы максимум магнитного поля над поверхностью мишени находится в центре зазора ΔX . При этом очень важно, что по мере распыления мишени этот максимум будет смещаться в сторону концевого магнита, удаляясь от линейной части эрозионной канавки. В начальной конструкции смещение происходило в сторону центрального магнита, что, по-видимому, и привело к расположению ускоренной эрозии в непосредственной близости от него.

Кривая 2 на рис. 3.5 показывает, что в результате использования модифицированной конструкции поворотной части в магнитной системе с однородным магнитным полем происходит снижение до 5 % разницы между средней скоростью распыления катода и скоростью распыления на его концах. Полученный результат стал следствием снижения плотности мощности в зоне ускоренной эрозии за счет уменьшения выпуклости линий

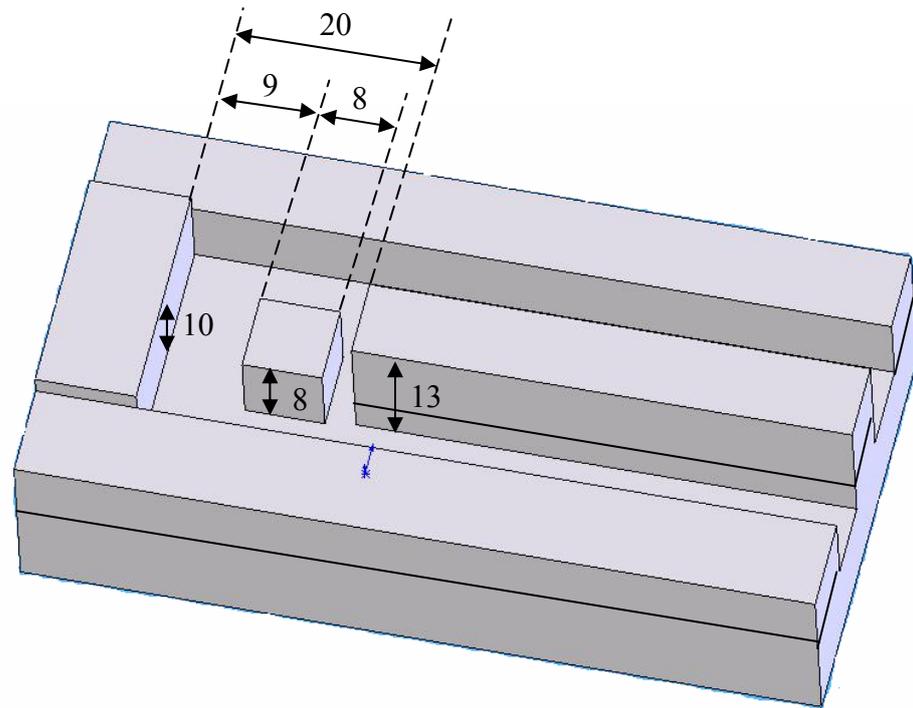


Рис. 3.8. Конструкция модифицированной поворотной части магнитной системы. (Размеры даны в мм).

магнитного поля над поверхностью катода, следствием которого является увеличение площади распыляемой поверхности катода (рис. 3.7).

Интересно, что использование модифицированной поворотной части в магнитной системе с увеличенным на концах магнитным полем, преимущества которой были описаны выше, позволило полностью устранить ускоренную эрозию на концах катода. В этом случае скорость распыления на концах мишени даже меньше чем на ее линейной части, что продемонстрировано кривой 3 на рис. 3.5. Кроме этого, магнитная система с увеличенным на концах магнитным полем и модифицированными поворотными частями имеет преимущество и с точки зрения однородности нанесения покрытий. Кривая 3 на рис. 3.3 показывает, что область нанесения покрытий с однородностью $\pm 1\%$ в случае использования этой магнитной системы расширяется на 11,5 см. Это на 3 см больше, чем в случае простого увеличения магнитного поля на концах магнитной системы, предложенного выше.

Распределения глубин и площадей поперечного сечения распыляемых дорожек по длине катода для последней конструкции магнитной системы показаны на рис. 3.9. Пунктирными линиями на графиках обозначены границы областей с увеличенным

магнитным полем. Из распределений глубины распыляемых дорожек видно, что на обоих концах катода имеются участки с большей глубиной, которые соответствуют областям с увеличенным магнитным полем в магнитной системе. Однако, на графиках распределения площадей сечения проявления этих участков незаметно. Очевидно, это вызвано изменением профиля эрозии, т.е. уменьшением ширины эрозионной канавки на участках с бóльшим магнитным полем, видимым даже невооруженным глазом. Так как в цилиндрическом магнетроне с вращающимся катодом степень утилизации катода определяется именно площадью сечения эрозионной канавки, а не ее глубиной (как в магнетронах с плоской мишенью), это дает основания полагать, что наличие в магнитной системе участков с повышенным на 5-15 % магнитным полем не скажется драматически на коэффициенте использования мишени.

3.3. Несбалансированная магнетронная распылительная система на базе магнетрона с цилиндрическим вращающимся катодом.

Основным способом получения несбалансированной конфигурации магнитного поля (2-го типа) в магнетронах является использование в магнитной системе боковых магнитов, значительно превышающих по своему объему центральные магниты [99]. Однако в магнетронах с цилиндрическими катодами размеры всех магнитов, также как и

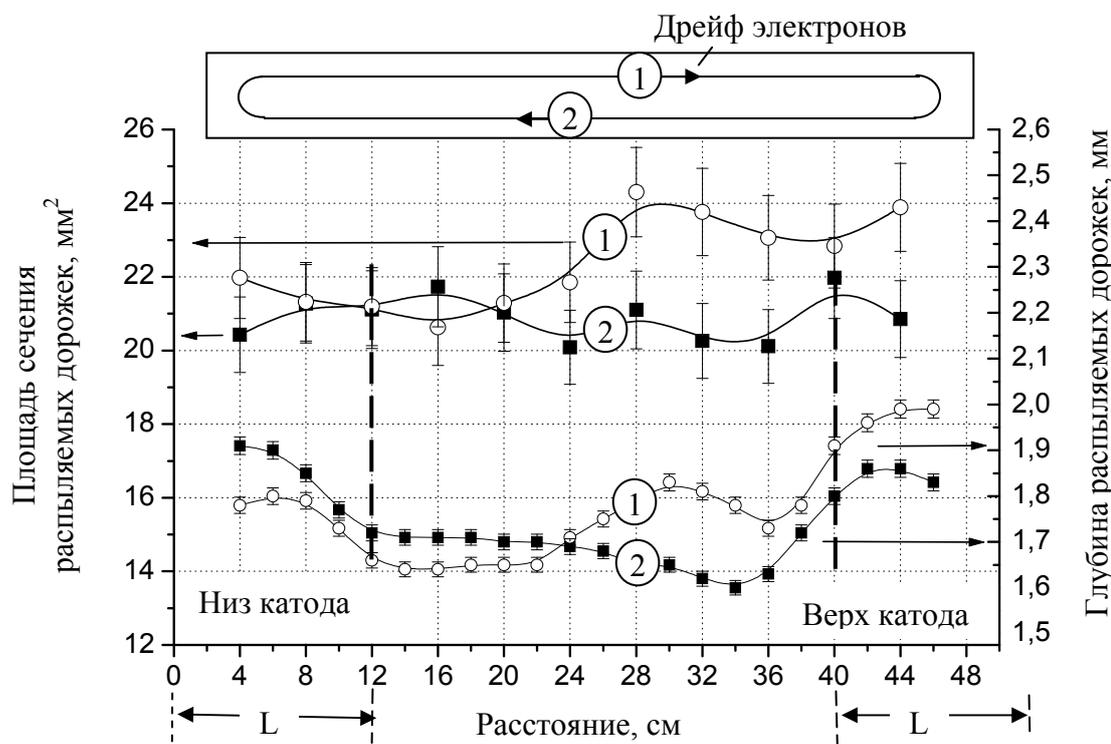


Рис. 3.9. Распределения глубины и площади сечения распыляемых дорожек по длине катода для магнитной системы с увеличенным на концах магнитным полем и модифицированными поворотными частями.

1,2 – номера распыляемых дорожек; $L = 10$ см – длина области с увеличенным магнитным полем.

расстояние между ними ограничиваются внутренним диаметром катода. При этом увеличение диаметра катода нежелательно, поскольку это неизбежно приведет к увеличению стоимости его и всего магнетрона в целом. Другим недостатком создания несбалансированного магнитного поля за счет только увеличения размеров магнитов в магнитной системе является отсутствие возможности быстрого изменения конфигурации магнитного поля от сбалансированной к несбалансированной, и наоборот. Поэтому необходим способ, который при минимальном диаметре катода позволил бы за небольшое время изменять конфигурацию магнитного поля магнетрона.

Для решения этой проблемы было предложено использовать дополнительные постоянные магниты, расположенные снаружи распыляемого катода. Экспериментальным путем были исследованы три возможных конструкции цилиндрического магнетрона. Формируемые ими конфигурации магнитного поля изображены на рис. 3.10. Первая конструкция - это обычный сбалансированный магнетрон с магнитной системой, имеющей магниты, сечением 8×8 мм². Вторая - несбалансированный магнетрон с внутренней разбалансировкой у которого боковые магниты были увеличены до размера 10×14 мм². И наконец третья конструкция, представляющая наибольший интерес, это несбалансированный магнетрон, который отличается от предыдущего наличием двух рядов дополнительных магнитов с сечением 10×16 мм², расположенных параллельно катоду в пространстве между магнетроном и подложкой. Расчеты магнитного поля, проведенные с помощью программы ELCUT, позволили определить оптимальное положение дополнительных магнитов в последней конструкции магнетрона. Расстояние между магнитами составило 150 мм, а расстояние между магнетроном и краями магнитов, обращенными в сторону подложки, равнялось 50 мм. Эти расстояния были выбраны исходя из необходимости создания максимальной величины магнитного поля в области подложки, расположенной на расстоянии от 5 до 15 см от магнетрона. Дополнительные магниты размещались на съемных водоохлаждаемых анодах и при необходимости могли быть легко удалены.

Отличительной чертой каждой из трех конструкций магнетрона являются распределения нормальной B_z компоненты магнитного поля, измеренные на оси магнетрона (рис. 3.11). В сбалансированном магнетроне магнитное поле экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния от магнетрона и становится равным нулю на расстоянии 145 мм. В несбалансированном магнетроне с внутренней разбалансировкой на расстоянии 40 мм от магнетрона имеется нулевая точка магнитного поля. Такая точка

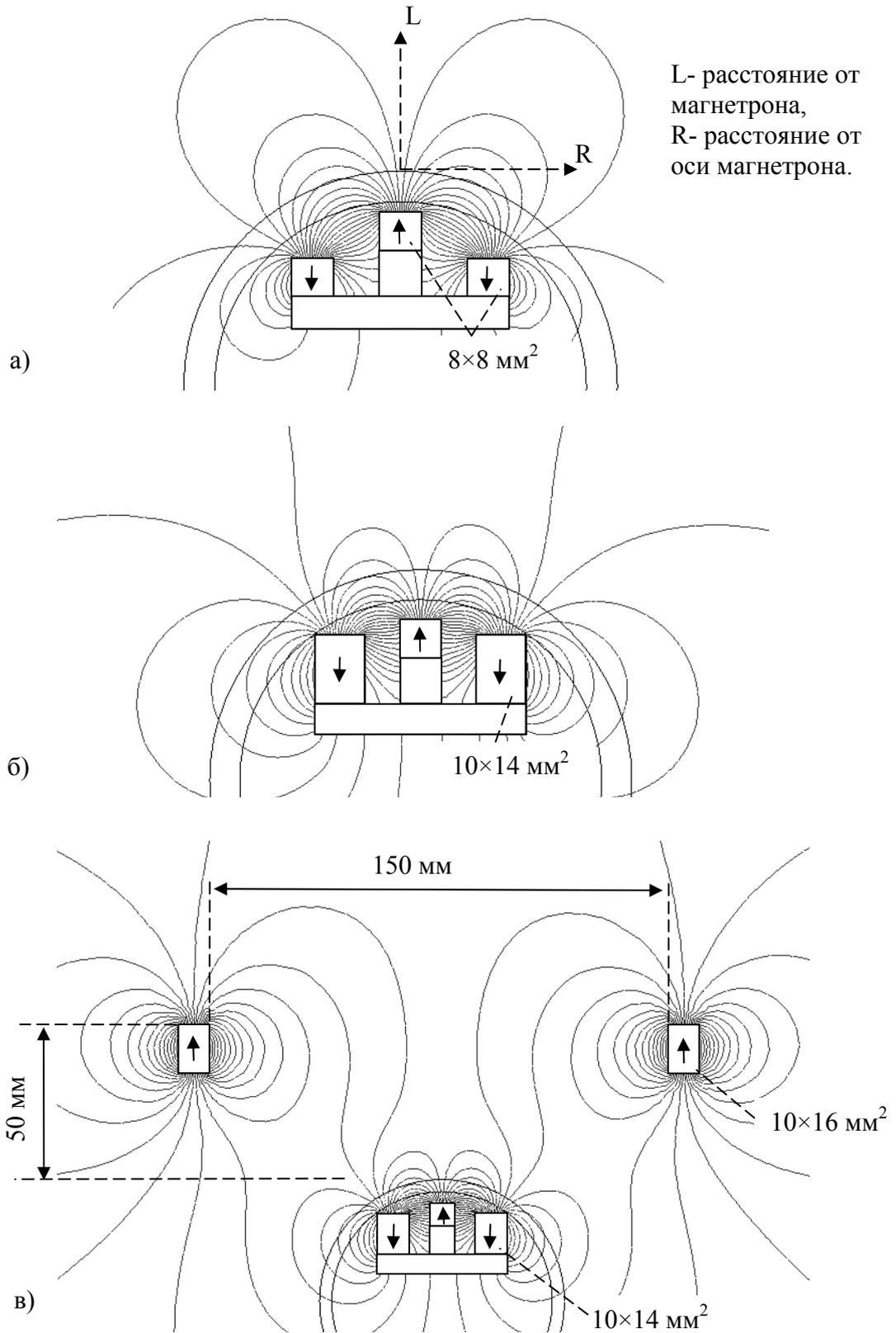


Рис. 3.10. Конфигурации магнитного поля магнетронов с различными магнитными системами.

а)- сбалансированный магнетрон, б) несбалансированный магнетрон с внутренней разбалансировкой, в) несбалансированный магнетрон с внутренней разбалансировкой и дополнительными магнитами.

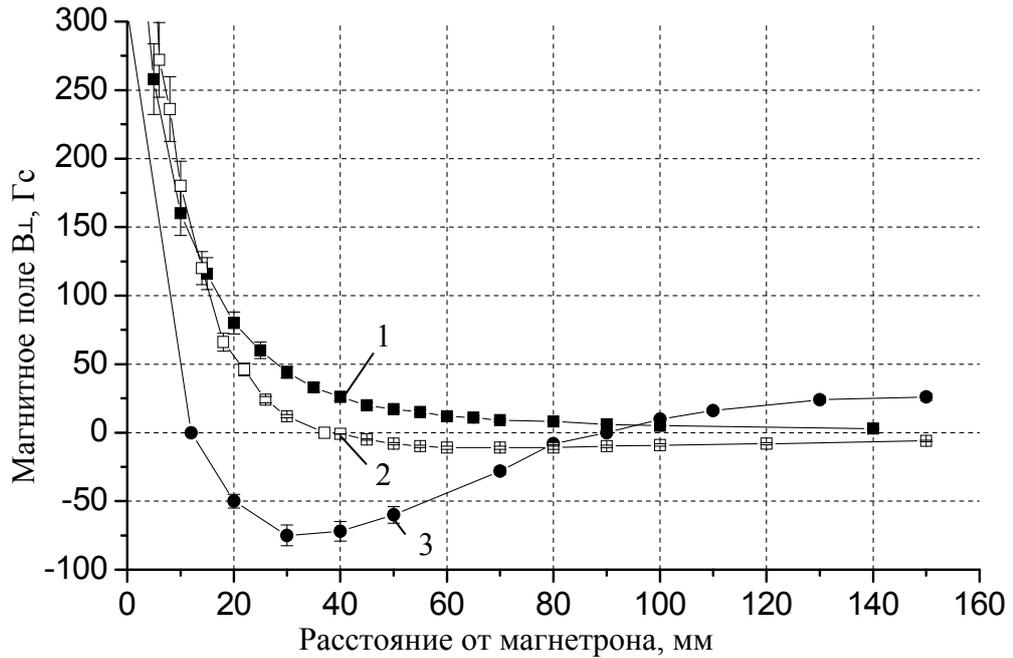


Рис. 3.11. Зависимости нормальной компоненты магнитного поля B_{\perp} от расстояния до магнетрона.

1- сбалансированный магнетрон, 2- несбалансированный магнетрон с внутренней разбалансировкой, 3- несбалансированный магнетрон с дополнительными магнитами.

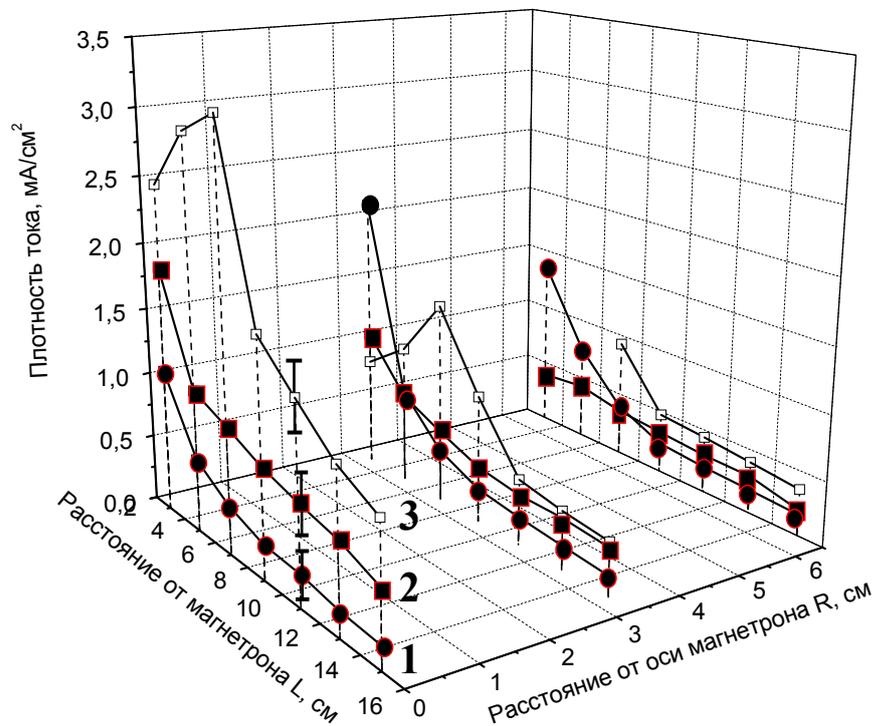


Рис. 3.12. Пространственные зависимости плотности ионного тока для разных конструкций магнетрона.

1- сбалансированный магнетрон, 2- несбалансированный магнетрон с внутренней разбалансировкой, 3- несбалансированный магнетрон с дополнительными магнитами.

образуется в области существования разнонаправленных линий магнитного поля и ее наличие характерно для всех несбалансированных магнетронов [188]. Далее 40 мм от магнетрона в этой конструкции магнитное поле имеет довольно низкие значения и не превышает 11 Гс.

Наличие в конструкции магнетрона дополнительных магнитов приводит к образованию двух нулевых точек магнитного поля, расположенных на расстоянии 12 и 90 мм от магнетрона, соответственно. Поэтому при удалении от магнетрона значения V имеют два максимума – 75 и 25 Гс, находящиеся на расстоянии 30 и 150 мм от катода.

Для всех исследуемых конструкций магнетронов были определены пространственные распределения плотности ионного тока J_i и отношения потока ионов к потоку осаждаемых на подложку атомов F_i/F_a . Все измерения проводились на расстояниях $L = 3-15$ см от магнетрона и $R = 0, 3.25$ и 6.5 см от его оси. При этом давление аргона в камере составляло 0.15 Па, а разрядный ток равнялся 8 А. На рис. 3.12 представлены результаты измерений плотности ионного тока. Как и предполагалось, в сбалансированном магнетроне плотность ионного тока непрерывно уменьшается при удалении от магнетрона и на расстоянии 150 мм от него составляет только 0.16-0.17 мА/см². Магнитная ловушка у поверхности катода не позволяет плазме распространяться на значительные расстояния.

В несбалансированном магнетроне с внутренней разбалансировкой в результате ослабления магнитной ловушки увеличивается количество электронов, покидающих ее идвигающихся по линиям магнитного поля в сторону подложки. Средняя энергия этих электронов зависит от эффективности магнитной ловушки и давления рабочего газа. При этом электроны перемещаются совместно с ионами из-за необходимости поддержания электронейтральности плазмы [101]. В результате происходит увеличение плотности ионного тока на больших расстояниях от магнетрона. Значения J_i на расстоянии 150 мм от катода выросли до 0.2-0.56 мА/см². Согласно классификации несбалансированных магнетронов, представленной в работе [189], исследуемая конструкция магнетрона с внутренней разбалансировкой относится к устройствам с низким уровнем ионного воздействия. В данной конструкции, также как и в несбалансированных магнетронах, представленных в работах [101,189] максимальные значения плотности ионного тока наблюдаются на оси магнетрона.

Аналогичное явление было отмечено и для несбалансированного магнетрона с дополнительными магнитами. Однако характерной чертой зависимостей J_i от расстояния

до магнетрона в данном случае является рост плотности ионного тока по мере увеличения этого расстояния до 7 см. Это объясняется тем, что электроны, покинувшие магнитную ловушку у поверхности катода, попадают в «магнитную пробку», создаваемую боковыми магнитами магнитной системы и дополнительными магнитами. Магнитная пробка представляет собой область, в которой напряженность магнитного поля сильно, но плавно меняется вдоль его силовых линий [190]. При попадании электрона в область сильного магнитного поля происходит его отражение от «магнитного зеркала» и он начинает двигаться в противоположную сторону. Осцилляция электронов в магнитной пробке приводит к увеличению числа ионизирующих столкновений внутри нее и резкому (в 5-8 раз) увеличению плотности ионного тока по сравнению со сбалансированным магнетроном. Подтверждением этого является интенсивное свечение плазмы в этой области, имеющее хорошо выраженную пространственную границу, которая совпадает на оси магнетрона с положением второй нулевой точки магнитного поля. За пределами магнитной пробки, т.е. на расстояниях $L > 9$ см, плотность ионного тока резко падает. Однако даже на больших расстояниях от магнетрона в данной его конструкции J_i в несколько раз больше чем в сбалансированном магнетроне благодаря особой конфигурации магнитного поля, создаваемой дополнительными магнитами.

Серия экспериментов, результаты которой представлены в таблице 3.1, показала, что также как и в работе [191] скорость нанесения пленок, а, следовательно, и поток осаждаемых на подложку атомов практически не зависит от степени несбалансированности магнетрона.

Таблица 3.1. Скорость нанесения пленок титана разными конструкциями магнетрона при мощности 3.4 кВт, мкм/ч (измерения проведены на оси магнетрона).

Расстояние от магнетрона, см	3	5	7	9	11	13	15
Сбалансированный магнетрон	26,9	17,3	13,1	10,6	8,7	7,4	5,4
Магнетрон с внутренней разбалансировкой	27,9	17,5	13,5	11,1	9,4	7,5	6,01
Магнетрон с дополнительными магнитами	29,1	17,1	12,9	10,4	8,2	6,9	5,2

Поэтому характер пространственных зависимостей отношения F_i/F_a от конструкции магнетрона (рис. 3.13) определяется главным образом потоком ионов и

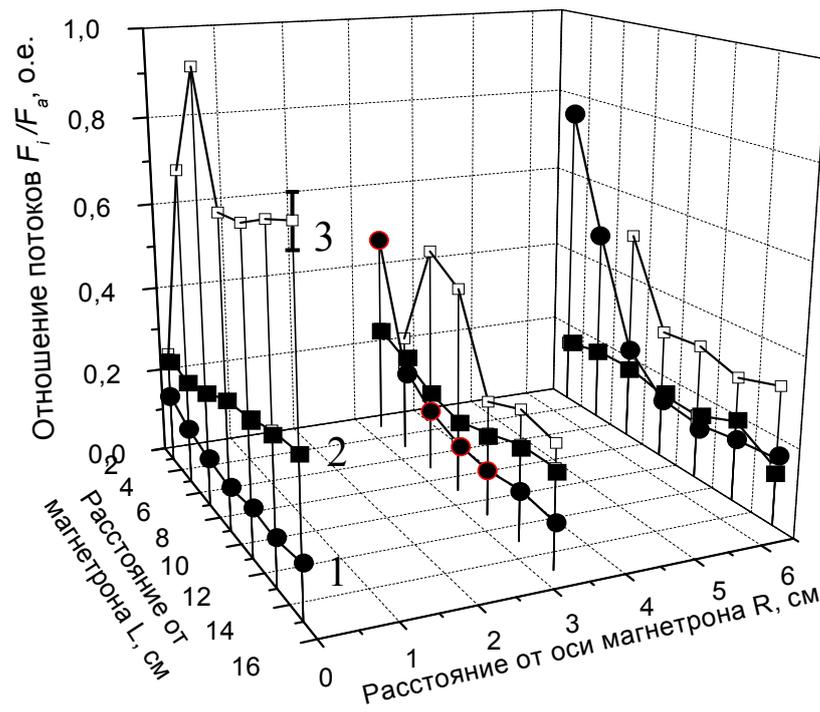


Рис. 3.13. Пространственные зависимости отношения потока ионов к потоку осаждаемых атомов F_i/F_a для разных конструкций магнетрона. 1- сбалансированный магнетрон, 2- несбалансированный магнетрон с внутренней разбалансировкой, 3- несбалансированный магнетрон с дополнительными магнитами.

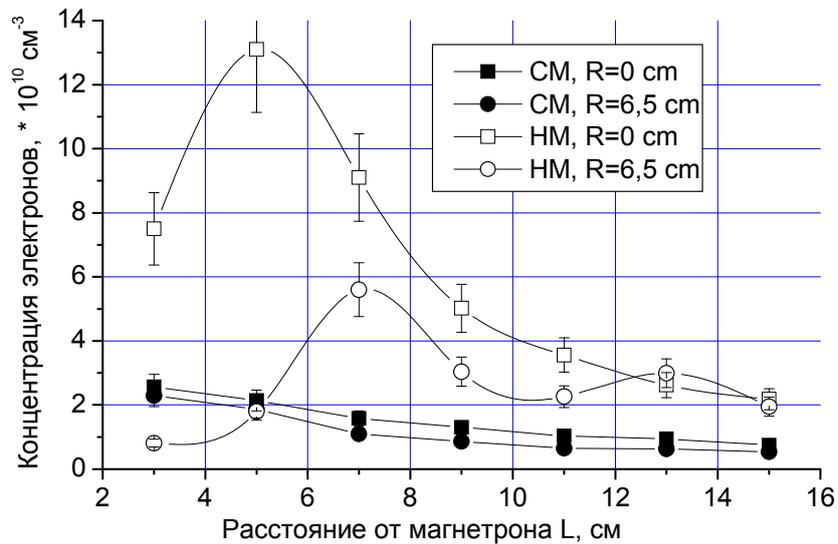


Рис. 3.14. Пространственные распределения концентрации электронов для сбалансированного магнетрона (СМ) и несбалансированного магнетрона (НМ) с дополнительными магнитами.

очень похож на пространственное распределение плотности ионного тока. В сбалансированном магнетроне отношение потока ионов к потоку осаждаемых на подложку атомов не велико и не превышает значений 0.1-0.15 на больших расстояниях от магнетрона. В несбалансированных конструкциях магнетрона отношение F_i/F_a существенно выше и может достигать до 1 в магнетроне с дополнительными магнитами. Некоторое увеличение отношения потоков на больших расстояниях от магнетрона связано с тем, что скорость нанесения пленки падает с расстоянием быстрее, чем плотность ионного тока.

Таким образом, предварительные эксперименты показали, что в цилиндрических магнетронах наиболее эффективным способом создания несбалансированной конфигурации магнитного поля является использование дополнительных разбалансирующих магнитов, расположенных снаружи распыляемого катода. Поэтому далее будут приведены результаты измерения параметров плазмы только сбалансированного магнетрона и несбалансированного магнетрона с дополнительными магнитами.

На рис. 3.14 представлены пространственные распределения концентрации электронов для исследуемых конструкций магнетрона. Измерения были проведены на оси магнетрона и расстоянии 6.5 см от нее. В сбалансированном варианте магнетрона концентрация электронов медленно уменьшается по мере удаления от катода (от $2.57 \cdot 10^{10}$ до $0.75 \cdot 10^{10}$ см⁻³ на его оси). Такой же характер изменения n_e наблюдался в работах [104,192]. Наибольшая концентрация электронов находится вблизи «источника» плазмы (магнитной ловушки над поверхностью катода). В несбалансированном магнетроне с дополнительными магнитами концентрация электронов примерно в 3-6 раз больше почти во всех исследуемых точках. Максимальная концентрация электронов имеет место в точках, расположенных на расстоянии $L=3-7$ см ($R=0$ см) и $L=7$ см ($R=6.5$ см) от катода. Согласно расчетам магнитного поля, картина которого представлена на рис. 3.10,в, указанные точки находятся в области магнитной пробки, о которой уже говорилось выше. Это объясняет большие значения n_e в этих точках.

Потенциал плазмы V_{pl} равняется единицам вольт и слабо зависит от расстояния до магнетрона в обеих исследуемых конструкциях, хотя он несколько ниже в случае несбалансированного магнетрона (рис. 3.15). Незначительные пространственные изменения V_{pl} объясняются небольшим электрическим полем в плазме.

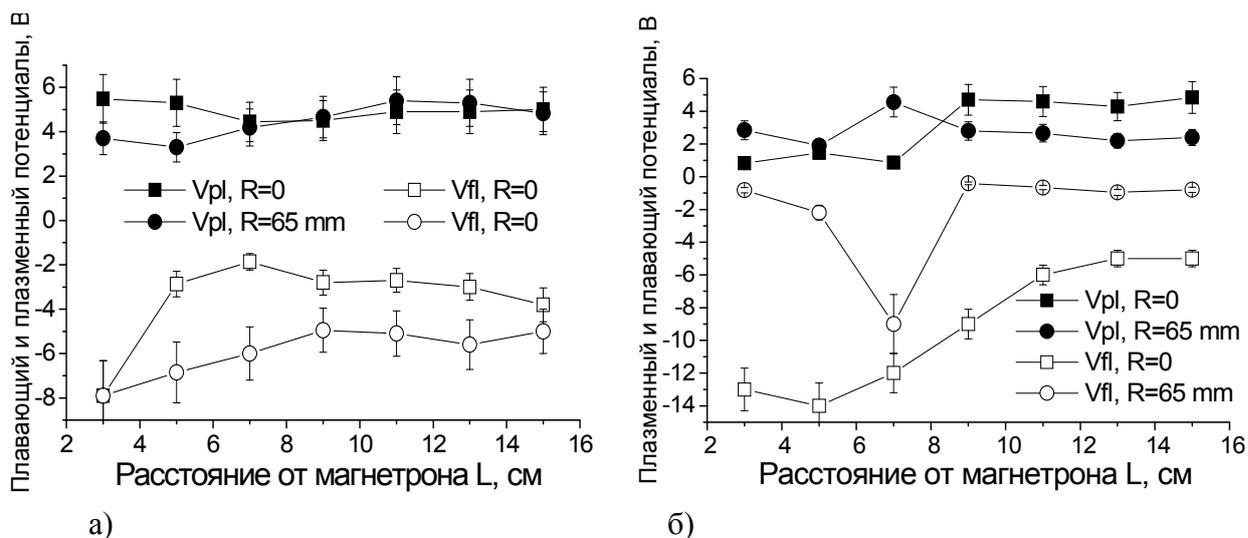


Рис. 3.15. Пространственные распределения потенциала плазмы V_{pl} и плавающего потенциала V_{fl} .

а – сбалансированный магнетрон, б – несбалансированный магнетрон с дополнительными магнитами.

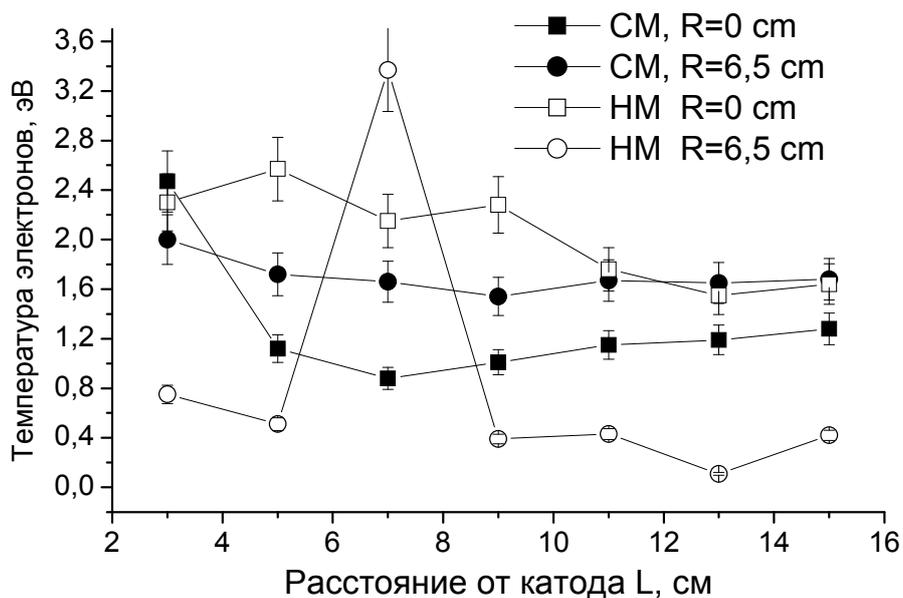


Рис. 3.16. Пространственные распределения температуры электронов.

СМ- сбалансированный магнетрон, НМ- несбалансированный магнетрон с дополнительными магнитами

В отличие от потенциала плазмы, плавающий потенциал V_{fl} обладает пространственной зависимостью. В сбалансированном магнетроне он имеет небольшие

значения (-2-6 В), что объясняется конфигурацией магнитного поля, позволяющей электронам свободно уходить на анод [101]. При этом V_{fl} имеет наибольшие значения на расстоянии $R=65$ мм от оси магнетрона. В несбалансированном магнетроне с дополнительными магнитами плавающий потенциал, напротив, имеет наибольшую величину на оси магнетрона. Причем максимальные значения V_{fl} (до -14 В) наблюдаются в точках, находящихся в области магнитной пробки.

Плавающий потенциал зависит от плотности и энергии частиц, собираемых зондом. Поскольку плазма квазинейтральна, а подвижность электронов намного больше, чем ионов, то плавающий потенциал определяется энергией электронов. Известно, что в аргоне $V_{fl}[B] \approx -6.3T_e[eV]$ [187]. Поэтому характер изменения плавающего потенциала отражается в пространственном распределении температуры электронов (рис. 3.16). В сбалансированном магнетроне температура электронов лежит в пределах 1-2 эВ, что несколько выше, чем наблюдалось в работе [104]. В несбалансированной конструкции магнетрона температура электронов на расстоянии 65 мм от его оси невелика (0.2-0.8 эВ), за исключением точки (3.4 эВ), лежащей на расстоянии 7 см от магнетрона и попадающей в область магнитной пробки. На оси магнетрона T_e значительно выше и находится в диапазоне от 1.6 до 2.6 эВ.

3.4. Повышение длительности непрерывной работы магнетрона при реактивном распылении.

При реактивном магнетронном нанесении непроводящих пленок анод постепенно покрывается диэлектрической пленкой, что приводит к потере его способности собирать электроны из плазмы. Для анодов с небольшой площадью это сопровождается ростом напряжения в анодном слое [96]. Так как напряжение между катодом и анодом V_{c-a} примерно равняется сумме падений напряжения в катодном и анодном слое, то «исчезновение» анода приводит к снижению катодного падения потенциала, в случае если источник питания магнетрона не обладает функцией стабилизации тока. Вследствие этого происходит снижение скорости распыления катода и в конечном итоге его «отравление». Под отравлением катода подразумевается рост на его поверхности диэлектрической пленки, например, оксидной, которая имеет коэффициент распыления значительно меньший, чем у чистых металлов [193,194]. В результате уменьшения скорости распыления требуемое количество кислорода снижается, а образующийся избыток кислорода приводит к ускорению процесса отравления катода. Поэтому оценку

эффективности работы различных конструкций анодов можно проводить по длительности непрерывной работы магнетрона до полного отравления поверхности катода.

Наиболее перспективными кажутся конструкции анодов, в которых предотвращается накопление диэлектрического материала. Это может происходить, например, из-за нагрева до высоких температур иглоподобных острий анодов, выполненных в виде металлических щеток [187]. Однако более привлекательно выглядят аноды, выполненные из материала, к которому наносимые пленки заведомо будут иметь очень плохую адгезию. К таким материалам относятся вещества со слоистой кристаллической решеткой (графит, дисульфид молибдена), характеризующиеся одновременно низкими значениями адгезии и когезии.

Было проведено сравнение эффективности двух конструкций анодов. Первая конструкция представляла собой гладкий стальной цилиндрический стержень диаметром 27 мм и длиной 35 см. Во второй конструкции этот стержень покрывался углеграфитовой тканью. Достоинствами такого анода, помимо плохой адгезии наносимых на него покрытий, являются также более развитая поверхность и более легкая последующая очистка.

В экспериментах по нанесению оксида алюминия использовался источник питания постоянного тока. Разрядное напряжение и ток составляли 690 В и 11.5 А, соответственно. При этом расход аргона равнялся 66 мл/мин, а кислорода 42 мл/мин. Плюс источника питания соединялся с исследуемым анодом. В целях ускорения экспериментов стенки вакуумной камеры изолировались от анода и находились под потенциалом земли. Анод располагался на расстоянии 11 см от боковой поверхности катода. В течение экспериментов с помощью зондовых измерений оценивалось падение напряжения в анодном слое V_a . Зависимости этого параметра от времени приведены на рис. 3.17. Стрелками на графиках показаны моменты времени, в которых производилось выключение магнетрона по каким-либо техническим причинам или происходило окончательное отравление катода, сопровождающееся быстрым ростом разрядного тока и интенсивным дугообразованием.

В обеих исследуемых конструкциях анода при достижении V_a величины 40-47 В появлялось свечение плазмы вокруг анода, которое со временем становилось более интенсивным. При использовании анода с металлической поверхностью время стабильной работы магнетрона составило примерно 40 минут, после чего в плазме стали происходить изменения, и начался резкий рост анодного падения потенциала. Однако выключение магнетрона на 90-й минуте эксперимента привело к тому, что после повторного

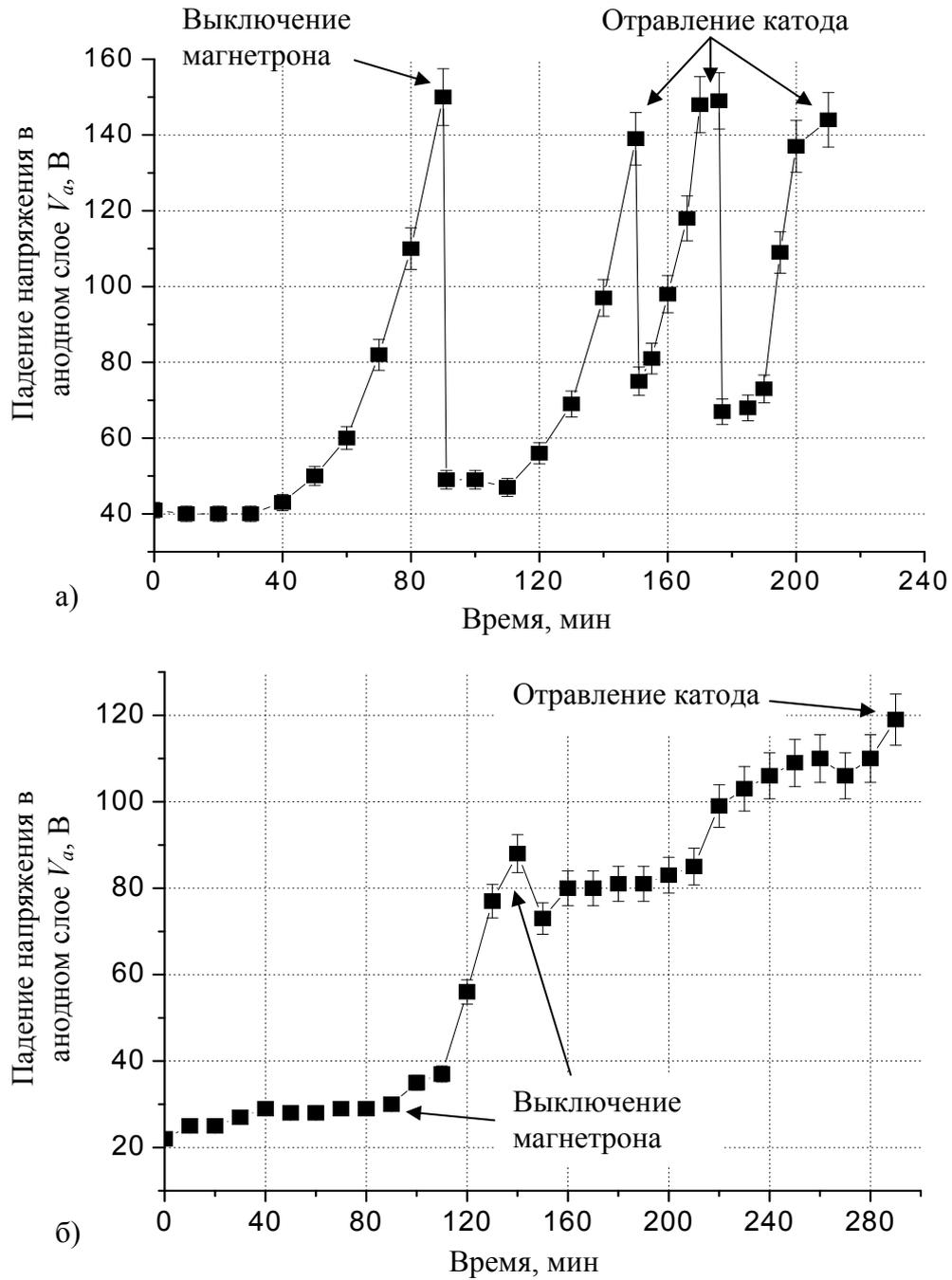


Рис. 3.17. Зависимость напряжения в анодном слое от времени нанесения оксида алюминия.
 а) анод с металлической поверхностью, б) анод с графитовой поверхностью.

включения значения V_a упали практически до первоначального уровня и оставались неизменными в течение 20 минут. Суммарная длительность работы магнетрона до отравления катода составила 150 минут. Последующие включения магнетрона показали необходимость механической чистки анода, поскольку отравления катода начинали возникать уже через небольшие промежутки времени.

Использование анода с графитовой поверхностью позволило значительно увеличить как время стабильной работы магнетрона (~ 90 мин), так и время до отравления магнетрона (290 мин). При этом выключения магнетрона на 90-й и 140-й минутах эксперимента и последующие его включения не приводили к кардинальным изменениям анодного падения потенциала.

Выводы к Главе 3.

1. Экспериментально показана возможность существенного увеличения области нанесения покрытий с однородностью толщины $\pm 1\%$ и полного устранения ускоренной эрозии концевых частей вращающегося катода цилиндрической магнетронной распылительной системы. Расширение области однородного нанесения покрытий достигнуто главным образом за счет увеличения на 5-15% магнитного поля на концах распыляемого катода. При этом была определена создающая наибольший эффект длина области с увеличенным магнитным полем, которая равняется примерно 10 см. С помощью компьютерного моделирования была найдена оптимальная форма магнитного поля над поворотной частью магнитной системы с соответствующей конфигурацией магнитов, которая позволила снизить плотность мощности в зоне ускоренной эрозии за счет расширения зазора между магнитами и сместить максимум магнитного поля в центр этого зазора.

2. Показано, что в цилиндрических магнетронах наиболее эффективным способом создания несбалансированной конфигурации магнитного поля является использование дополнительных разбалансирующих магнитов, расположенных снаружи распыляемого катода. Проведено сравнение параметров плазмы, генерируемой обычным сбалансированным магнетроном и несбалансированным магнетроном с дополнительными магнитами. Последний позволяет получить плотность ионного тока до 2.5 mA/cm^2 и концентрацию электронов до $1.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, что в 3-6 раз больше чем в обычном сбалансированном магнетроне. Простота конструкции магнетрона с дополнительными магнитами дает возможность изготовления таких устройств длиной до 2 м.

3. Экспериментально было показано, что при одинаковых условиях эксплуатации аноды из углеграфитовой ткани позволяют примерно в 2 раза увеличить время стабильной работы магнетрона при реактивном нанесении покрытий Al_2O_3 по сравнению с обычно применяемыми металлическими анодами. Это достигается за счет более низкой адгезии наносимых диэлектрических пленок к графиту.

Глава 4. НАНЕСЕНИЕ ТВЕРДЫХ АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ И ПЛЕНОК СЕРЕБРА С ПОМОЩЬЮ УСТРОЙСТВ СО СКРЕЩЕННЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ И МАГНИТНЫМ ПОЛЯМИ.

В Главе 1 уже отмечалось, что наиболее подходящими методами для нанесения углеродных пленок на подложки большой площади являются их осаждение из углеводородной плазмы, образуемой с помощью ионного источника с анодным слоем и метод импульсного несбалансированного магнетронного распыления. Используемые в данных методах устройства со скрещенными электрическим и магнитным полями отличаются простотой создания протяженных и однородных потоков плазмы и позволяют достигать достаточно высоких скоростей нанесения пленок.

В данной главе описываются результаты по нанесению а-С:Н и а-С пленок на проводящие и диэлектрические подложки вышеуказанными методами. Основное внимание уделено изучению зависимости свойств получаемых пленок от параметров процесса осаждения и поиску наиболее оптимальных режимов осаждения.

Отдельно рассмотрены результаты работы по исследованию механизмов управления структурой ультратонких пленок серебра, наносимых магнетронным распылением. Проанализированы свойства полученных покрытий, исследована деградация данных пленок под воздействием влаги.

Основные результаты исследований опубликованы в работах [195,196,197].

4.1. Нанесение а-С:Н пленок с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов.

Основной целью проведенных экспериментов было исследование основных режимов работы ионного источника с анодным слоем применительно к нанесению с его помощью износостойких высокоадгезионных а-С:Н пленок на диэлектрические подложки.

Напуск аргона осуществлялся в полость ионного источника, в то время как напуск метана производился непосредственно в вакуумную камеру. В зависимости от давления в камере ионный источник работал в двух режимах. Первый режим – высоковольтный (с коллимированным ионным пучком) характеризовался высоким разрядным напряжением и низкими разрядными токами. Вольт-амперные характеристики, а также отношение тока на стенке камеры к полному току разряда в этом режиме представлены на рис. 4.1. Из графиков видно, что разрядный ток растет пропорционально напряжению, а отношение

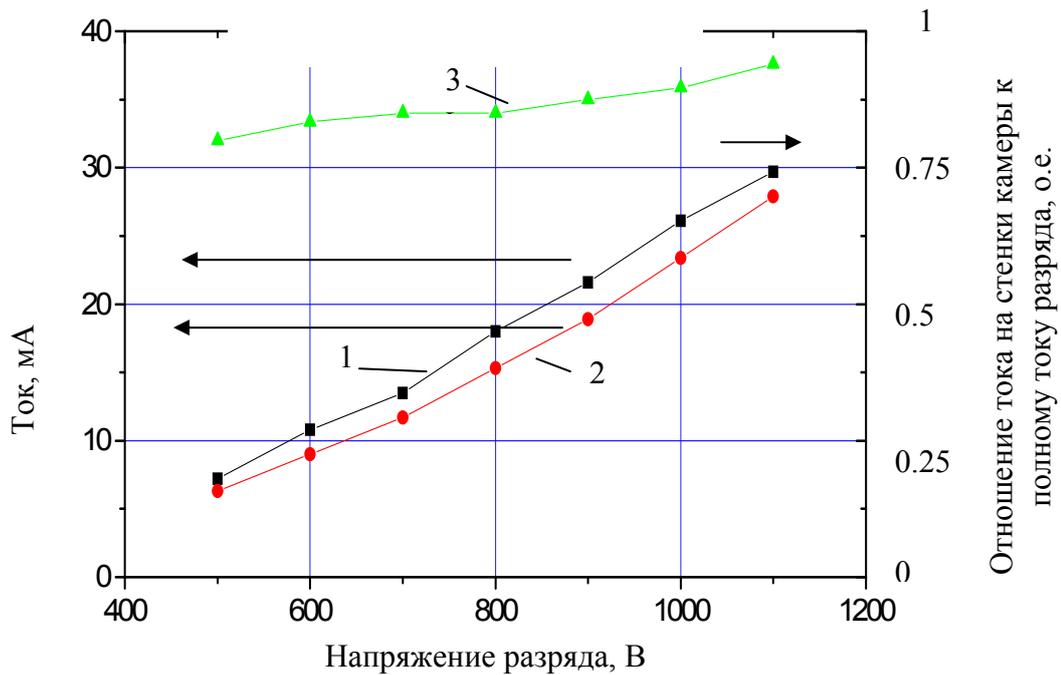


Рис. 4.1. Вольт-амперные характеристики ионного источника и отношение тока на стенке камеры к полному току разряда в высоковольтном режиме работы ($Q=0.4$ мл/сек, $P=0.05$ Па).

1- полный ток, 2- ток на стенке камеры, 3- отношение тока на стенке камеры к полному току разряда.

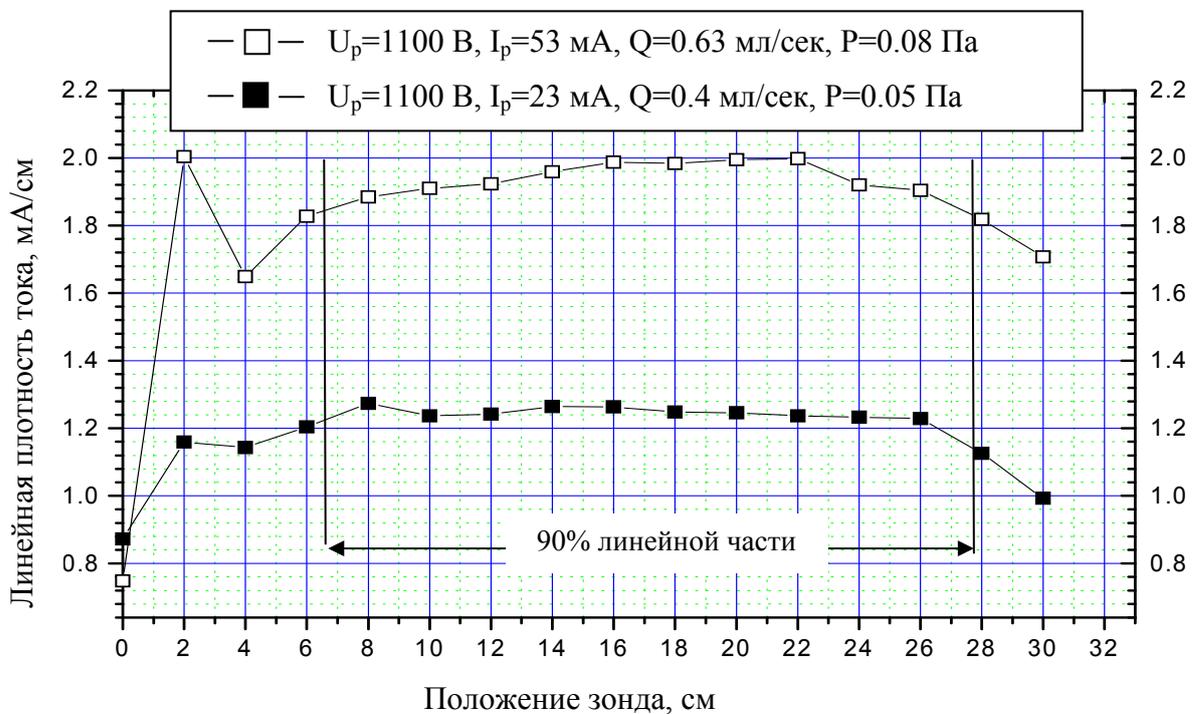


Рис. 4.2. Распределения ионного тока по длине ионного источника в высоковольтном режиме работы.

тока на стенки камеры к полному току при этом имеет высокие значения и лежит в диапазоне от 0.8 до 0.9. Концентрация плазмы в этом режиме не велика и равняется примерно 10^9 см^{-3} . Измерения, проведенные сеточным анализатором с отражающим потенциалом, конструкция которого аналогична описанной в литературе [198], показали, что средняя энергия ионов в пучке составляет примерно половину разрядного напряжения ($\sim 450 \text{ эВ}$), также как и в работе [53]. Высоковольтный режим ионного источника наблюдается при давлении менее 0.8 Па (в случае аргона или метана) и в большей степени подходит для предварительной очистки подложек или их травления. Распределение ионного тока по длине ионного источника представлено на рис. 4.2. Однородность ионного пучка лежит в пределах $\pm 4.5 \%$ на 90 % длины линейной части ионного пучка и определяется юстировкой межэлектродных зазоров.

Второй режим работы ионного источника – низковольтный (с рассеянным ионным пучком) отличается от первого более низким разрядным напряжением и большими разрядными токами (рис. 4.3). Этот режим характеризуется наличием относительно плотной плазмы в камере ($\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$), хотя отношение тока на стенки камеры к полному току разряда ионов в данном случае не высоко и равняется примерно 0.2-0.4. Низковольтный режим работы наблюдается при давлении $\geq 0.08 \text{ Па}$ и наиболее подходит для нанесения а-С:Н покрытий. Его использование позволяет при наличии ионной бомбардировки растущей пленки избежать зарядки ионами поверхности диэлектрических подложек. Средняя энергия ионов при этом составляет примерно 100 эВ. Однородность пучка ионов в данном режиме сильно зависит от геометрии вакуумной камеры и находится в диапазоне от $\pm 4 \%$ до $\pm 15 \%$ (рис. 4.4).

Нанесение покрытий осуществлялось на подложки из стекла и углепластика размером $2 \times 2 \text{ см}^2$, которые располагались на расстоянии 10 см от ионного источника. Условия, при которых происходили предварительная очистка подложек и нанесение покрытий представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Параметры процессов предварительной очистки подложек и нанесения покрытий

Процесс	№ образца	P (Па)	U_0 (В)	U_d (В)	I_d (мА)	v (нм/ч)
Предварительная очистка	IS1-IS3	0.03	1200	1100	30	-
Нанесение покрытия	IS1	0.1	1200	800	800	1008
	IS2	0.08	1200	900	500	432
	IS3	0.08	900	700	350	252

где P - давление, U_0 - напряжение холостого хода источника питания, U_d - разрядное напряжение, I_d - разрядный ток, v - скорость нанесения пленки.

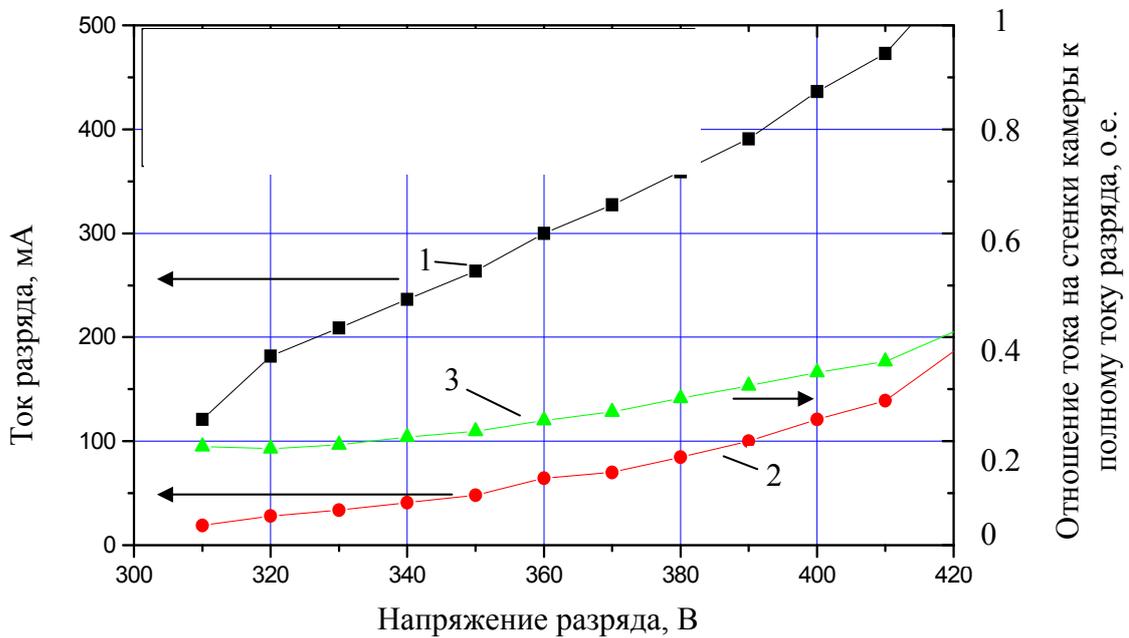


Рис. 4.3. Вольт-амперные характеристики ионного источника и отношение тока на стенке камеры к полному току разряда в низковольтном режиме работы ($Q=0.9$ мл/сек, $P=0.1$ Па).

1- полный ток, 2- ток на стенке камеры, 3- отношение тока на стенке камеры к полному току разряда.

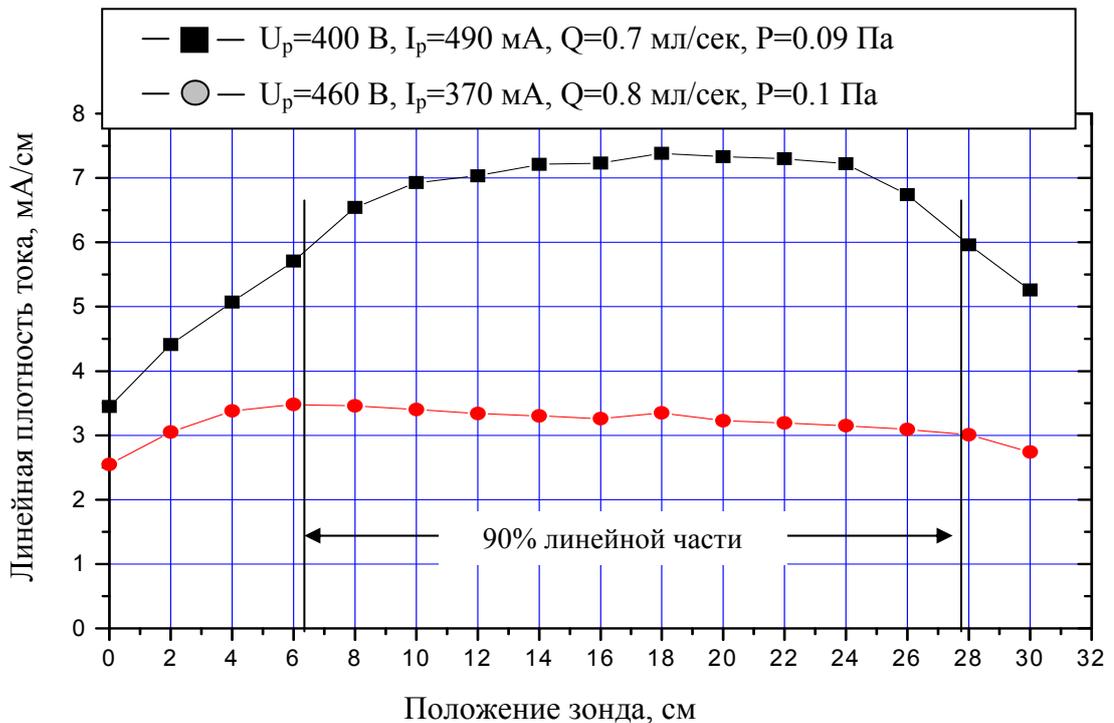


Рис. 4.4. Распределения ионного тока по длине ионного источника в низковольтном режиме работы.

Адгезия нанесенных пленок оценивалась с помощью теста на устойчивость воздействию абразивной резинки, содержащей частицы SiO₂. Результаты этих тестов показали, что перед нанесением пленок необходима предварительная 15-ти минутная очистка подложек ионами аргона в режиме с коллимированным ионным пучком. Только в этом случае не наблюдалось отслаивания а-С:Н пленок от подложки.

Атомно-силовая микроскопия показала, что пленки, полученные на стеклянных образцах IS1-IS3, имеют очень гладкую поверхность. Согласно рис. 4.5, на котором показан рельеф поверхности пленок и таблице 4.2, в которой представлены основные их характеристики среднеквадратичная шероховатость пленок менее 0.4 нм. Это является характерным для углеродных покрытий, нанесенных при низком давлении [199].

Таблица 4.2. Основные характеристики полученных а-С:Н пленок

№ образца	R_{rms} (нм)	H (ГПа)	E_r (ГПа)	w (мкм ³ м ⁻¹ Н ⁻¹)	μ
IS1	0.35	8.84±0.08	75.7±0.5	0.010	0.07
IS2	0.13	11.19±0.23	87.6±1.3	0.001	0.05
IS3	0.16	10.19±0.11	82.5±1.6	0.002	0.08

где R_{rms} – среднеквадратичная шероховатость, H – нанотвердость, E_r – модуль упругости, w – скорость износа, μ – коэффициент трения.

Также известно, что алмазоподобные пленки, выращенные при оптимальной ионной бомбардировке, являются менее шероховатыми, чем полимероподобные или графитоподобные пленки, нанесенные при недостаточном или избыточном ионном воздействии, соответственно [199]. Исходя из этого, предполагается, что режим, при котором наносилось покрытие на образец IS2, является оптимальным с точки зрения ионного воздействия, а пленка имеет структуру, наиболее близкую к алмазоподобной. Покрытия на образцах IS1 и IS3 наносились при более и менее интенсивной бомбардировке, соответственно, и их бо́льшая шероховатость свидетельствует о графитоподобной и полимероподобной структуре. Подтверждением этого являются измерения твердости, скорости износа и коэффициента трения полученных пленок. Последние два параметра измерялись с помощью трибометра, содержащего шарик из сплава WC-Co диаметром 3 мм, к которому прикладывалась нагрузка величиной 3 Н, и который двигался возвратно-поступательно по поверхности пленки со скоростью 15 мм/сек. Результаты измерений представлены в таблице 4.2 и на рис. 4.6. Пленка, полученная на образце IS2, обладает наилучшими трибологическими свойствами, а именно наибольшей твердостью (11 ГПа) и наименьшими скоростью износа (0.001 мкм³м⁻¹Н⁻¹) и коэффициентом трения (0.05).

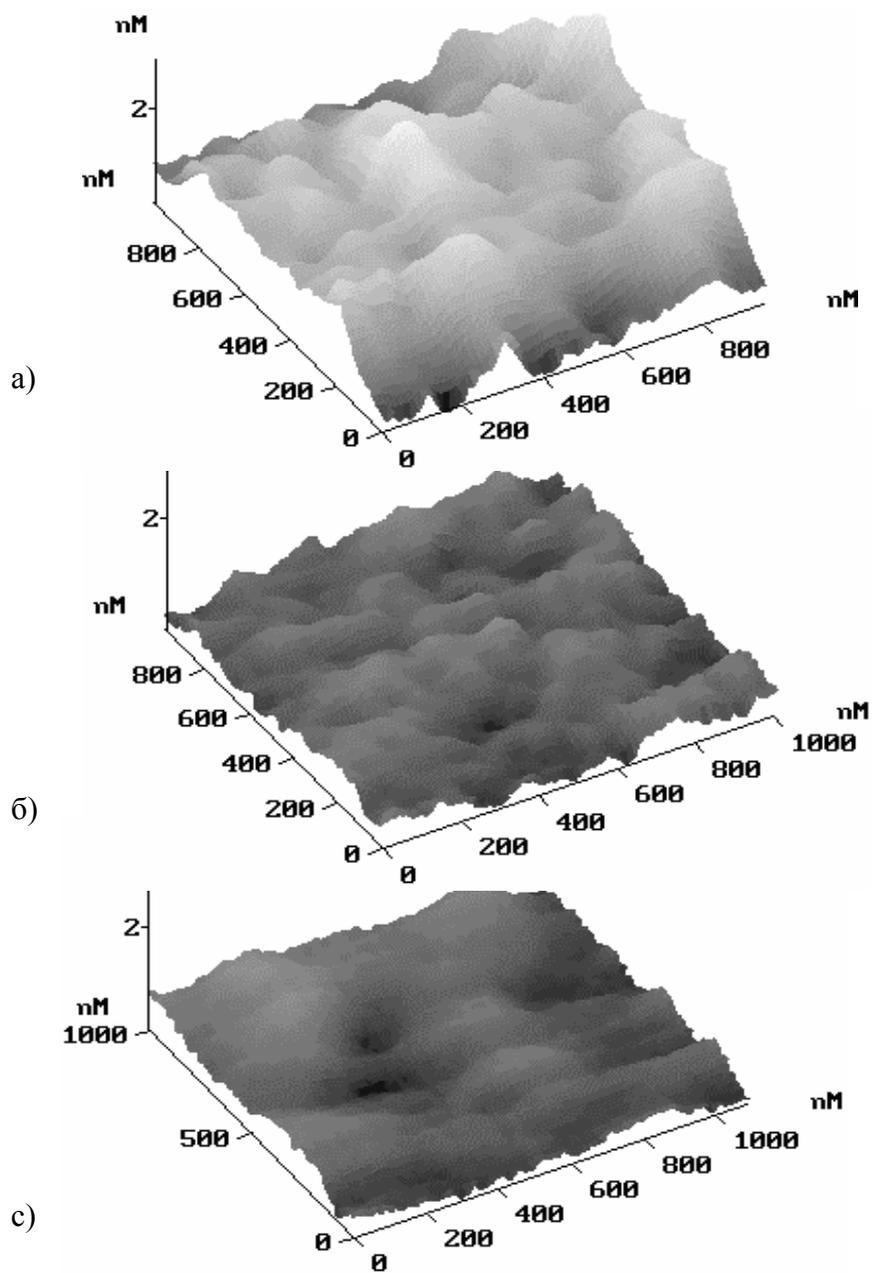


Рис. 4.5. Изображения поверхности а-С:Н пленок на образцах IS1 (а), IS2 (б) и IS3 (в).

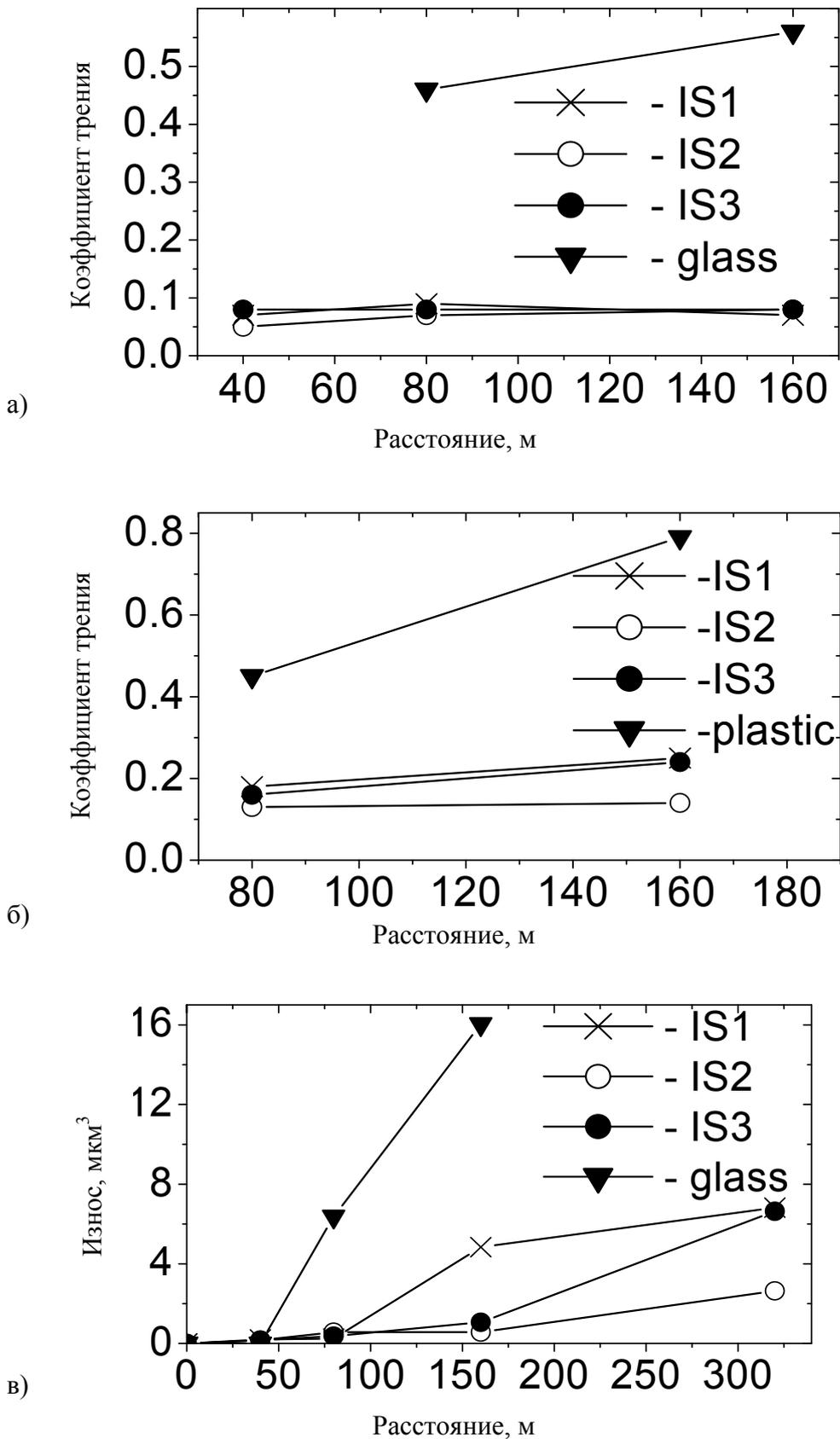


Рис. 4.6. Зависимости коэффициента трения (а,б) и износа (в) а-С:Н пленок, нанесенных на стекло (а,в) и пластик (б).

Такие значения скорости износа и коэффициента трения а-С:Н пленки являются в несколько раз меньшими, чем у стеклянных и углепластиковых подложек, на которые они наносились.

4.2. Нанесение а-С пленок методом импульсного несбалансированного магнетронного распыления графита.

Коммерциализация технологии нанесения а-С пленок методом магнетронного распыления требует уменьшения стоимости конечного продукта и повышения производительности. Также необходимо решить проблему нанесения толстых (несколько микрон пленок), что представляет некоторую трудность вследствие высоких внутренних напряжений, присущих таким покрытиям. Для решения этих задач видится необходимым использование тех преимуществ, которые имеют импульсное и несбалансированное магнетронное распыление, поскольку магнетронное распыление графита на постоянном токе и со сбалансированной конфигурацией магнитной системы, может использоваться только для осаждения а-С пленок с низкой долей алмазоподобной фазы и умеренной твердостью.

Таким образом, целью работы, описанной в данном разделе, было исследование различных свойств а-С пленок, полученных методом импульсного магнетронного распыления в зависимости от различных факторов (конструкции магнетрона, параметров разряда, характеристик напряжения смещения подложки, и т.д.). Окончательной целью исследований была разработка технологии для осаждения достаточно толстых (~ 1-2 мкм), высокоадгезионных и твердых (20-30 ГПа) углеродных покрытий на подложки большой площади (~ 1 м²).

В экспериментах использовался протяженный цилиндрический магнетрон с вращающимся катодом, конструкция которого была подробно описана в Главе 2. Комбинированный катод магнетрона представлял собой графитовую трубу с внутренним диаметром 75 мм и внешним – 90 мм, расположенную на трубе из нержавеющей стали. В качестве магнитной системы использовалась как сбалансированная, так и несбалансированная с дополнительными магнитами конфигурации, характеристики которых были описаны в разделе 3.3.

Параметры импульсного магнетронного разряда (давление аргона 0.2 Па, ток разряда 10-60 А, напряжение 660 В, длительность импульса 400 мкс, частота 1 кГц) были одинаковыми для обеих конфигураций магнитной системы. Осциллограммы импульсов тока и напряжения разряда приведены на рис. 4.7,а. Из них видно, что в отличие от

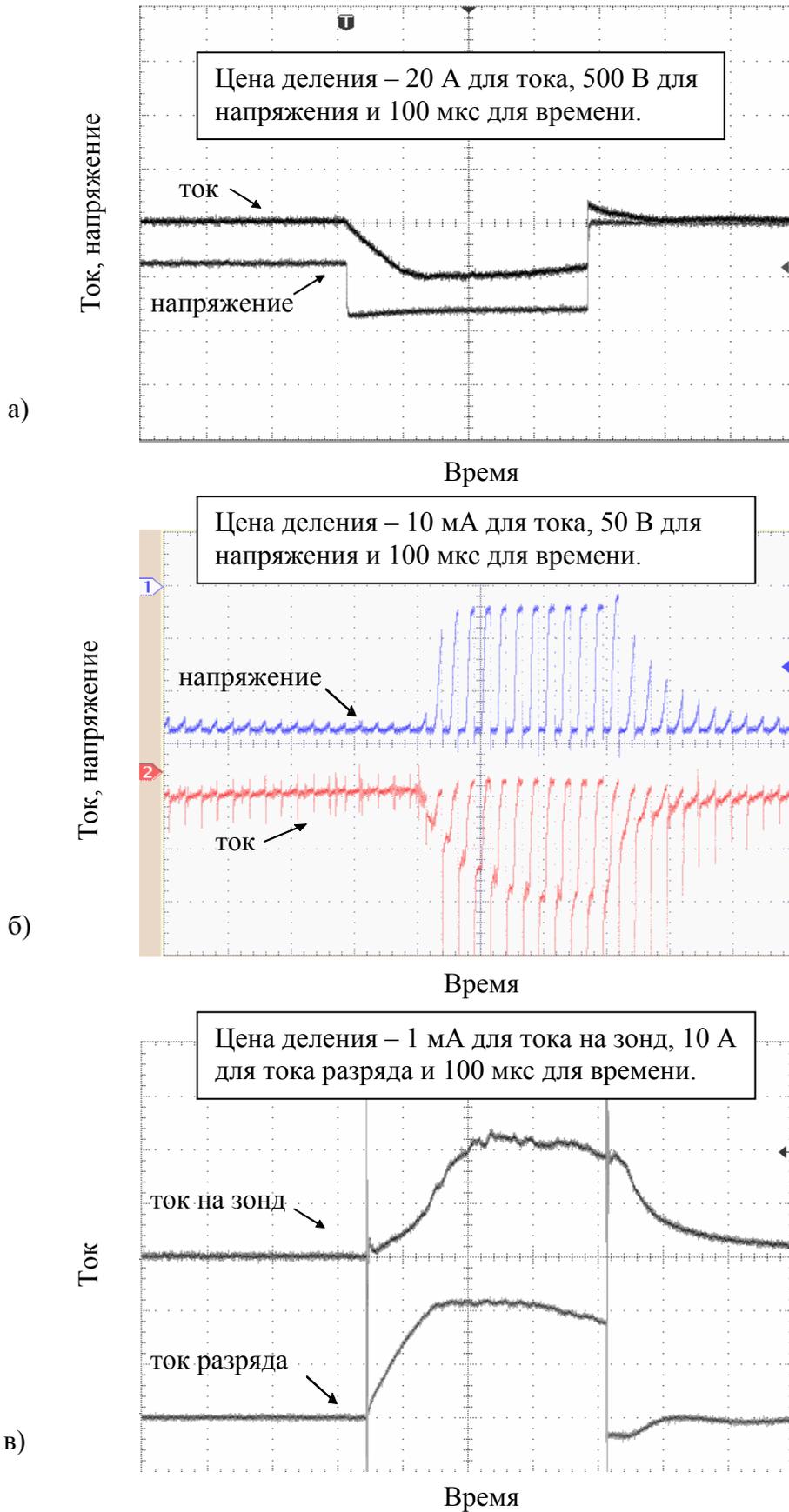


Рис. 4.7. Осциллограммы импульсов: а - тока и напряжения магнетронного разряда, б - тока и напряжения смещения подложки, в - тока разряда и тока на плоский зонд.

импульса напряжения, который обладает прямоугольной формой, импульс тока имеет фронт длительностью 100 мкс. Причиной этого явления может быть медленная генерация плазмы в разрядном промежутке. Во время осаждения пленки на подложку подавалось два вида напряжения смещения – высоковольтное (амплитуда 1-10 кВ, длительность импульса 40 мкс, частота 1 кГц) и низковольтное (амплитуда 0-1000 В, длительность импульса 10 мкс, частота 20 кГц). В первом случае импульсы напряжения смещения были синхронизованы с импульсами магнетронного разряда. Форма импульсов напряжения и тока смещения подложки во втором случае представлены на рис. 4.7, б.

В качестве подложек использовались кремниевые пластины, которые помещались на водоохлаждаемый держатель на расстоянии 10 см от катода. Зондовые измерения параметров плазмы, проводимые плоским зондом с охраным кольцом на аналогичном расстоянии от катода, показали, что нарастание ионного тока на зонд происходит даже медленнее (~ на 100 мкс) нарастания разрядного тока (рис. 4.7, в). Таким образом, максимум концентрации ионов в области подложки достигается примерно через 200 мкс после подачи напряжения на магнетрон. Это связано с процессом зажигания разряда, необходимостью наработки плазмы в камере и т.п. Тем не менее, можно сделать вывод, что из-за переходных процессов импульс разряда должен быть достаточно длинным (~ 400 мкс), только в этом случае можно достичь максимальной плотности плазмы вблизи подложки, а значит и наиболее эффективного ионного воздействия на растущую пленку.

В результате измерений характеристик плазмы и скорости роста покрытий было обнаружено, что потоки ионов и атомов на подложку приблизительно пропорциональны току разряда. Поэтому отношение этих потоков, а, следовательно, и энергия, приходящаяся на один наносимый атом углерода, не зависит от разрядного тока. В следствие этого ток импульсного разряда был выбран равным 20 А в большей степени из-за ограничений по мощности источника питания магнетрона. Для сбалансированной и несбалансированной конфигурации магнитной системы величина отношения потока ионов к потоку атомов углерода составляли 0.2 и 1, соответственно.

В случае использования сбалансированного магнетрона, проведенные эксперименты показали неэффективность применения низковольтного напряжения смещения подложки с точки зрения осаждения твердых а-С пленок. Скорее всего, это связано с недостаточной ионной бомбардировкой во время осаждения покрытия, что, в свою очередь, объясняется низким отношением потоков ионов и атомов на подложку. По этой причине в дальнейшем на подложку подавалось только импульсное высоковольтное напряжение смещения. На рис. 4.8 приведена зависимость твердости и содержания алмазоподобной фазы для а-С

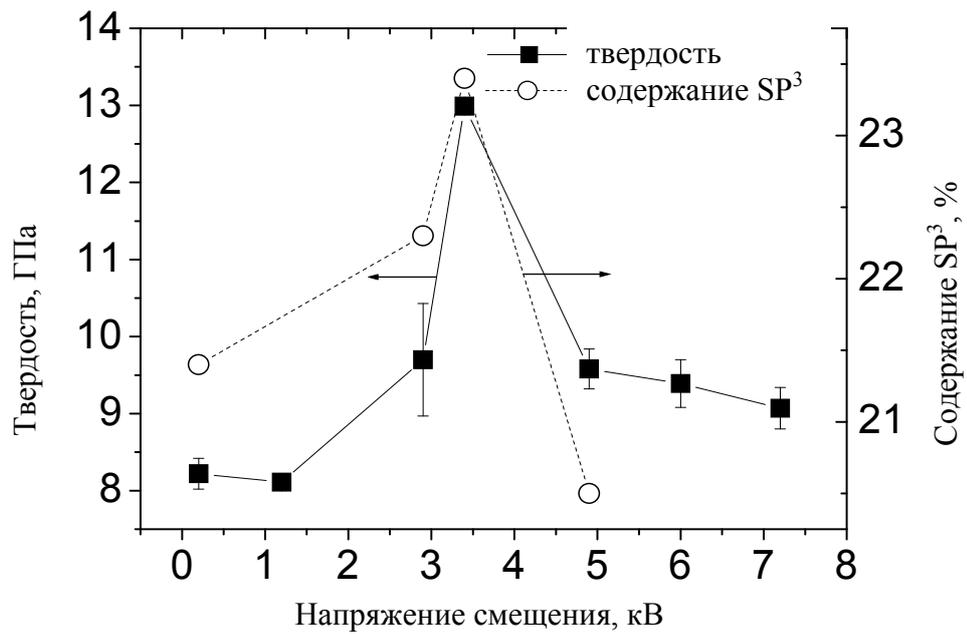


Рис. 4.8. Зависимости твердости и доли sp^3 -связанного углерода для а-С пленок от амплитуды импульсного высоковольтного напряжения смещения.

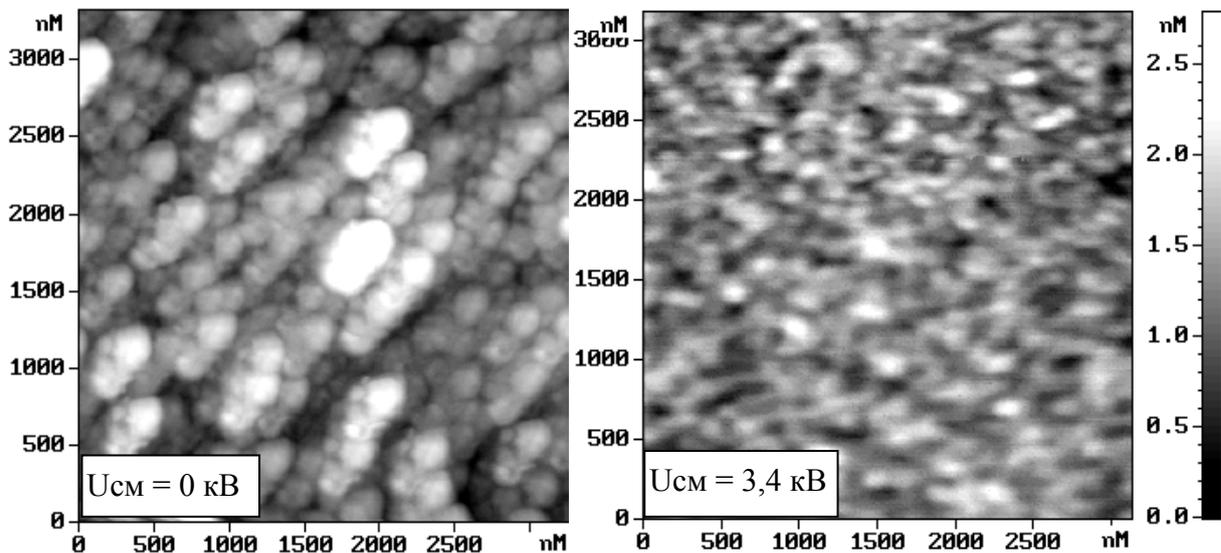


Рис. 4.9. Полученные с помощью атомно-силовой микроскопии изображения поверхности а-С пленок, осажденных методом магнетронного распыления совместно с подачей импульсного высоковольтного напряжения смещения на подложку в разных режимах.

покрытия от амплитуды высоковольтных импульсов напряжения смещения. Видно, что при наиболее оптимальном напряжении (3.4 кВ) эти параметры несколько возрастают до значения 13 ГПа и 23.4 %, соответственно, если сравнивать со значениями при нулевом напряжении (8 ГПа и 21.4%). Это означает, что в данном случае ионная бомбардировка не приводит к росту алмазоподобной фазы углерода, а упрочнение покрытия связано с другими факторами, например, с уменьшением размера зерна до величины менее 50-100 нм, что ясно видно из изображений поверхности пленки, полученных с помощью атомно-силового микроскопа (рис. 4.9). Данные выводы согласуются с механизмом, предложенным в работе [156] на основе изучения процесса осаждения а-С пленок методом постоянного магнетронного распыления графита. Тем не менее, такие покрытия обладают твердостью (13 ГПа), достаточной для их применения в качестве износостойких в условиях средних и низких нагрузок. Кроме того, благодаря высокому содержанию графитоподобной фазы, эти пленки отличаются низким коэффициентом трения и отсутствием внутренних напряжений. Это позволяет наносить довольно толстые (несколько микрон) защитные а-С покрытия.

Следующая серия экспериментов была выполнена с использованием несбалансированной магнетронной распылительной системы. В этом случае низковольтное напряжение смещения было признано более эффективным, чем высоковольтное. При оптимальном напряжении смещения (- 400 В) были получены а-С покрытия с твердостью 26 ГПа и модулем Юнга 333 ГПа. Кривая наноиндентации такой пленки представлена на рис. 4.10,а. Полученные значения твердости и модуля упругости характерны для большинства а-С покрытий, получаемых лазерной абляцией, ионным распылением, и другими методами. Только а-С пленки, получаемые с помощью вакуумного дугового катодного распыления, отличаются более высокими значениями этих параметров.

Приведенные характеристики пленок позволяют предположить, что в данном случае под действием ионной бомбардировки происходит переход графитоподобной фазы покрытия в алмазоподобную. Это подтверждается плохой адгезией толстых (толщиной около 1 мкм) пленок, которая обусловлена высокими внутренними напряжениями, а также аморфным характером покрытия (рис. 4.10,б), характерным для алмазоподобных пленок. Для того чтобы получать покрытия толщиной 1-2 мкм, использовалось напыление чередующихся твердых и мягких углеродных слоев толщиной 30-40 нм каждый. Это достигалось выключением через равные промежутки времени генератора импульсов напряжения смещения подложки. Такой прием достаточно распространен и заключается в

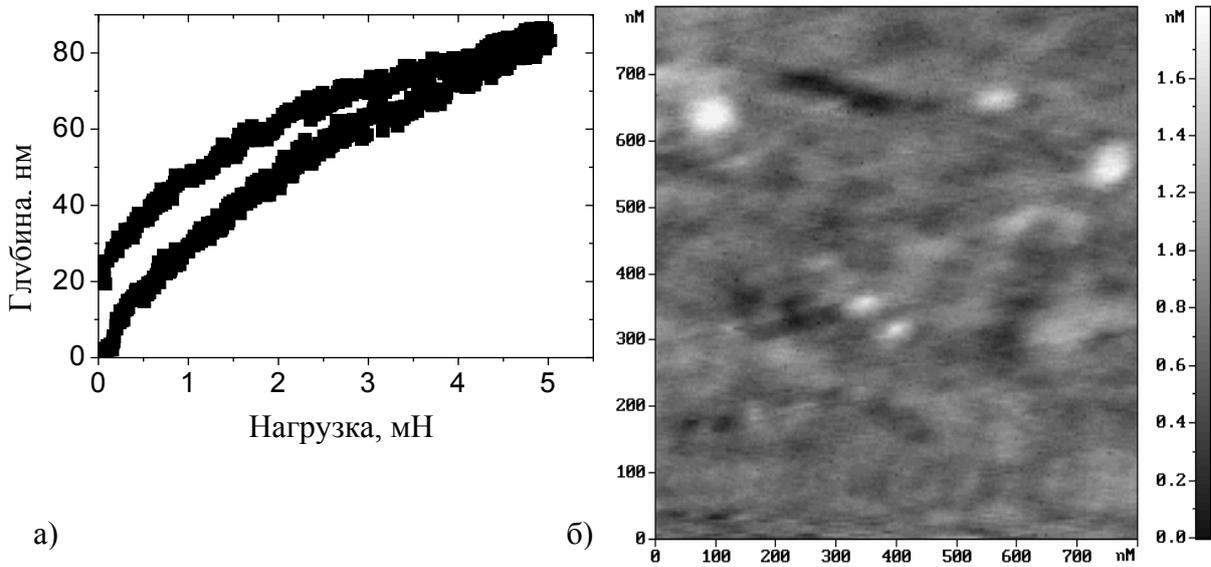


Рис. 4.10. Кривая наноиндентации (а) и АСМ-изображение (б) твердой (26 ГПа) а-С пленки, полученной методом импульсного несбалансированного магнетронного распыления совместно с подачей импульсного низковольтного напряжения смещения на подложку.

том, что внутренние напряжения, генерируемые в твердом слое (сжимающие), демпфируются в мягких слоях, то есть уравниваются возникающими в них растягивающими напряжениями [200,201]. Очевидно, что а-С пленки, получаемые с помощью несбалансированного магнетронного распыления, являются более перспективными по сравнению с осаждаемыми посредством сбалансированных магнетронных распылительных систем.

4.3. Получение ультратонких пленок серебра методом магнетронного распыления.

Исследования свойств тонких серебряных пленок и начальных стадий их роста были проведены при различных режимах их нанесения. При этом подвергались изменению либо характеристики поверхности подложки, либо параметры формирующего пленку атомарно-ионно-плазменного потока.

Полученные образцы покрытий серебра наносились в следующих режимах:

1) напыление без предварительной ионно-плазменной обработки поверхности подложки

2) напыление с предварительной имплантацией поверхности подложки ионами титана с энергией 40 кэВ и дозой облучения 5×10^{14} ионов на квадратный сантиметр

3) напыление с предварительной очисткой поверхности подложки ионами аргона, имеющими энергию порядка 450 эВ, генерируемыми ионным источником с анодным слоем

4) напыление в режиме несбалансированного магнетронного распыления (плотность ионного тока на подложку равнялась 1 мА/см²) с предварительной ионно-плазменной очисткой поверхности подложки,

5) напыление в режиме импульсного магнетронного распыления (частота следования импульсов равна 100 Гц) с предварительной ионно-плазменной очисткой поверхности подложки.

Во всех режимах напыления поддерживались одинаковые мощность разряда и давление рабочего газа в камере, которые равнялись 0.45 кВт и 0.09 Па, соответственно. В качестве подложек использовались стеклянные пластины толщиной 1 мм и шероховатостью поверхности приблизительно 0.5 нм. Процесс нанесения пленки осуществлялся при комнатной температуре. Поскольку скорость осаждения пленки серебра была очень велика (~ 0.6 нм/сек), то ее осаждение производилось на подложку, которая вращалась вокруг оси камеры. Таким образом, толщина получаемой пленки регулировалась количеством оборотов, совершаемых образцом и скоростью вращения стола, на котором устанавливался подложкодержатель.

Исследования пленок с помощью атомно-силового микроскопа непосредственно после их нанесения показали, что пленки серебра толщиной 4-8 нм, полученные магнетронным распылением на постоянном токе в режимах 1,3,4, имеют одинаковую структуру и морфологию поверхности. Это говорит о том, что предварительной очистки поверхности стеклянной подложки ионами аргона с энергией ~ 450 эВ недостаточно, для того чтобы существенно влиять на количество центров роста зарождающейся пленки и механизм ее роста. Однако не вызывает сомнения необходимость предварительной ионно-плазменной очистки для достижения хорошей адгезии наносимых пленок. Это было установлено после наблюдения полученных пленок с помощью оптического микроскопа.

Твердость пленок серебра (толщиной 1600 нм), полученных обычным сбалансированным и несбалансированным магнетронным распылением на постоянном токе, мало отличается и составляет 1.8 и 1.79 ГПа, соответственно. Хотя измерения удельного сопротивления данных пленок показали некоторое снижение последнего с 1.34×10^{-4} Ом×см до 1.21×10^{-4} Ом×см при переходе от сбалансированного магнетрона к несбалансированному.

Результаты рентгеноструктурного анализа, представленные в таблице 4.3 и на рис. 4.11, а и б свидетельствуют о том, что пленки, наносимые несбалансированным магнетронным распылением имеют меньший размер зерна. Это лишний раз подтверждает тот факт, что текстура пленки сильно зависит как от потока ионов на подложку, так и от энергии ионов [167]. Видно, что пленки, полученные в режимах 3,4,5, являются кристаллическими, а структура зерен зависит от параметров нанесения. Из дифрактограмм видно, что во всех пленках преобладают зерна с ориентацией (111) и (200), хотя на рисунках имеются и небольшие пики, соответствующие зернам с другой ориентацией. Из литературы [162] известно, что с точки зрения термодинамики предпочтительной ориентацией тонких пленок является направление, перпендикулярное плоскости с наименьшей поверхностной энергией, что для металлических пленок соответствует плоскости с наиболее плотной упаковкой. Пленки металлов с гранцентрированной кубической решеткой, к которым относится серебро, имеют преимущественную ориентацию в плоскости максимально плотной упаковки (111). Однако не все зерна имеют такую ориентацию, что связано с таким фактором, как ориентация зародышей на начальной стадии роста, которая в свою очередь зависит от соотношения энергии абсорбции атомов к поверхности и энергии связи между атомами.

Во всех исследованных пленках пик (200) имеет большую интенсивность, что также наблюдалось в работе [162]. По мнению авторов это означает, что нуклеация пленок серебра на стеклянных подложках происходит в режиме несмачиваемости, характеризующемся смешанной ориентацией зародышей.

Таблица 4.3. Структурные характеристики пленок серебра толщиной 1600 нм полученных в режимах 3-5 (а- параметр кристаллической решетки, D– размер зерна, $\Delta d/d$ - параметр, характеризующий напряжения в пленке, I_{111}/I_{200} - отношение интенсивностей пиков)

Образец	a, Å	D, nm	$\Delta d/d$	I_{111}/I_{200}
Режим 3	4,091	≥ 100	$5,5 \times 10^{-3}$	0.9
Режим 4	4,076	67 ± 5	$4,5 \times 10^{-3}$	0.54
Режим 5	4,087	100 ± 10	$2,5 \times 10^{-3}$	1.5

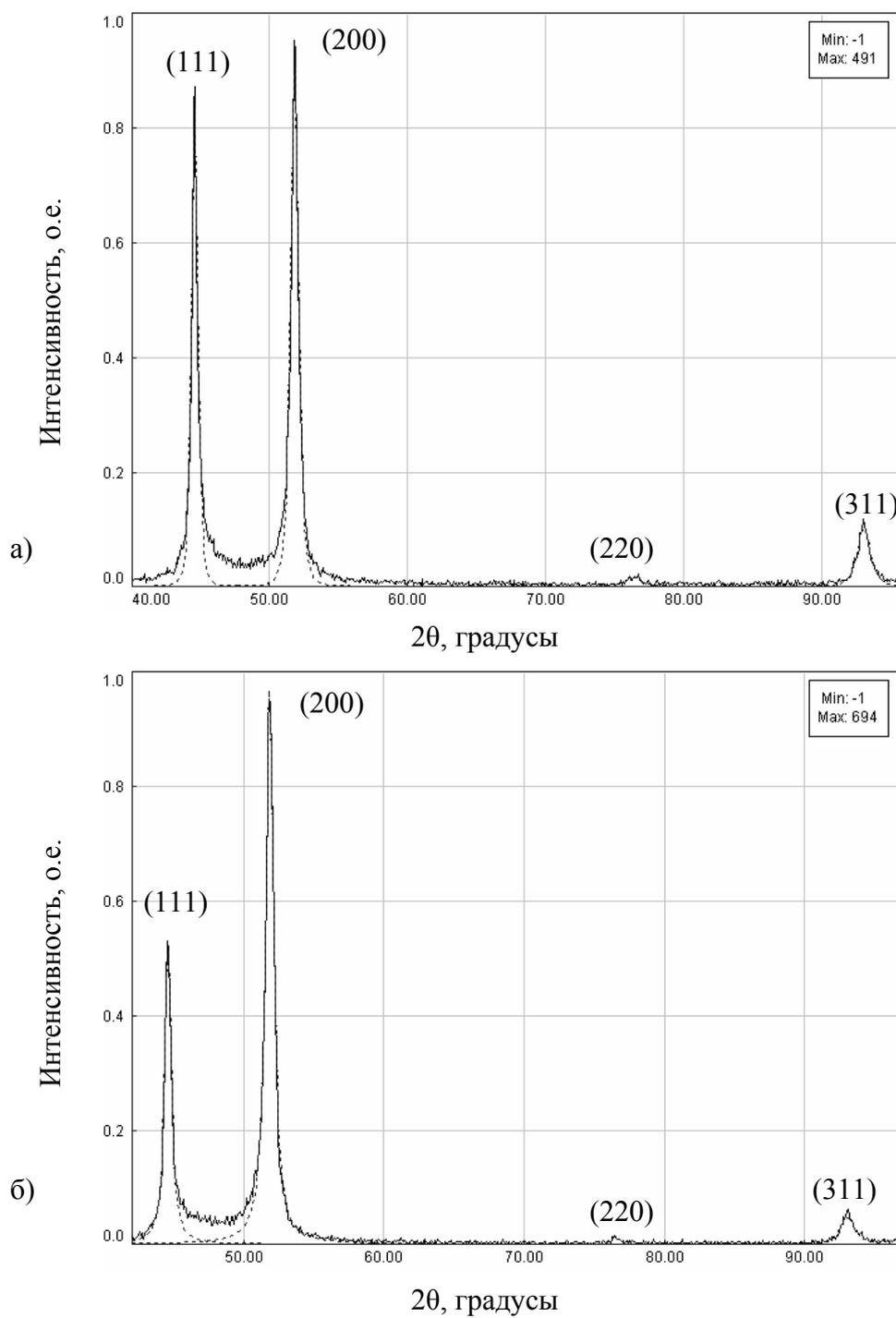


Рис. 4.11. Дифрактограммы пленок серебра, полученных магнетронным распылением на постоянном токе посредством сбалансированного (а) и несбалансированного (б) магнетронов.

В режимах 3 и 4, где использовалось магнетронное распыление на постоянном токе, в нанесенных пленках преобладают зерна с ориентацией (200). Порядок значений $\Delta d/d$ свидетельствует о низких напряжениях в пленке.

На рис. 4.12 и 4.13 представлены изображения поверхности пленок серебра толщиной 4 и 8 нм, полученные с помощью атомно-силового микроскопа. Говоря о толщине пленки, будем подразумевать ее среднее значение. Пленки были нанесены магнетронным распылением на постоянном токе. Отчетливо видно, что пленка толщиной 4 нм является не сплошной и островковой по структуре. На подложке имеются островки диаметром от 20 до 40 нм. Высота некоторых из них достигает величины 25 нм. При этом средний размах высот рельефа поверхности (между пиками) составляет 11 нм, а среднеквадратичная шероховатость пленки равняется 4.1 нм.

С увеличением толщины пленки ее структурные характеристики изменяются. При достижении толщины пленки величины 8 нм она становится сплошной и характеризуется небольшим средним размахом высот и низкой среднеквадратичной шероховатостью, которые составляют 2.6 нм и 0.99 нм, соответственно. Диаметр зерна в среднем равняется 25 нм. Удельное сопротивление данной пленки составляет 2.38×10^{-5} Ом×см.

Данные пленки были также исследованы с помощью спектрального эллипсометра. На рис. 4.14 представлено сравнение экспериментальных и расчетных значений эллипсометрических углов, полученных для пленок толщиной 4 и 8 нм. Также на рисунке

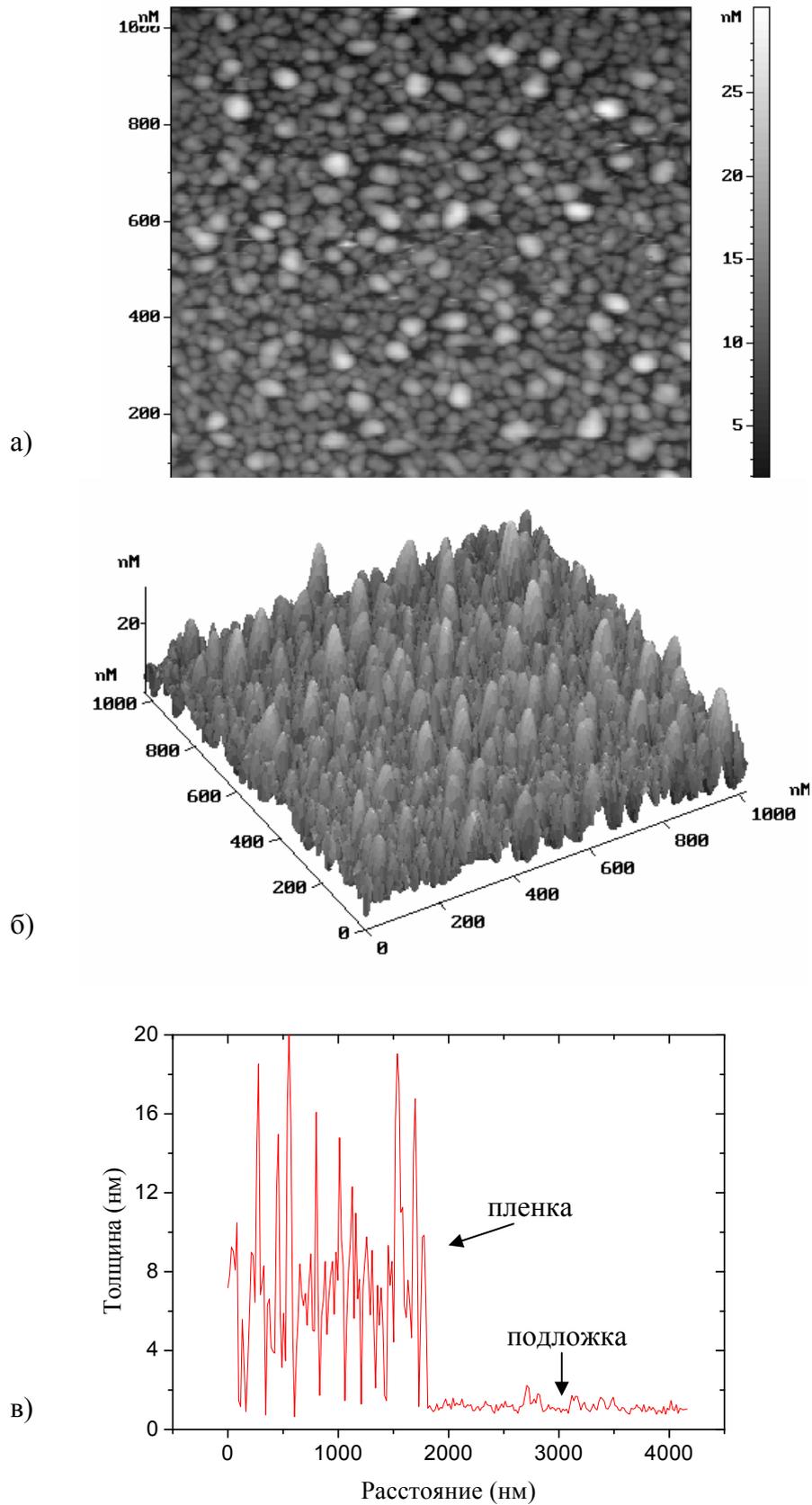


Рис. 4.12. Двухмерное (а), трехмерное (б) изображение и профиль пленки (в) серебра толщиной 4 нм нанесенной магнетронным распылением на постоянном токе.

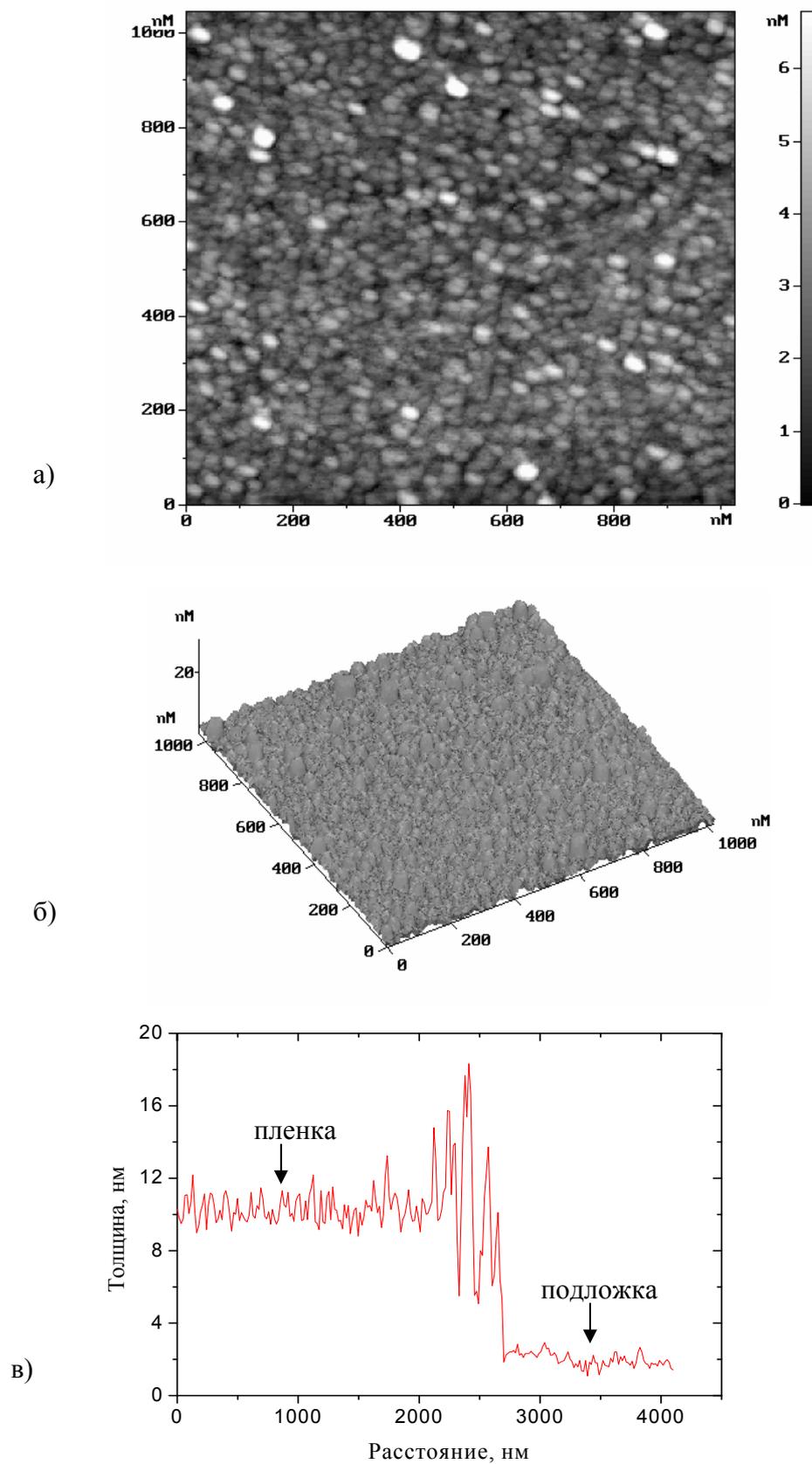


Рис. 4.13. Двухмерное (а), трехмерное (б) изображение и профиль пленки (в) серебра толщиной 8 нм нанесенной магнетронным распылением на постоянном токе.

изображены данные, полученные для пленки серебра толщиной 1500 нм, которая является достаточно толстой, для того чтобы обладать свойствами объемного материала. Значения Ψ и Δ для толстой пленки хорошо согласуются с данными, представленными в работе [202]. Из графиков видно, что с увеличением толщины пленки характерные для нее значения эллипсометрических углов приближаются к значениям, свойственным объемному материалу.

При исследовании пленок были подобраны такие модели их структуры, которые позволили получить хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных, как это видно из рис. 4.14. Модели пленок толщиной 4 и 8 нм представлены на рис. 4.15. В обоих случаях серебряная пленка представлялась как однослойная, но имеющая градиентное содержание пустот. Такой градиентный слой использовался для имитации на подложке островков не сплошной пленки. На рис. 4.15 показано процентное содержание пустот в градиентном слое, полученное в ходе моделирования. Содержание пустот было наименьшим у основания слоя и наибольшим в его верхней части. Таким образом, сечение островков представлялось в форме трапеции, соотношение верхней и нижней сторон которой определялось содержанием пустот в пленке.

Из найденных моделей структуры напрашивается вывод, что исследуемая пленка толщиной 4 нм не сплошная, не плотная и имеет большую шероховатость поверхности. Пленка толщиной 8 нм, наоборот, имеет сплошную и более плотную структуру. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными посредством атомно-силового микроскопа. Поэтому можно полагать, что с помощью спектральной эллипсометрии можно довольно точно исследовать структуру ультратонких пленок серебра.

Из литературы известно, что пленки серебра, наносимые термическим испарением, становятся сплошными, когда их толщина достигает 12-15 нм [165,203,204]. Толщина коалесценции уменьшается в случае использования магнетронного распыления или осаждения с плазменно-ионным ассистированием [203,204]. Это объясняется большей энергией распыленных атомов по сравнению с термически испаренными.

С целью повышения сплошности и плотности ультратонких пленок серебра нами было предложено более подробно исследовать нанесение их магнетронным распылением на импульсном токе. Данный метод обычно используется в технологиях, где необходимы высокие скорости нанесения покрытий [205]. Главное его преимущество, которым является большие импульсные токи, позволяет получать пленки при других физических условиях, т.е. при больших скорости конденсации и потоке осаждаемых частиц.

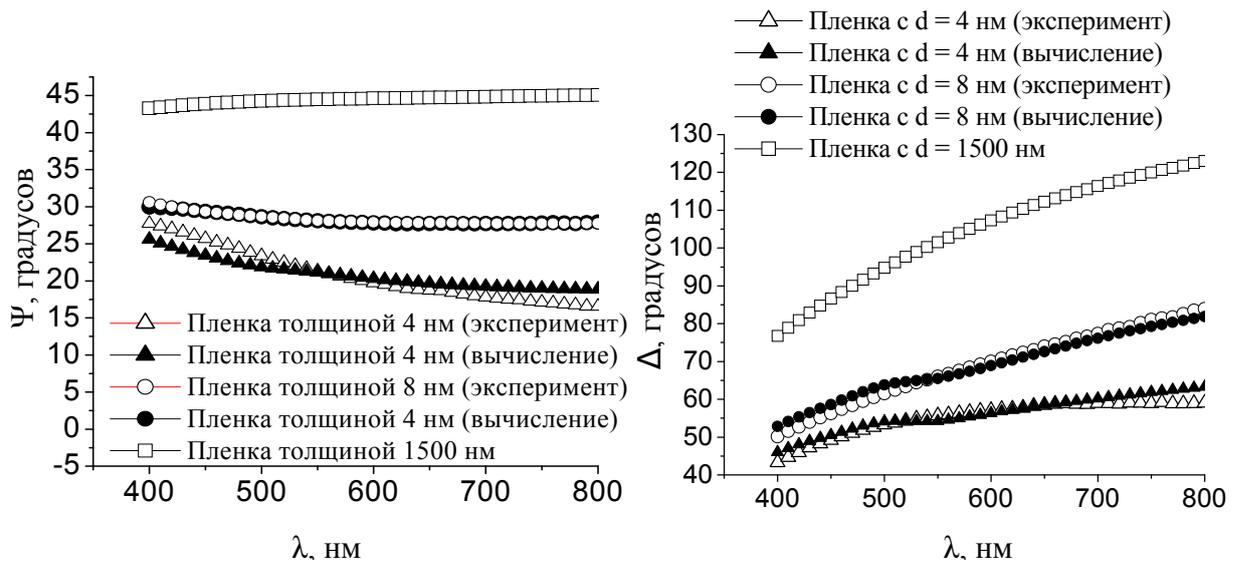


Рис. 4.14. Сравнение зависимостей измеренных и вычисленных значений эллипсометрических углов Ψ (а) и Δ (б) от длины волны падающего света для пленок толщиной $d = 4$ и 8 нм.

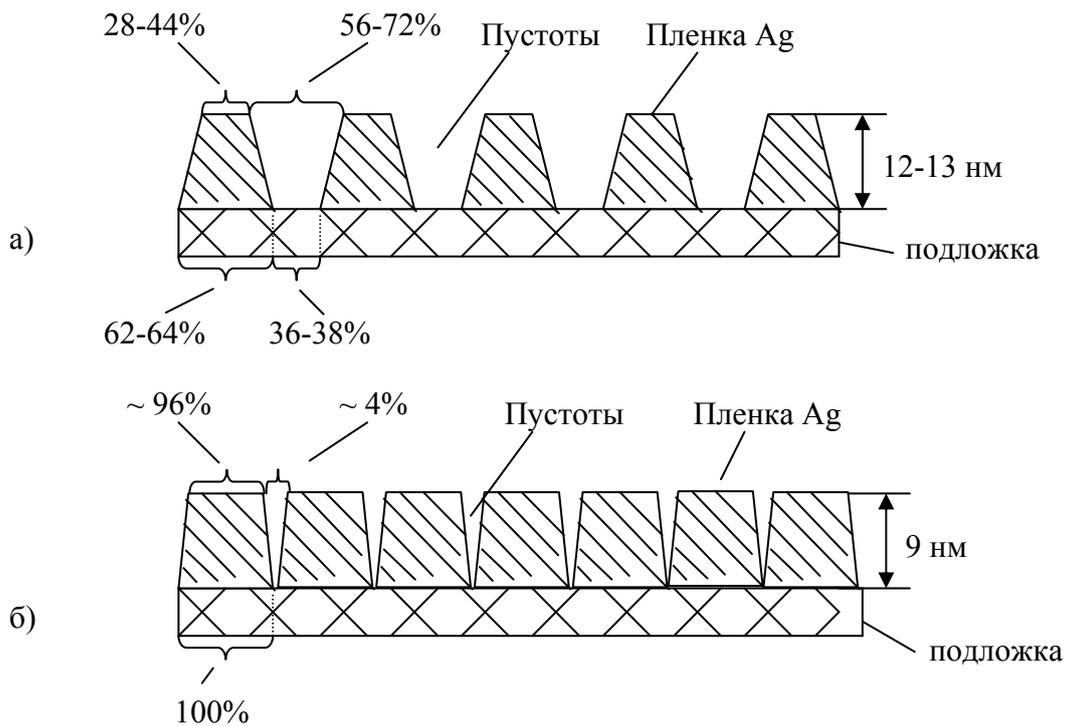


Рис. 4.15. Модели пленок серебра толщиной 4 (а) и 8 (б) нм, полученные при их эллипсометрических исследованиях.

Были получены пленки серебра толщиной 4,5,6,8 нм, наносимые магнетронным распылением на импульсном токе с частотой 100 Гц при скважности, равной 7.1. В таблице 4.4 представлены характеристики рельефа пленок, такие как средний размах высот R_{mean} , среднеквадратическая шероховатость R_{rms} , размер зерна.

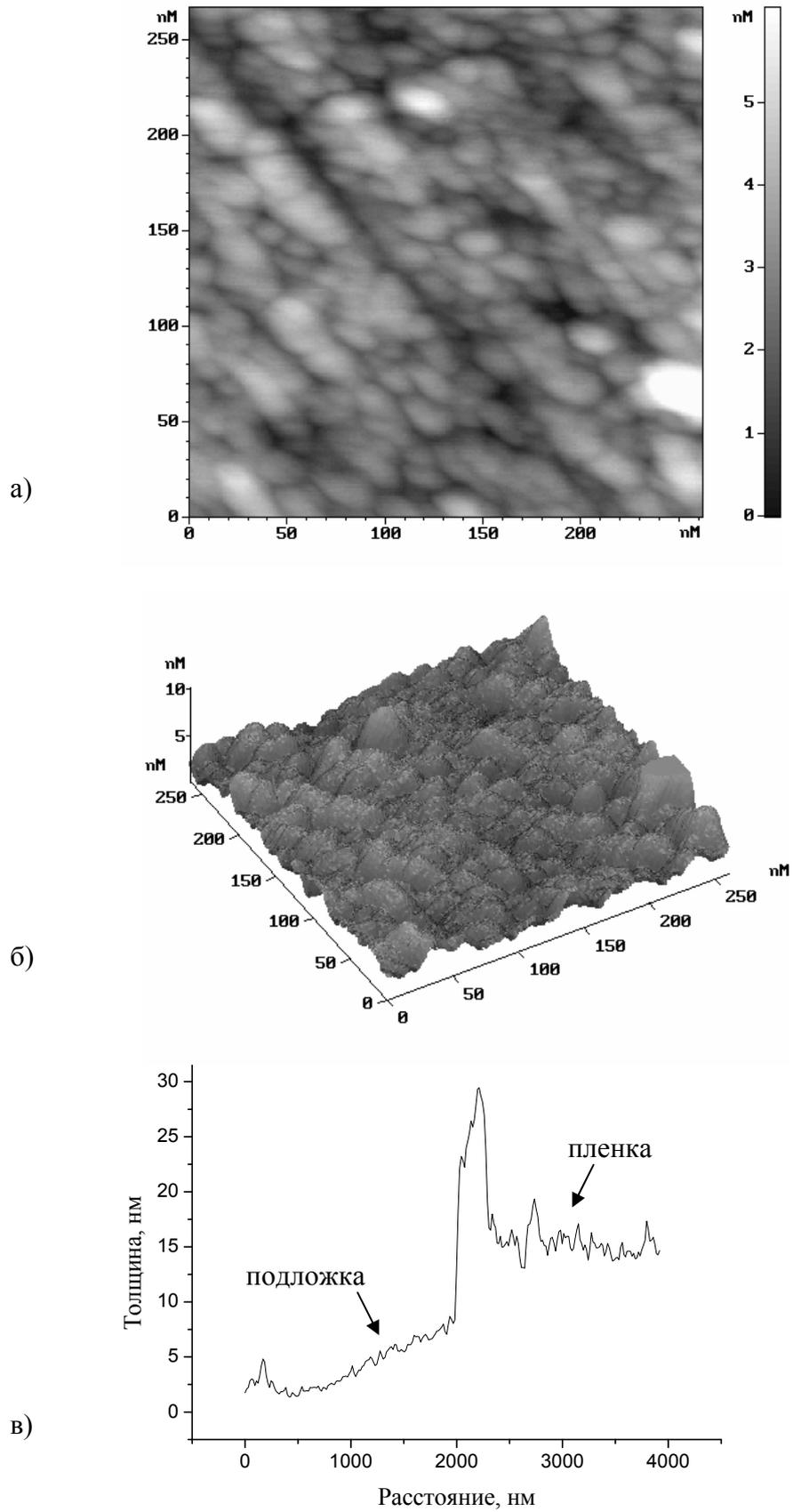
Таблица 4.4. Характеристики рельефа пленок различной толщины, нанесенных импульсным магнетронным распылением.

Толщина пленки, нм	R_{mean} , нм	R_{rms} , нм	Размер зерна, нм
8	2.68	0.93	20-30
6	4.43	0.96	15-25
5	2.4	0.84	20-25
4	1.78	0.52	20

Видно, что с уменьшением толщины пленки снижается ее среднеквадратическая шероховатость. Это может быть связано с некоторым уменьшением среднего размера зерна в объеме пленки.

На рис. 4.16-4.18 представлены АСМ-изображения поверхности этих пленок, полученные при большем разрешении. Обнаружено, что все полученные пленки являются сплошными. Характеристики поверхности пленки толщиной 8 нм слабо отличаются от параметров такой же пленки, нанесенной магнетронным распылением на постоянном токе. Для нее характерны значения среднего размаха высот и среднеквадратичной шероховатости, равные 2.68 нм и 0.93 нм, соответственно. Размер зерна не превышает величины 30 нм. Пленка толщиной 6 нм имеет несколько больший средний размах высот – 4.43 нм, но довольно низкую шероховатость – 0.96 нм. При уменьшении толщины пленки до 4 нм средний размах высот и среднеквадратичная шероховатость, равняются 1.78 нм и 0.52 нм, соответственно, что на порядок меньше чем у пленки, полученной на постоянном токе.

Эллипсометрические измерения подтвердили утверждение о том, что пленки, наносимые импульсным магнетронным распылением, имеют более плотную структуру. На рис. 4.19 представлены зависимости эллипсометрических углов Ψ и Δ от длины волны падающего света для пленок толщиной 4 нм, нанесенных на постоянном и импульсном токе. Значения углов Ψ и Δ для пленки серебра, нанесенной импульсным магнетронным распылением, находятся ближе к значениям, характерным для объемного материала.



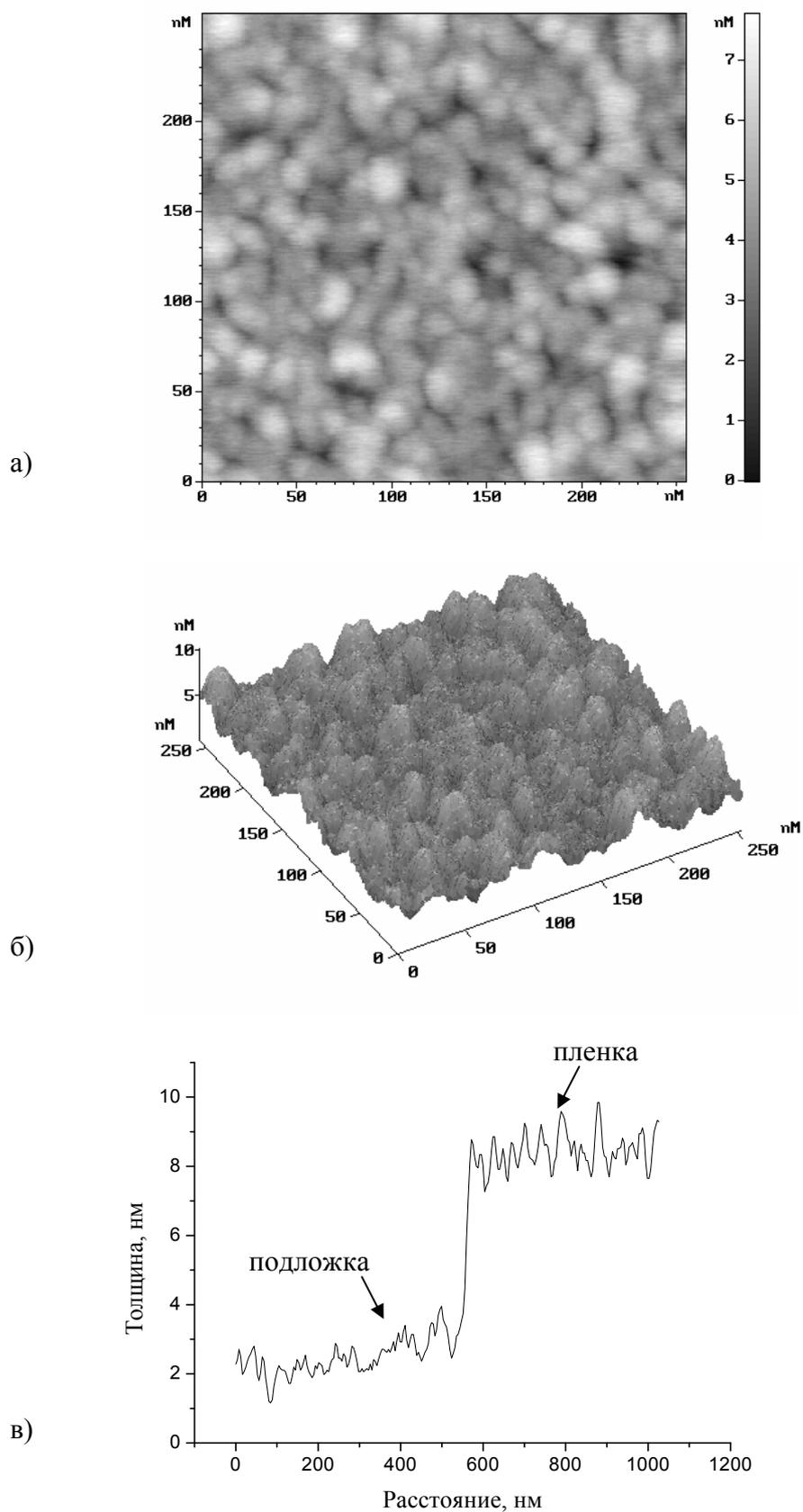


Рис. 4.17. Двухмерное (а), трехмерное (б) изображение и профиль пленки (в) серебра толщиной 6 нм нанесенной импульсным магнетронным распылением.

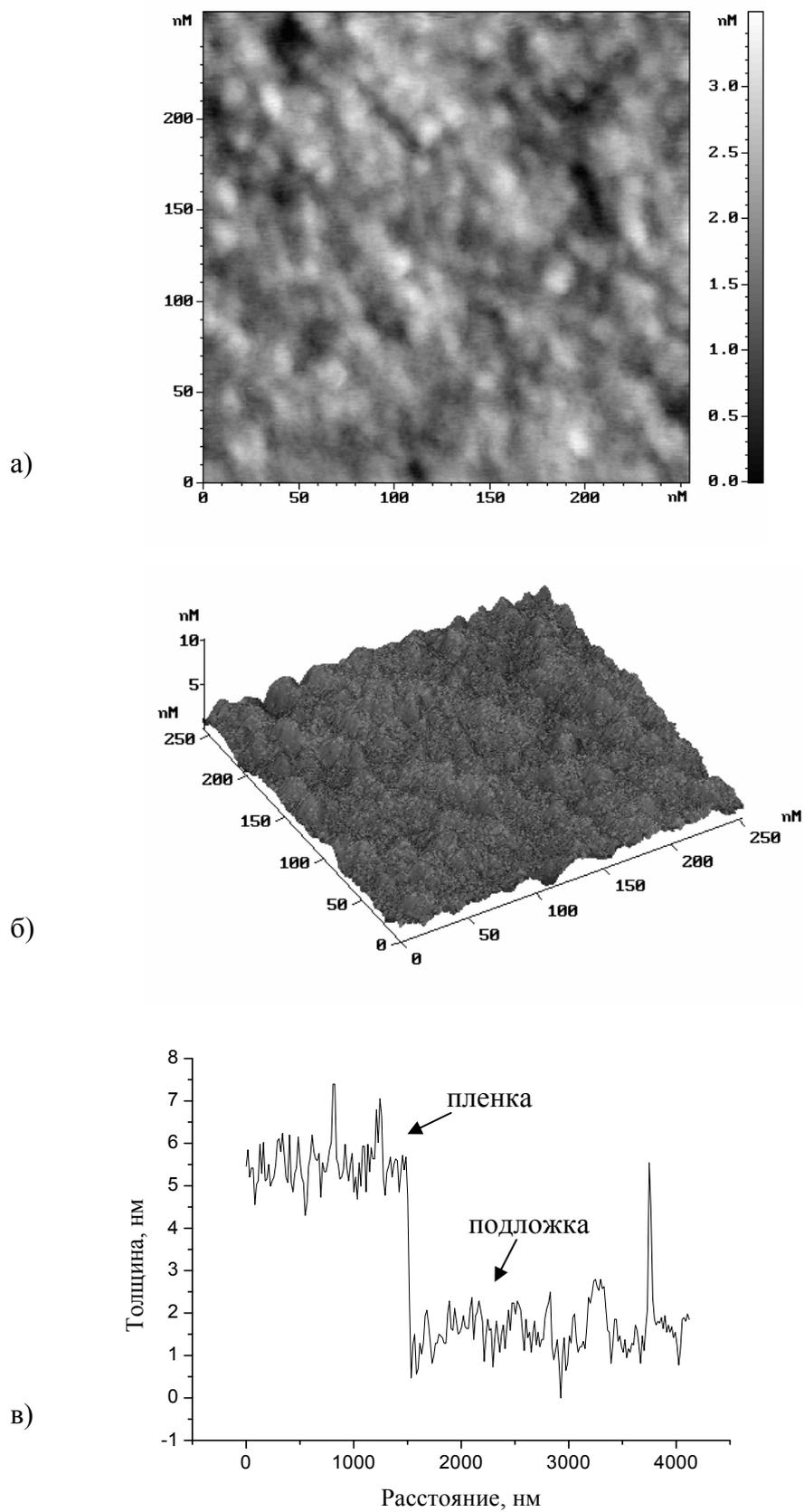


Рис. 4.18. Двухмерное (а), трехмерное (б) изображение и профиль пленки (в) серебра толщиной 4 нм нанесенной импульсным магнетронным распылением.

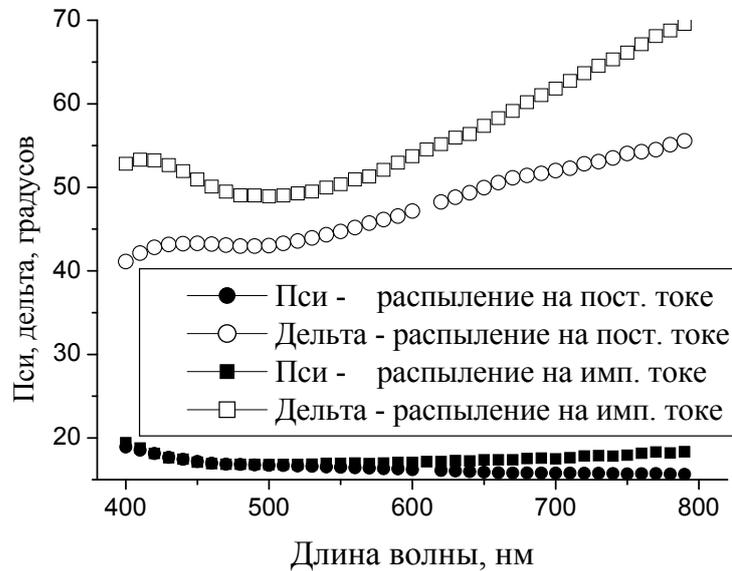


Рис. 4.19. Зависимости значений эллипсометрических углов Ψ и Δ от длины волны падающего света для пленок толщиной 4 нм, нанесенных магнетронным распылением на постоянном и импульсном токе.

Было проведено сравнение коэффициентов отражения пленок серебра R в инфракрасном диапазоне длин волн на $\lambda = 9.8$ мкм. Обнаружено, что пленки толщиной 8 нм, нанесенные магнетронным распылением на постоянном токе, имеют коэффициент отражения, лежащий в диапазоне 0.81-0.85. Тем не менее, пленки, полученные на импульсном токе, имеют больший коэффициент отражения, равный 0.89. В работе [206] максимальные значения R для серебра лежали в диапазоне 0.9-0.93. Однако они были получены при большей толщине покрытия.

Кроме этого, наблюдается некоторое снижение удельного сопротивления пленок серебра, полученных на импульсном токе. Для пленок толщиной 8 и 1500 нм оно составило 1.91×10^{-5} Ом \times см и 1.13×10^{-4} Ом \times см, соответственно. Различие на порядок величин удельного сопротивления ультратонких и толстых пленок серебра вызвано, по-видимому, различными механизмами прохождения тока в них. Однако для однозначного ответа на этот вопрос необходимо провести дополнительные исследования.

Рентгеноструктурный анализ пленки толщиной 1600 нм, полученной импульсным магнетронным распылением, показал, что в ней преобладают зерна с ориентацией (111) (рис. 4.20). Сравнивая ее текстуру с пленками, полученными на постоянном токе

(Таблица 4.3), видно, что данная пленка характеризуется наибольшим отношением интенсивностей пиков I_{111}/I_{200} и наименьшими напряжениями в ней. Данный факт объясняется тем, что в импульсном режиме разрядное напряжение вырастает с 450 до 670 вольт. Это приводит к увеличению кинетической энергии ионов, бомбардирующих подложку и как следствие повышению подвижности атомов. В результате увеличивается фракция зерен с (111) ориентацией, повышается плотность пленки и снижается уровень напряжений. Из литературы [118] известно, что пленки, имеющие преимущественно структуру (111) обладают меньшим сопротивлением и большей термостабильностью.

Известно, что ультратонкие пленки серебра очень нестабильны во влажной атмосфере и, попадая в нее, начинают деградировать, что со временем проявляется возникновением на их поверхности образований в виде пятен. Это подтверждается тем фактом, что пленки остаются стабильными долгое время в сухой атмосфере. Установлено, что влага усиливает миграцию атомов серебра в пленке, приводя к ее агломерации. Поэтому даже низкоэмиссионные покрытия на основе серебра, имеющие структуру диэлектрик/серебро/диэлектрик/стекло должны тщательно упаковываться с использованием влагопоглотителей во время хранения или транспортировки [207].

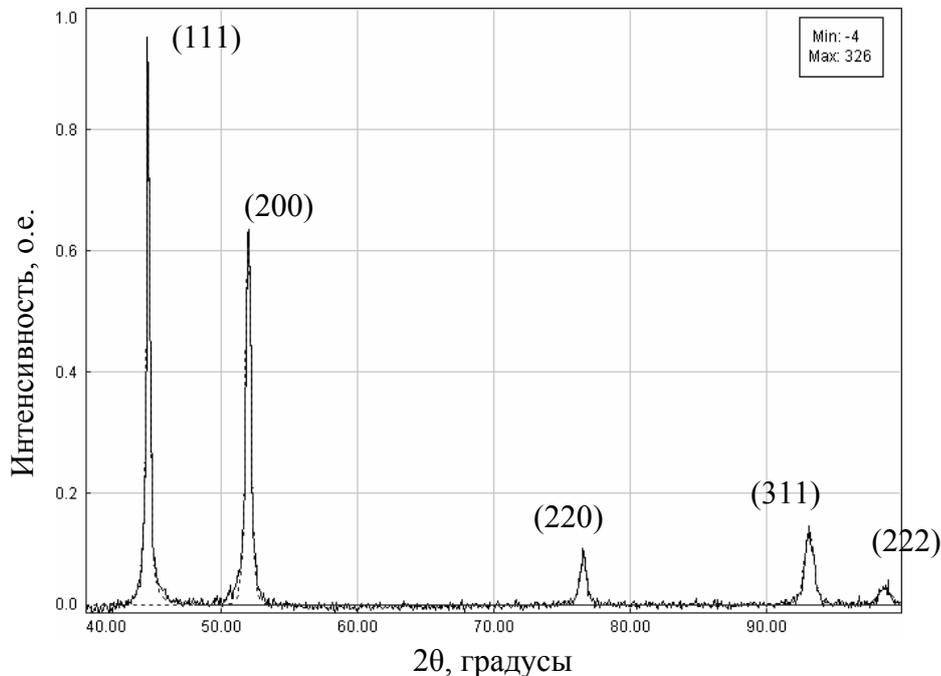


Рис. 4.20. Дифрактограмма пленки серебра, полученной магнетронным распылением на импульсном токе.

С помощью атомно-силового микроскопа были проведены исследования пленки серебра толщиной 4 нм через несколько дней после ее нанесения. Данная пленка была ничем не защищена от воздействия окружающей среды. За это время на поверхности пленки, имеющей голубоватый оттенок, появились желто-коричневые пятна величиной до двух миллиметров в диаметре. Наблюдения показали, что данные пятна возникают на местах каких-либо точечных дефектов и в близости от края подложки. Т.е. изменения в пленке начинаются в местах, где имеется доступ влаги к поверхности раздела пленка-подложка. Обнаружено, что исследуемые пятна состоят из двух-трех концентрично расположенных колец с различающейся шероховатостью. При чем толщина этих колец увеличивается по мере приближения к центру пятна. На рис. 4.21 показаны АСМ изображения части одного из пятен микроскопического размера. На рисунке можно выделить несколько областей с различной структурой, имеющих четкие границы. Область 1 имеет структуру, характерную для только что нанесенной пленки и представляет область пленки вне пятен. Области 2 и 3 являются частью пятна.

Профиль поверхности пленки в областях 1-3 показан на рис. 4.22. Из него было вычислено, что вне пятен шероховатость поверхности пленки равняется 4.23 нм, а в областях 2 и 3 шероховатость увеличивается до значений 5.21 и 6.37 нм, соответственно. Также значительно увеличивается средняя толщина пленки.

Известно, что на миграцию серебра очень влияют свойства подложки, на которую наносится пленка. Так в работе [208] было показано значительное снижение миграции серебра в случае его нанесения не на стекло, а на подслои ZnO толщиной 45 нм.

Были проведены исследования деградации пленок серебра толщиной 8 нм, полученных год назад в экспериментах по изучению влияния модификации поверхности подложки посредством высокоэнергетичной ионной бомбардировки на свойства этих пленок. Для этого, перед нанесением на стеклянную подложку покрытия из серебра ее поверхность была проимплантирована ионами титана. При этом ускоряющее напряжение равнялось 40 кВ, а доза имплантации составляла $5 \cdot 10^{14}$ ион/см². Также была получена пленка без предварительной модификации поверхности. Толщина пленок в обоих случаях составляла 8 нм, что было подтверждено методами атомно-силовой микроскопии и спектральной эллипсометрии. Так как обе пленки длительное время хранились на воздухе, их поверхность значительно деградировала. Однако, как видно из рис. 4.23, степень деградации пленки на предварительно проимплантированной подложке значительно меньше, если производить ее оценку по площади, занимаемой желто-коричневыми пятнами.

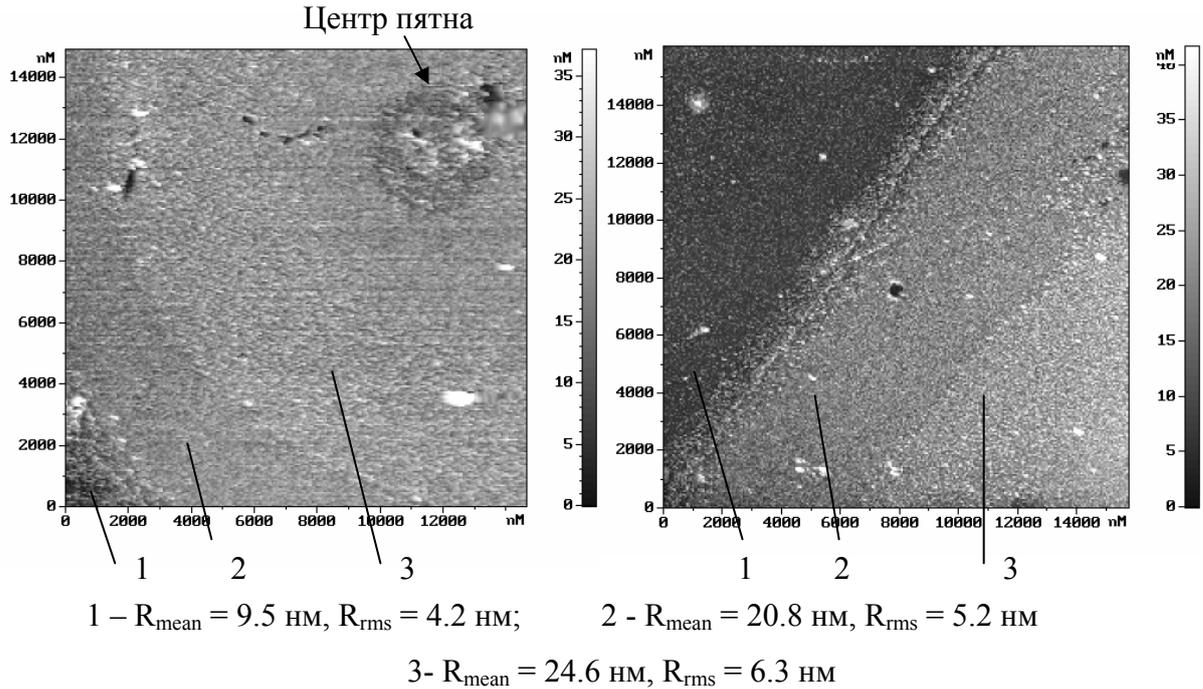


Рис. 4.21. Картины поверхности пленки серебра толщиной 4 нм на деградированном участке, где 1- область вне пятна, 2-3- области пятна с изменившейся структурой, R_{mean} – средний размах высот рельефа пленки, R_{rms} – среднеквадратическая шероховатость.

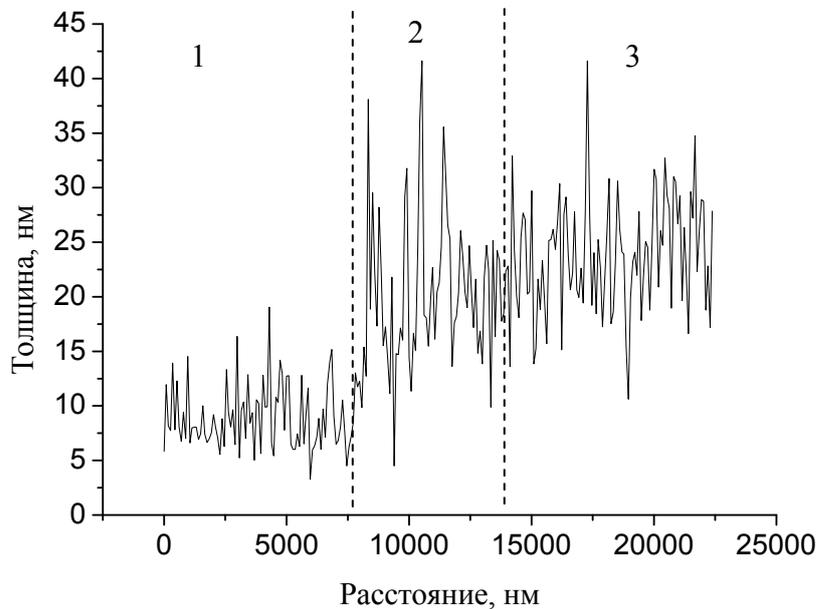


Рис. 4.22. Рельеф поверхности пленки серебра толщиной 4 нм на границе деградированного участка, где 1- область вне пятна, 2-3- области пятна с изменившейся структурой.

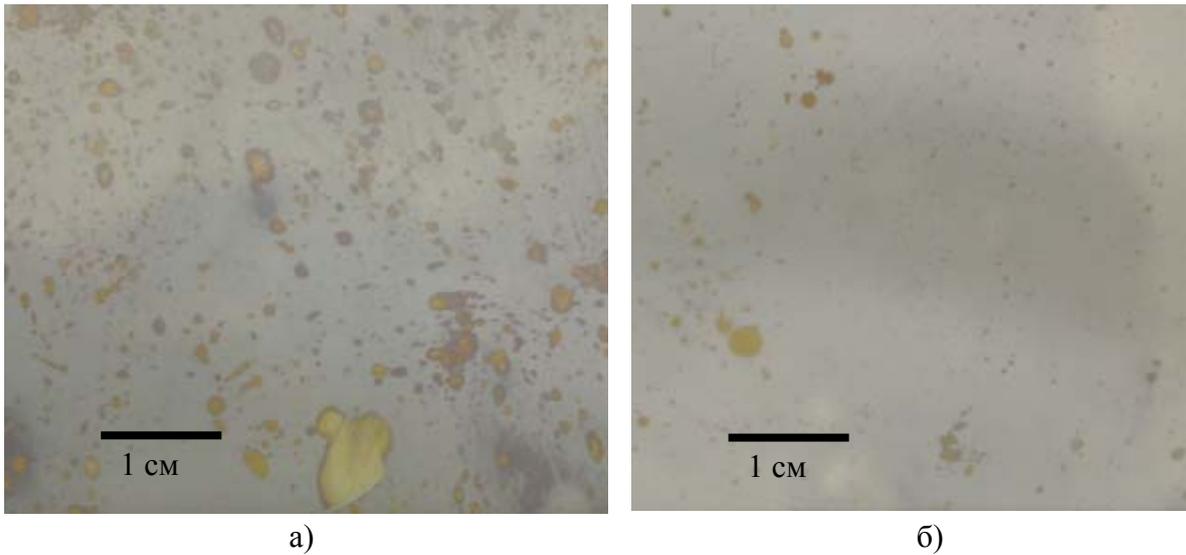


Рис. 4.23. Фотографии пленок серебра, нанесенных на предварительно не модифицированную (а) и предварительно проимплантированную подложку (б), сделанные через год после нанесения.

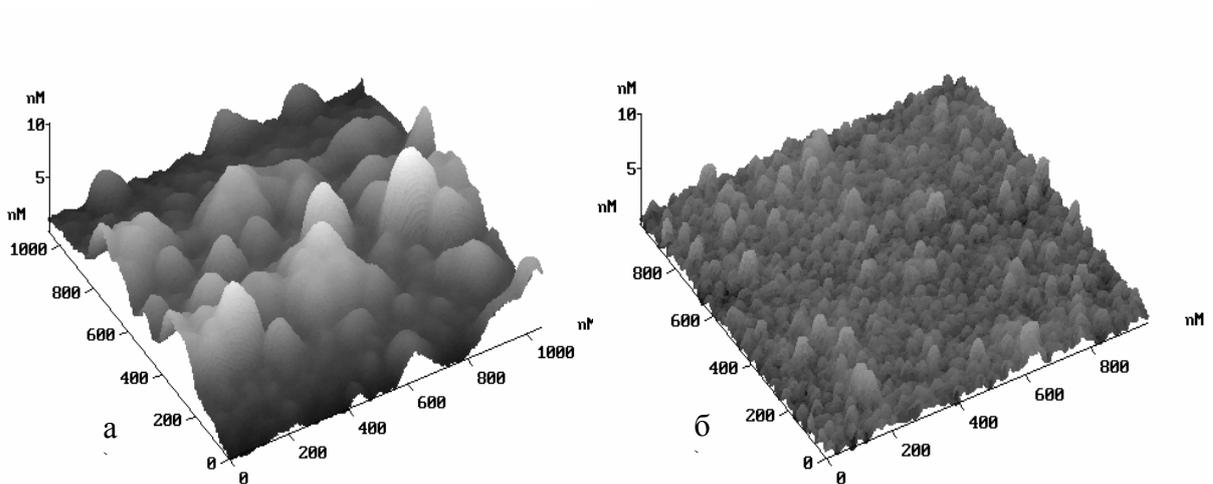


Рис. 4.24. Картины поверхности пленок, нанесенных на необработанную подложку (а) и предварительно проимплантированную подложку (б). Сделаны сразу после нанесения.

На рис. 4.24 показаны картины поверхности этих пленок, полученные сразу после нанесения. Видно, что осажденная на неимплантированную подложку пленка имеет размер зерна 100-200 нм и шероховатость около 3 нм, а в случае предварительной ионной имплантации эти параметры значительно меньше, 50 нм и ~ 1 нм, соответственно.

Также были получены изображения поверхности серебряных пленок через год после нанесения. Рассмотрена структура пленок как в области пятен, так и вне их. Полученные изображения пленки на предварительно не модифицированной подложке представлены на рис. 4.25. Видно, что вне пятна на фоне довольно гладкой поверхности образовались выступы высотой до 60 нм и с диаметром основания до 300 нм. Их наличие обуславливает высокое значение среднеквадратической шероховатости, равной 9.8 нм. В области пятна поверхность пленки имеет существенно другой вид. Она характеризуется наличием хорошо выраженных агломератов высотой до 50 нм и диаметром основания от 25 до 150 нм. При этом средний разброс высот рельефа пленки составил 19.8 нм, а среднеквадратическая шероховатость равнялась 9.56 нм.

Пленка серебра, нанесенная на предварительно проимплантированную подложку, вне пятна имеет несколько другую поверхность, как видно из рис. 2.26. Это не удивительно, если принимать во внимание тот факт, что данные пленки значительно отличались друг от друга уже сразу после нанесения.

Вне пятна пленка имеет такой же размер зерна (50 нм) как и сразу после нанесения, однако шероховатость ее немного выросла и составила 3.36 нм. В области наибольшей деградации пленка изменилась со временем значительно. Произошло образование агломератов высотой до 60 нм, имеющих при этом поперечные размеры до 150 нм. Шероховатость пленки составила 11.1 нм. В целом структура пленок в области пятен очень схожа как на имплантированных, так и на не модифицированных подложках.

Таким образом, можно сделать вывод, что со временем шероховатость пленок серебра значительно увеличивается. По-видимому, это происходит в результате миграции атомов пленки под воздействием влаги. Особенно деградация пленки проявляется в области многочисленных пятен, где происходит собирание серебра в агломераты, высотой значительно превышающие толщину изначальной пленки. Однако в случае предварительной имплантации поверхности подложки замечено значительное снижение степени деградации пленки серебра, видимое как невооруженным глазом, так и с помощью атомно-силовой микроскопии. Это вызвано, по-видимому, снижением миграции серебра по имплантированной подложке.

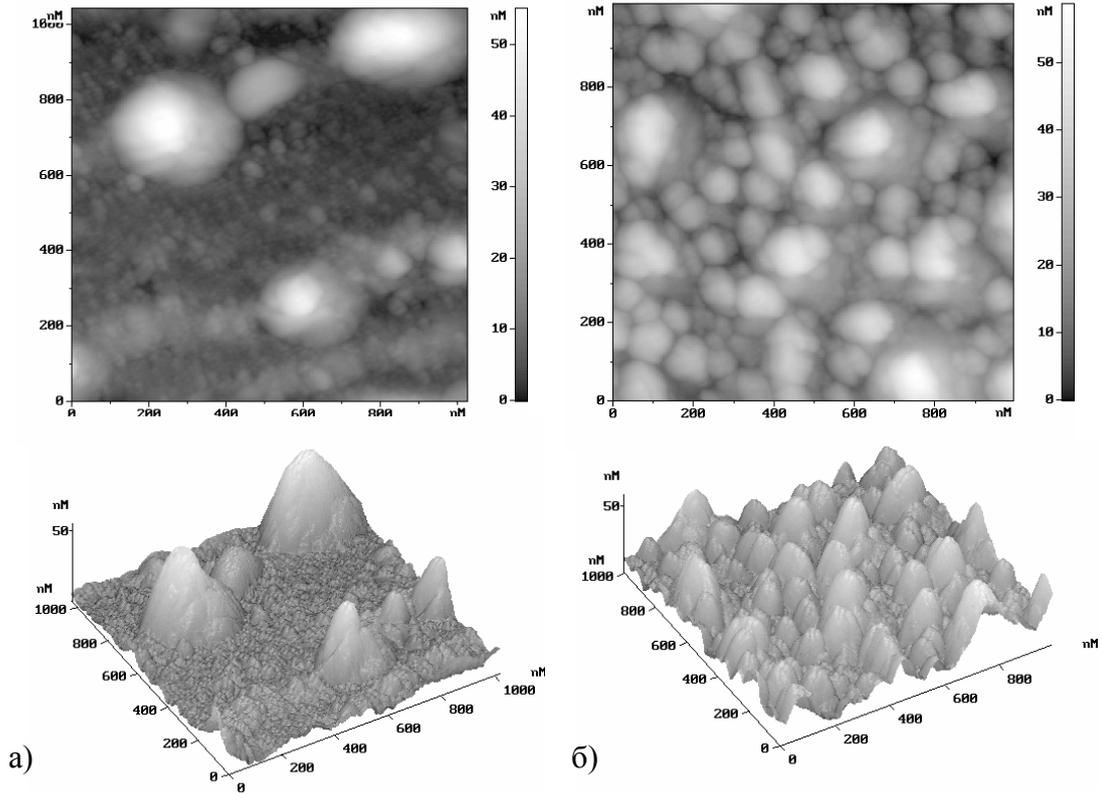


Рис. 4.25. Двух и трехмерные картины поверхности пленок, нанесенных на неимплантированную подложку, через год после нанесения в области вне пятен (а) и в области пятна (б).

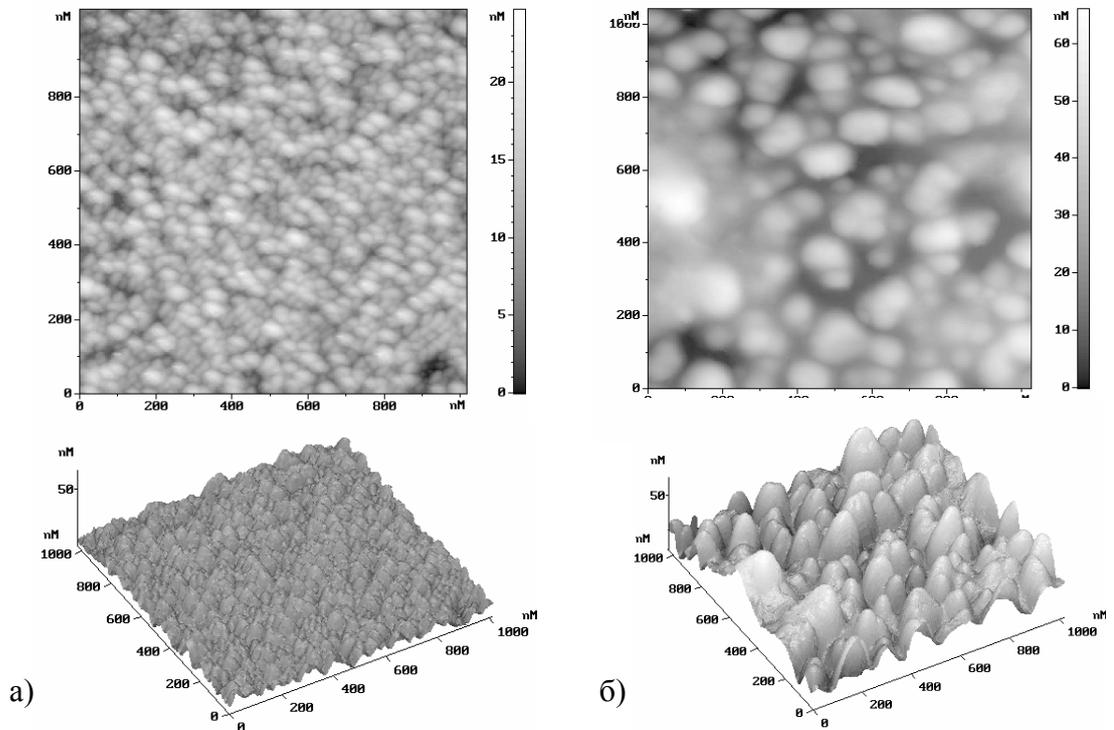


Рис. 4.26. Двух и трехмерные картины поверхности пленок, нанесенных на проимплантированную подложку, через год после нанесения в области вне пятен (а) и в области пятна (б).

Выводы к Главе 4.

1. Исследована возможность нанесения износостойких аморфных а-С:Н пленок с помощью протяженного ионного источника с анодным слоем на диэлектрические подложки большой площади. Режим с коллимированным ионным пучком ($P < 0.08$ Па, $U = 1000$ В, $I = 30$ мА) может быть использован для предварительной очистки подложек ионами аргона, а режим с рассеянным пучком ($P \geq 0.08$ Па, $U = 700-900$ В, $I = 350-800$ мА) оптимален для нанесения а-С:Н покрытий в атмосфере метана. Для подложек из стекла и углепластика были определены наиболее подходящие условия для предварительной очистки ($P_{Ar} = 0.03$ Па, $U = 1000$ В, $I = 30$ мА) и нанесения покрытий ($P_{CH_4} = 0.08$ Па, $U = 900$ В, $I = 500$ мА). Нанесенные пленки характеризуются достаточно высокой твердостью (~ 11 ГПа), низкой шероховатостью (~ 0.13 нм) и хорошей адгезией, продемонстрированной тестом на устойчивость воздействию абразивной резинки. Данные пленки обладают в несколько раз меньшими коэффициентом трения (0.05) и скоростью износа ($0.001 \text{ мкм}^3 \text{ м}^{-1} \text{ Н}^{-1}$) чем у подложек, на которые они наносились.

2. Впервые экспериментально показана возможность нанесения а-С пленок методом импульсного несбалансированного магнетронного распыления. Проведено сравнение пленок, полученных данным методом с пленками, осаждаемыми магнетронными распылительными системами со сбалансированной конструкцией магнитной системы. Показано, что в обоих случаях ионное воздействие на растущую пленку, характеризуемое отношением потоков ионов и атомов на подложку, не зависит от тока разряда, который изменялся от 10 до 60 А. При сбалансированном импульсном магнетронном распылении наиболее твердые (13 ГПа) пленки были нанесены при подаче на подложку импульсного высоковольтного напряжения смещения амплитудой -3.4 кВ и длительностью 40 мкс, синхронизованного с импульсами магнетронного разряда. Полученные пленки отличаются высокой адгезией, обладают нанокристаллической структурой и содержат 21-23 % sp^3 -связанного углерода.

3. При несбалансированном импульсном магнетронном распылении твердые (26 ГПа) покрытия были получены при использовании низковольтного напряжения смещения подложки амплитудой -400 В, длительностью 10 мкс и частотой 20 кГц, не синхронизованного с импульсами магнетронного разряда. При этом толстые покрытия (1-2 мкм) с удовлетворительной адгезией были получены путем напыления чередующихся твердых и мягких углеродных нанослоев толщиной 30-40 нм. Оба данных подхода могут

применяться для нанесения твердых и толстых углеродных покрытий на подложки большой площади.

4. Экспериментально показано, что пленки серебра, наносимые на стеклянные подложки магнетронным распылением на постоянном токе, становятся сплошными и достаточно плотными при толщине около 8 нм. Использование импульсного магнетронного распыления позволяет значительно улучшить свойства пленок серебра. При одинаковой толщине, пленки, наносимые на импульсном токе, имеют лучшую текстуру, бóльшие коэффициент отражения в ИК-диапазоне длин волн и плотность структуры, меньшее удельное сопротивление и шероховатость поверхности. Показана возможность получение сплошных пленки серебра толщиной 4 нм со среднеквадратичной шероховатостью поверхности 0.52 нм.

5. Исследована деградация пленок серебра толщиной до 10 нм, находящихся длительное время на открытом воздухе. Обнаружено, что со временем на поверхности пленки образуются пятна желто-коричневого цвета, размер которых увеличивается со временем. Данные пятна состоят из кольцеобразных структур с различной шероховатостью и толщиной, которые уменьшаются по мере удаления от центра пятна. В области пятен происходит собирание серебра в агломераты, высотой до 50-60 нм, что значительно превышает изначальную толщину пленки. Экспериментально показано, что предварительная имплантация поверхности подложки ионами титана позволяет значительно снизить деградацию ультратонких пленок серебра на открытом воздухе, что в сочетании с использованием прозрачных защитных покрытий позволит существенно увеличить срок службы и надежность этих пленок.

Глава 5. УСТАНОВКА ДЛЯ ВАКУУМНОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОДЛОЖКИ БОЛЬШОЙ ПЛОЩАДИ.

В предыдущей главе было показано, что прямое осаждение из ионного пучка, генерируемого ионным источником с анодным слоем, а также импульсное несбалансированное магнетронное распыление идеально подходят для нанесения а-С:Н и а-С пленок на подложки большой площади. К основным недостаткам других методов относится трудность получения протяженных потоков плазмы, как при вакуумном дуговом катодном распылении, либо низкая скорость нанесения пленки (~ 100 нм/час в случае использования ВЧ разряда).

Для реализации в промышленном масштабе технологий, описанных в Главе 4, была создана технологическая установка, основным назначением которой было нанесение твердых а-С и а-С:Н покрытий с однородностью толщины не хуже $\pm 5\%$ и приемлемой скоростью роста (более 300 нм/час) на подложки с большой площадью (до 1 м²) или множество мелких трехмерных изделий. Описание этой установки было опубликовано в работе [209]. Более подробное описание ее характеристик приводится в данной главе.

Созданная технологическая установка относится к устройствам периодического действия согласно классификации, приведенной в Главе 1. Выбор данного типа вакуумных установок был обусловлен длительностью технологического цикла, состоящего из загрузки изделий, откачки вакуумной камеры (25 мин), предварительной ионной очистки (10 мин), нанесения покрытий (несколько часов) и выгрузки готовых изделий. Кратковременность холостых и вспомогательных операций по сравнению с длительностью процесса осаждения покрытия означает то, что нет необходимости совмещать все эти операции во времени как это делается в установках непрерывного действия, отличающихся значительно большей стоимостью.

Схема расположения основных элементов установки представлена на рис. 5.1. В состав установки входит вакуумная камера 1 объемом 1×1×1 м³, соединенная с системой вакуумной откачки 6. Внутри камеры по углам расположены два цилиндрических магнетрона 2 с вращающимися катодами и два ионных источника 3 с анодным слоем. На верхней стенке камеры установлен вращающийся манипулятор 4 для крепления обрабатываемых образцов. Каждый из двух источников питания 7 может работать как с магнетроном, так и с ионным источником. Поэтому возможно одновременное включение двух технологических источников из четырех имеющихся. Импульсный источник питания 8 предназначен для подачи отрицательного потенциала смещения на обрабатываемые

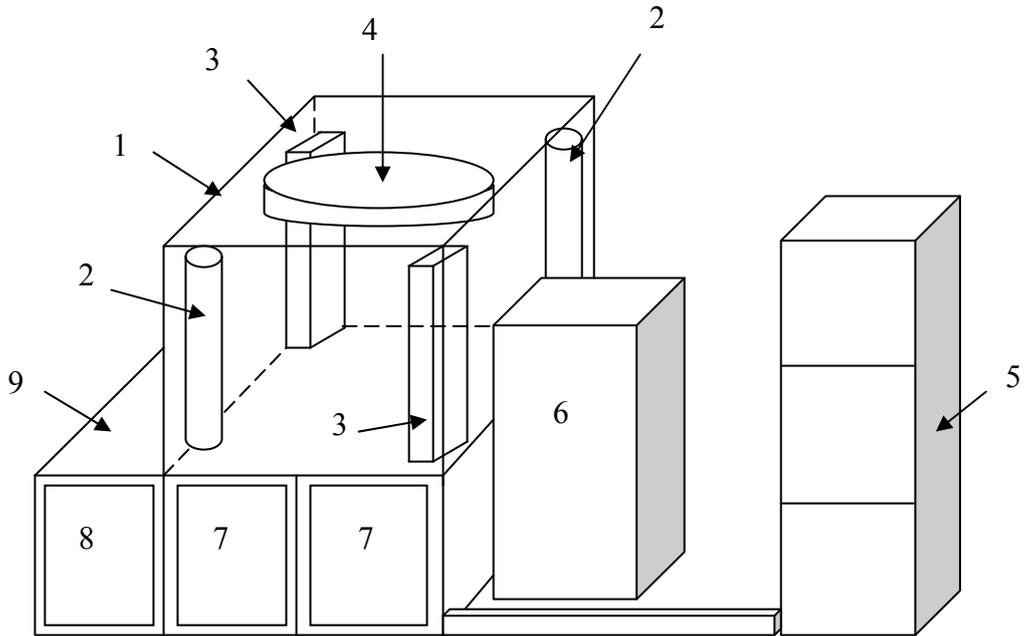


Рис. 5.1. Схема расположения элементов технологической установки для ионно-плазменного нанесения а-С и а-С:Н покрытий.

1- вакуумная камера, 2- цилиндрические магнетроны с вращающимся катодом, 3- ионные источники с анодным слоем, 4- манипулятор для крепления подложек, 5- стойка управления, 6- система вакуумной откачки, 7- источники питания магнетронов и ионных источников, 8- источник импульсов напряжения смещения подложки, 9- основание.

подложки. В стойке управления 5 расположены пульта управления источниками питания, вакуумной системой и двухканальной системой газонапуска.

Вакуумная камера.

Вакуумная камера 1 установки имеет форму куба размером $1 \times 1 \times 1 \text{ м}^3$ и изготовлена из нержавеющей стали (рис. 5.2). Двойные стенки камеры образуют полость, которая заполнена водой для их охлаждения. Внутри камеры ее стенки закрыты защитными экранами, предотвращающими их загрязнение наносимыми материалами. Данные экраны легко снимаются для очистки за пределами вакуумной камеры. Вакуумная камера устанавливается и закрепляется на основании 2, которое также предназначено для размещения всех источников питания. Камера имеет две двери 3, которые обеспечивают свободный доступ к обрабатываемым подложкам и облегчают монтаж магнетронных распылительных систем и ионных источников. Двери также выполнены с двойными стенками для протока между ними охлаждающей воды. На верхней и боковых стенках вакуумной камеры располагается множество фланцев 4, предназначенных для установки различных технологических устройств, таких как магнетроны, ионные источники, вакуумные преобразователи, клапаны и т.д. Фланцы имеют стандартные размеры с внутренними диаметрами величиной от 16 мм (для вакуумных преобразователей) до 400 мм (для колена, соединяющего камеру с диффузионным насосом). Имеется большое количество свободных фланцев, которые могут быть использованы в будущем для установки дополнительного оборудования. Манипулятор для крепления и вращения образцов устанавливается на верхней стенке камеры (рис. 5.3). Образцы могут крепиться на двадцати сателлитах 2, совершающих планетарное движение, или на двадцати планках 3,двигающихся только вокруг оси манипулятора. Вращающий механизм имеет электромеханический привод, состоящий из электродвигателя, редуктора и электрически изолированного ввода вращения. Вращение подвижных частей манипулятора реализуется посредством цепной передачи 1.

Вакуумная система.

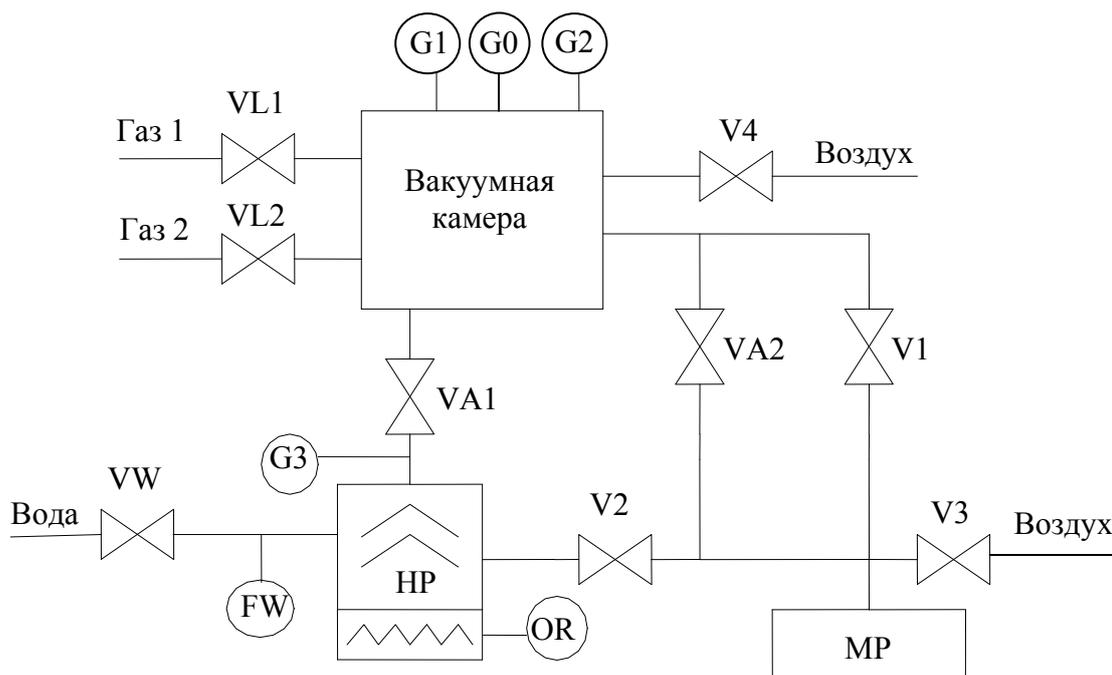
Вакуумная система, схема и внешний вид которой изображены на рис. 5.4, способна обеспечить остаточное давление в вакуумной камере величиной 10^{-3} Па. Основные элементы, входящие в состав вакуумной системы, и их назначение описаны в таблице 5.1. При создании установки использовалось вакуумное оборудование производства предприятия «Вакууммаш» (Россия).



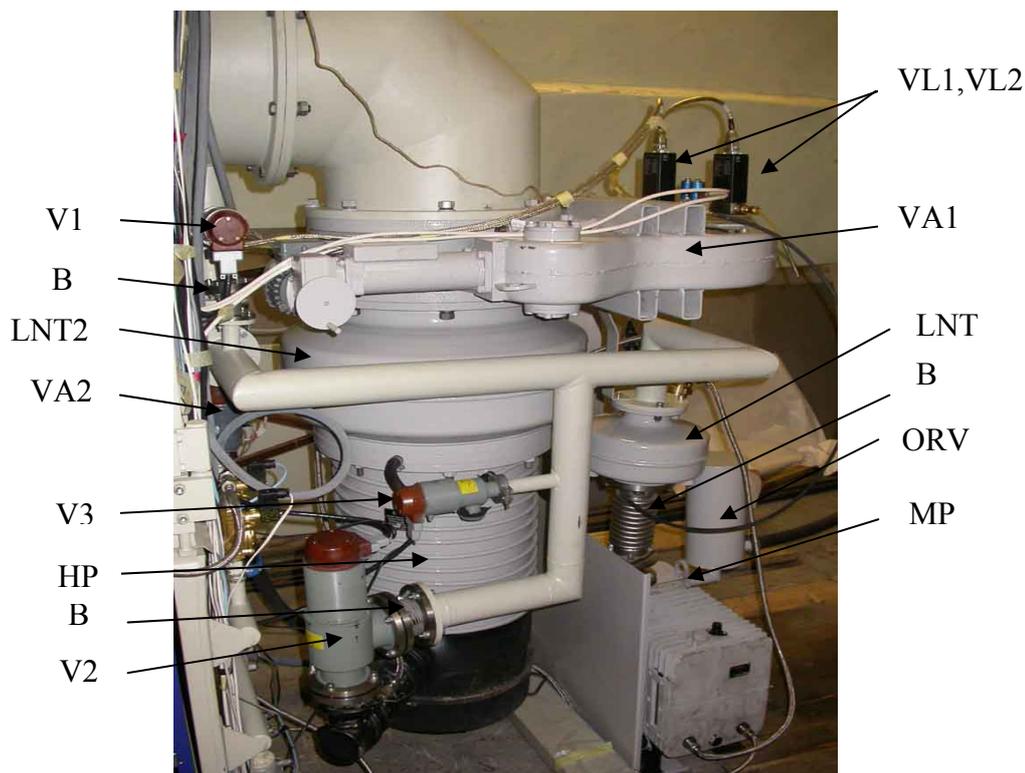
Рис. 5.2. Внешний вид вакуумной камеры.
 1- вакуумная камера, 2- основание, 3- двери, 4- фланцы, 5- манипулятор для крепления подложек.



Рис. 5.3. Манипулятор для крепления подложек.
 1- цепь, 2- сателлиты, 3- планка, 4- изоляторы, 5- основа, 6- крепежные болты, 7- экран.



а)



б)

Рис. 5.4. Схема вакуумной системы (а) и ее внешний вид (б).

MP- форвакуумный насос НВР-90Д, HP- диффузионный насос АДМ-400, V1,V3,V4- электромагнитные клапаны КВМ-25, V2- электромагнитный клапан КВМ-63, VA1- электромеханический затвор диффузионного насоса ЗВЭ-400, VA2- электромеханический клапан КВЭ-63, G0-G3- вакуумные преобразователи, VW- электромагнитный водяной клапан, FW- датчик протока воды, VL1, VL2- электромагнитные натекатели газа, OR- датчик перегрева диффузионного насоса, В- сильфоны, ORV- маслоотражающая камера, LNT1, LNT2- азотные ловушки ЛА-100 и ЛА-400.

Таблица 5.1. Основные составляющие вакуумной системы.

	Компонент	Назначение
MP	Форвакуумный насос НВР-90Д	Откачка диффузионного насоса и предварительная откачка вакуумной камеры
HP	Диффузионный насос АДМ-400	Откачка вакуумной камеры до низкого давления
V1	Электромагнитный клапан КВМ-25	Байпасный клапан для форвакуумной откачки вакуумной камеры
V3	Электромагнитный клапан КВМ-25	Заполнение форвакуумных магистрали и насоса атмосферным воздухом
V4	Электромагнитный клапан КВМ-25	Напуск атмосферного воздуха в вакуумную камеру для ее разгерметизации
V2	Электромагнитный клапан КВМ-63	Контроль откачки диффузионного насоса
VA1	Электромеханический затвор ЗВЭ-400	Соединение диффузионного насоса с вакуумной камерой
VA2	Электромеханический клапан КВЭ-63	Контроль форвакуумной откачки вакуумной камеры
G0-G3	Вакуумные преобразователи	Измерение давления в вакуумной системе
VL1, VL2	Электромагнитные натекатели газа	Контролируемый газонапуск в вакуумную камеру
B	Сильфоны	Соединение вакуумного оборудования
ORV	Маслоотражающая камера	Предотвращение попадания масла из форвакуумного насоса в выхлопную магистраль
LNT1, LNT2	Азотные ловушки ЛА-100 и ЛА-400	Предотвращение загрязнения форвакуумной магистрали, диффузионного насоса и вакуумной камеры парами масла

Процессы включения вакуумной системы и откачки вакуумной камеры полностью автоматизированы. Вакуумная система готова к откачке рабочей камеры, после того как достигается требуемое давление в диффузионном насосе, индикация которого осуществляется вакуумным преобразователем G3. Процесс откачки камеры начинается с закрытия клапана V2, который соединяет форвакуумный насос с диффузионным. После этого вначале открывается байпасный клапан V1, имеющий проходное отверстие диаметром 10 мм, а через некоторое время основной клапан VA2, обладающий значительно большим проходным отверстием. Начинается откачка вакуумной камеры форвакуумным насосом при которой давление контролируется вакуумным преобразователем G2. После достижения требуемого давления клапаны V1 и VA2 закрываются, а открывается клапан V2 и затвор диффузионного насоса VA1. Происходит откачка вакуумной камеры диффузионным насосом, контролируемая вакуумным

преобразователем G1. После завершения этого процесса вакуумная камера готова для нанесения покрытий.

Система измерения вакуума и напуска газа создана на основе оборудования фирмы MKS Instruments. Четыре канала измерения вакуума реализуется на основе двух датчиков Пирани (G3 и G2) для измерения форвакуумных давлений, высоковакуумного преобразователя I-mag (G1) и датчика рабочего диапазона давлений Baratron (G0). Напуск газа осуществляется двумя регуляторами расхода газа MKS 1179.

Система охлаждения.

Система охлаждения предназначена для предотвращения перегрева элементов вакуумной установки. Основной ее частью является система распределения воды, внешний вид которой представлен на рис. 5.5. В нее входят краны и электромагнитные клапаны для ручного и дистанционного, соответственно, включения охлаждения, реле протока воды и гибкие соединительные трубки. Существует четыре независимых контура охлаждения, состоящих из последовательно соединенных элементов:

- Магнетрон 1 и Ионный источник 1,
- Магнетрон 2 и Ионный источник 2,
- двери и стенки вакуумной камеры,
- азотная ловушка ЛА-400, диффузионный насос, азотная ловушка ЛА-100, форвакуумный насос.

Включение электромагнитных клапанов, а также контроль состояния реле протока воды производится с помощью блоков управления вакуумной системой и источниками питания магнетронов и ионных источников. Задачей реле протока воды является предотвращение включения технологических источников и вакуумного оборудования с отключенным охлаждением.

Магнетронные распылительные системы.

Внешний вид магнетронной распылительной системы, которая используется в вакуумной установке для нанесения а-С пленок, изображен на рис. 5.6,а. В отличие от конструкции, подробно описанной в Главе 2, в данном устройстве основные узлы, отвечающие за вращение катода, охлаждение и уплотнение находятся в корпусе из капролона. Такое техническое решение позволило значительно облегчить головную часть магнетрона, повысить надежность его работы и избавиться от необходимости установки защитного экрана. При создании магнетронной системы магнетрона были учтены все

изменения, описанные в Главе 3 и позволяющие повысить эффективность работы магнетрона с точки зрения расширения области однородного нанесения покрытий, устранения ускоренной эрозии концевых частей катода и повышения концентрации плазмы на больших расстояниях от катода.

Технические характеристики магнетрона представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Основные параметры магнетронной распылительной системы с вращающимся катодом.

Размер катода	Ø 90 мм × 900 мм
Материал катода	Графит
Скорость вращения катода	0-20 об/мин
Расход воды на охлаждение	0.3 м ³ /час
Плотность плазмы на 10 см от катода	до 10 ¹¹ см ⁻³
Однородность плотности плазмы вдоль катода	± 5%
Рабочее давление	0.08-0.4 Па

Ионные источники с анодным слоем.

Ионные источники с анодным слоем используются в установке для предварительной ионно-плазменной очистки поверхности подложек и для нанесения на них а-С:Н пленок. Внешний вид ионного источника представлен на рис. 5.6,б. Он был создан на базе конструкции, описанной в Главе 2, однако, для повышения его надежности и увеличения срока службы, анод источника сделан водоохлаждаемым. Подвод электричества, охлаждающей воды и рабочего газа к ионному источнику осуществляется с помощью проводов и гибких трубок через крепежный фланец. Технические характеристики ионного источника представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Основные параметры ионного источника с анодным слоем.

Габаритные размеры	800×120×80 мм ³
Плотность плазмы	до 10 ¹⁰ см ⁻³
Однородность плотности плазмы по длине источника	±5%
Расход воды на охлаждение	0.3 м ³ /час
Рабочее давление	0.08-0.6 Па

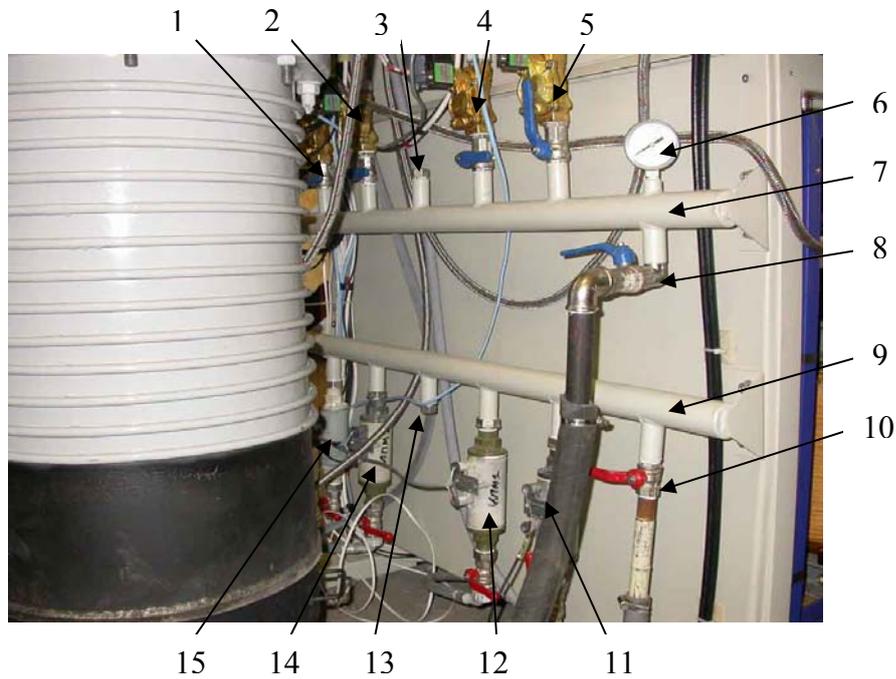


Рис. 5.5. Система распределения воды.

1- входной кран для охлаждения вакуумной камеры, 2- входной кран и электромагнитный клапан для охлаждения Магнетрона 1 и Ионного источника 1, 3- резервный вход воды, 4- входной кран и электромагнитный клапан для охлаждения Магнетрона 2 и Ионного источника 2, 5- входной кран и электромагнитный клапан для охлаждения вакуумной системы, 6- датчик давления воды, 7- входная труба системы распределения воды, 8- входной кран, 9- выходная труба системы распределения воды, 10- выходной кран, 11- выходной кран и реле протока воды вакуумной системы, 12- выходной кран и реле протока воды Магнетрона 1 и Ионного источника 1, 13- резервный выход воды, 14- выходной кран и реле протока воды Магнетрона 2 и Ионного источника 2, 15- реле протока воды вакуумной камеры.

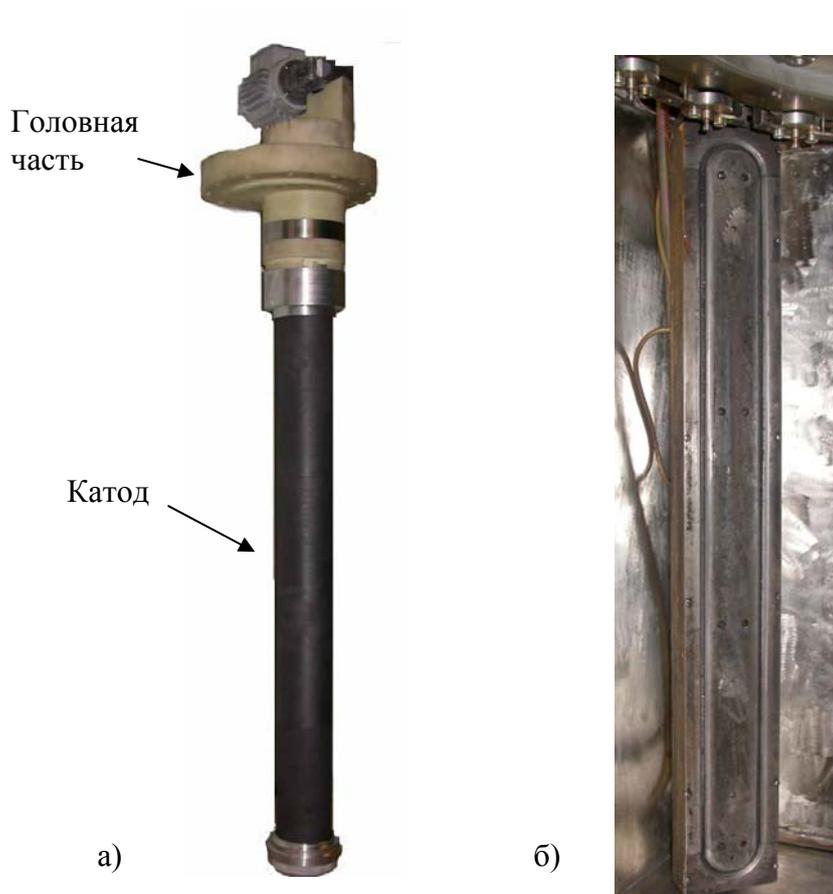


Рис. 5.6. Внешний вид магнетронной распылительной системы с цилиндрическим вращающимся катодом (а) и ионного источника с анодным слоем (б).

Источник питания магнетронной распылительной системы и ионного источника.

Источник питания предназначен для обеспечения электричеством магнетрона либо ионного источника и поэтому может работать в двух режимах. В режиме магнетрона генерируются импульсы напряжения регулируемой частоты отрицательной полярности, а в режиме ионного источника формируется постоянное напряжение положительной полярности. Пульт управления источником питания находится в стойке управления и связан с ним с помощью соединительных кабелей. Технические характеристики источника питания магнетрона и ионного источника приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Основные параметры источника питания магнетрона и ионного источника.

Параметр	Значение	
	Магнетрон	Ионный источник
Режим	Магнетрон	Ионный источник
Входное напряжение	3-хфазная сеть 380/220 В, 50 Гц	
Номинальная мощность	8 кВт	2 кВт
Тип выходного напряжения	Импульсно-периодическое с регулируемой частотой	Постоянное
Диапазон выходного напряжения	300 - 800 В	
Стабилизация	Тока или напряжения	Напряжения
Диапазон частоты следования импульсов	20 – 1000 Гц	
Длительность импульса	300 мкс	
Амплитуда тока	50 А	2 А
Амплитуда тока срабатывания дугогашения	120 А	5 А
Время срабатывания дугозащиты	20 мкс	4 мкс
Устройство индикации	ЖК-дисплей	
Тип охлаждения	Воздушный	
Масса	150 кг	
Габаритные размеры	450мм×930мм×650мм	

Основные составляющие данного источника питания представлены на блок-схеме, изображенной на рис. 5.7. Согласно этой схеме трехфазное напряжение коммутируется на силовой трансформатор, который осуществляет гальваническую развязку и повышение сетевого напряжения до необходимого уровня. Выходное напряжение трансформатора подается на диодный выпрямительный мост, который формирует напряжение постоянного тока отрицательной полярности. Расположенный далее блок преобразователя постоянного напряжения (чоппер и DC-фильтр) осуществляет регулирование и стабилизацию напряжения или тока. Быстродействующий ключ в режиме работы на

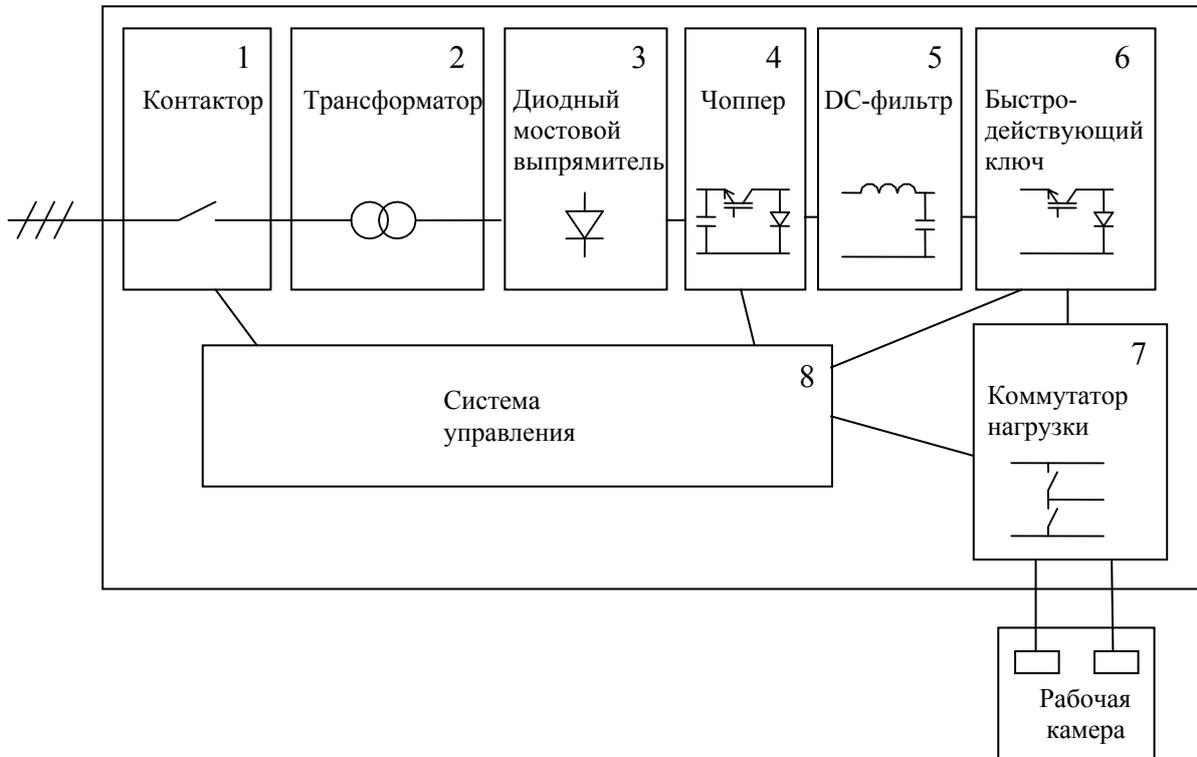


Рис. 5.7. Структурная схема источника питания магнетрона и ионного источника.

магнетрон обеспечивает импульсный режим работы и производит защиту от дуг, в режиме работы на ионный источник производит дугогашение. Переключение схемы между двумя типами нагрузки производится коммутатором нагрузки. Система управления на основе 8-ми разрядного микроконтроллера осуществляет управление, контроль и индикацию режимов работы источника питания.

В качестве устройства дугогашения используется IGBT-модуль с системой управления, которая включает в себя драйвер IGBT-транзистора и контроллер дуги. Реакция устройства на возникновение дуги составляет порядка 5 микросекунд. Контроллер дуги отслеживает напряжение на разряде, и, в случае его спада, выдает сигнал на драйвер IGBT, который закрывает транзистор, разрывая электрическую цепь между источником питания и разрядом. Время выключения подбирается таким, чтобы ток дуги уменьшился до критического значения, при котором дуга обрывается.

В источнике предусмотрен режим тренировки магнетрона, в котором скорость реакции на дугу замедлена до уровня десятков микросекунд. За это время ток в дуге успевает вырасти до большего значения, и энергия, вкладываемая в дугу, увеличивается.

Использование микроконтроллерного управления источником питания дает возможность использовать его в системе автоматизированного управления вакуумной установкой. Источник питания может обрабатывать информацию о наличии или отсутствии вакуума в камере, охлаждения в магнетроне и ионном источнике и ряд других параметров. В инженерном режиме предусмотрено около 50-ти настроек, которые позволяют оператору установить нижние и верхние пределы тока и напряжения нагрузки, пределы и шаг изменения частоты импульсов и их длительность и т.д. Конструкция и основные параметры данных источников питания были описаны в работе [210].

Источник питания смещения подложки.

Данный источник питания используется для подачи напряжения смещения на подложку. Он может работать в одном из двух режимов: высоковольтном и низковольтном. В высоковольтном режиме работы генерируются импульсы напряжения отрицательной полярности регулируемой частоты, в низковольтном режиме – импульсы постоянной частоты (40 кГц). Пульт управления источником питания находится в стойке управления и связан с ним с помощью соединительных кабелей. Технические характеристики источника питания смещения подложки приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Основные параметры источника питания смещения подложки.

Параметр	Значение	
	Высоковольтный	Низковольтный
Режим	Высоковольтный	Низковольтный
Входное напряжение	3-хфазная сеть 380/220 В, 50 Гц	
Номинальная мощность	8 кВт	8 кВт
Тип выходного напряжения	Импульсно-периодическое с регулируемой частотой	Импульсно-периодическое с постоянной частотой
Диапазон выходного напряжения	(1.2 - 7.5) кВ	(100 - 750) В
Стабилизация	Напряжения	Напряжения
Диапазон частоты импульсов	(20 - 1000) Гц	
Длительность импульса	30 мкс	15 мкс
Амплитуда тока	10 А	15 А
Амплитуда тока срабатывания дугогашения	15 А	
Время срабатывания	3 мкс	

дугозащиты		
Устройство индикации	ЖК-дисплей	
Тип охлаждения	Воздушный	
Масса	180 кг	
Габаритные размеры	450мм*930мм*650мм	

Основные компоненты источника питания представлены на блок-схеме, изображенной на рис. 5.8. По своей структуре данный источник похож на источник питания магнетрона и ионного источника за исключением повышающего высоковольтного трансформатора на выходе. Коммутатор нагрузки используется для переключения режимов работы источника (высоковольтного и низковольтного). Назначение других элементов источника питания было описано выше.

Стойка управления.

Стойка управления представляет собой трехэтажный шкаф (рис. 5.9), который применяется для управления вакуумной системой, источниками электропитания и системой газонапуска. Стойка состоит из трех основных функциональных частей: электрораспределительной части, электронной части вакуумной системы и панелей управления. Электрораспределительная часть расположена на первых двух этажах стойки. В нее входят автоматические выключатели, согласующие трансформаторы, клеммные зажимы, предохранители, преобразователи частоты и фильтры подавления помех.

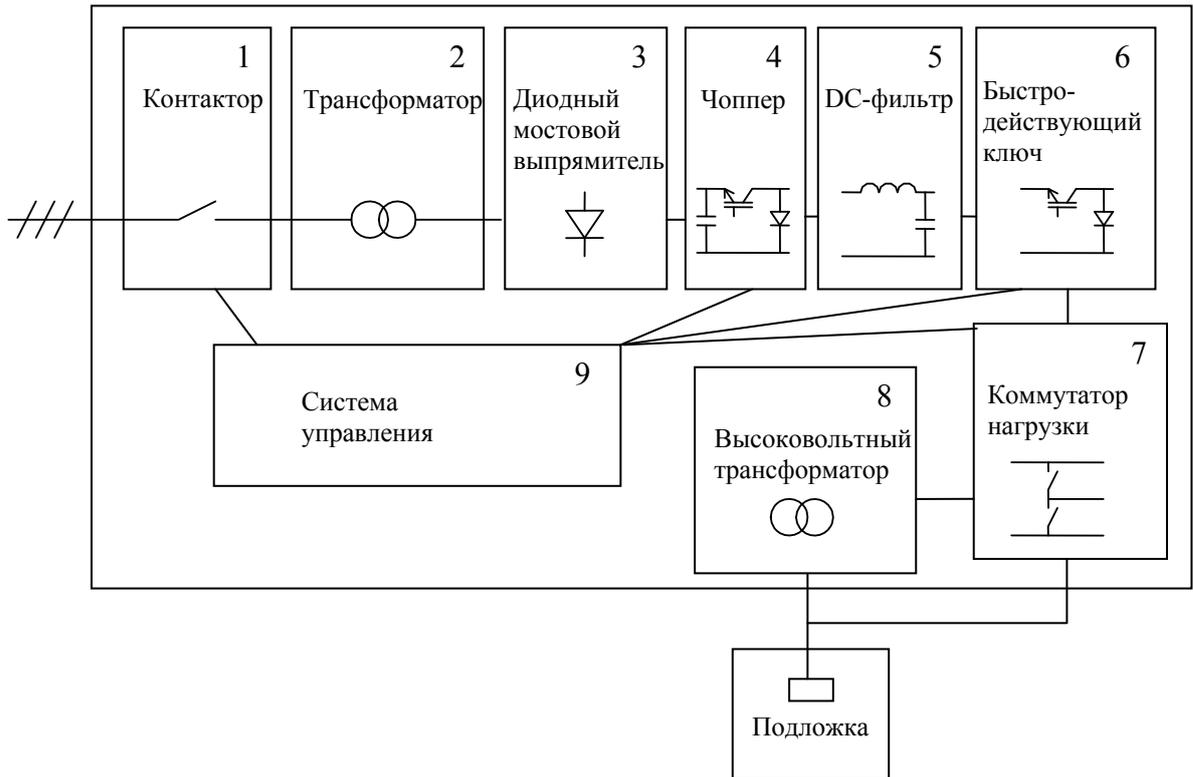


Рис. 5.8. Структурная схема источника питания смещения подложки.



Рис. 5.9. Внешний вид стойки управления.

1- пульт управления источниками питания магнетрона и ионного источника, 2- пульт управления источником питания смещения подложки, 3,4- универсальные блоки для измерения давления и напуска газа в рабочую камеру, 5- панель управления системой автоматической и ручной откачки вакуумной камеры, 6- аварийная кнопка.

Электронная часть вакуумной системы выполняет следующие функции:

- управление откачкой вакуумной камеры установки в ручном и автоматическом режимах;
- контроль функционирования вакуумного оборудования;
- измерение давления в вакуумной магистрали и камере преобразователями G3, G1, G2;
- управление подачей воды в систему охлаждения насосов и контроль протока воды;
- формирование сигнала блокировки на включение источников питания установки при высоком давлении в камере.
- управление клапанами напуска газа VL1, VL2.

Панели управления всех источников питания выглядят одинаково и состоят из жидкокристаллических экранов, кнопок управления и энкодеров вращения для задания численных уставок. Пульты управления имеют два режима работы: инженерный режим и режим оператора. В инженерном режиме устанавливаются блокировки (по воде, вращению катода магнетрона, вакууму и т.д.), начальные значения параметров, уставки. В режиме оператора осуществляются операции, перечисленные в таблице 5.5.

Таблица 5.5. Действия, выполняемые с помощью кнопок на пульте управления источниками питания в режиме оператора.

Кнопка	Назначение	
	Источник питания магнетрона и ионного источника	Источник питания смещения подложки
“SET”	Вход и выход из инженерного режима	
“SEL”	Запоминание измененного значения и переход на следующее меню инженерного режима	
“TRAINING”	Переключение режима тренировки мишени/работа	
“F/P”	Переключение индикации (частота/ мощность)	
“M/I”	Переключение режима (магнетрон/ ионный источник)	
“I/U”	Переключение режима стабилизации (ток/напряжение)	
“WATER”	Включение /выключение воды	
“ON/OFF”	Включение/выключение источника	
“F”	Уменьшение/увеличение частоты	
“U/I”	Уменьшение/увеличение стабилизируемого параметра	
“LV/HV”		Переключение режима LV/HV
“ROTATING”		Включение/выключение вращения стола

На передней панели стойки управления расположена аварийная кнопка, предназначенная для мгновенного выключения силового питания источников питания (рис. 5.9). Внутри стойки имеется кнопка сброса состояния “Авария”.

Выводы к Главе 5.

1. Создана вакуумная напылительная установка периодического действия для нанесения углеродных и углеводородных покрытий на такие подложки как режущий инструмент или пресс-формы для штамповки. Она позволяет обрабатывать пресс-формы большой площади (около 1 м^2) или множество мелких инструментов одновременно. Основными частями установки являются: 1) рабочая камера объемом 1 м^3 и вакуумная система на базе паромасляного диффузионного насоса с предельным остаточным давлением $\sim 10^{-3}$ Па; 2) две протяженных (около 1 м) цилиндрических несбалансированных магнетронных распылительных системы; 3) два протяженных (около 1 м) ионных источника с анодным слоем; 4) устройство для вращения обрабатываемых деталей; 5) источники питания для магнетронных распылительных систем, ионных источников и подачи напряжения смещения на подложку; 6) общая система управления установкой.

2. Технологические источники, с помощью которых осуществляется нанесение покрытий, оптимизированы таким образом, чтобы при высокой плотности ($\sim 10^{10}$ - 10^{11} см^{-3}) и однородности ($\pm 5 \%$) плазмы обеспечить осаждение твердых (до 26 ГПа) а-С и а-С:Н пленок со скоростью роста выше 300 нм/ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, полученные в диссертационной работе:

1. Экспериментально показана возможность увеличения области нанесения покрытий с однородностью толщины $\pm 1\%$ и полного устранения ускоренной эрозии концевых частей вращающегося катода цилиндрической магнетронной распылительной системы за счет увеличения на 5-15% магнитного поля на концах распыляемого катода и оптимизации формы магнитного поля над поворотной частью магнитной системы. Показано, что в цилиндрических магнетронах наиболее эффективным способом создания несбалансированной конфигурации магнитного поля является использование дополнительных разбалансирующих магнитов, расположенных снаружи распыляемого катода. Данная конструкция позволяет получить плотность ионного тока до 2.5 mA/cm^2 и концентрацию электронов до $1.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, что в 3-6 раз больше чем в обычном сбалансированном магнетроне. Продемонстрирована возможность увеличения в 2 раза времени стабильной работы магнетрона при реактивном нанесении покрытий за счет использования графитовых анодов взамен широко использующихся металлических анодов.

2. Исследована возможность нанесения износостойких аморфных a-C:H пленок с помощью протяженного ионного источника с анодным слоем на диэлектрические подложки большой площади. Для подложек из стекла и углепластика были определены наиболее подходящие условия для предварительной очистки ($P_{Ar} = 0.03 \text{ Па}$, $U=1000 \text{ В}$, $I=30 \text{ mA}$) и нанесения покрытий ($P_{CH_4} = 0.08 \text{ Па}$, $U=900 \text{ В}$, $I=500 \text{ mA}$). Показано, что полученные пленки обладают значительно лучшими трибологическими свойствами (твердостью $\sim 11 \text{ ГПа}$, низкой шероховатостью $\sim 0.13 \text{ нм}$, коэффициентом трения (0.05) и скоростью износа ($0.001 \text{ мкм}^3 \text{ м}^{-1} \text{ Н}^{-1}$)), чем диэлектрические подложки, на которые они наносились.

3. Впервые экспериментально показана возможность нанесения a-C пленок методом импульсного несбалансированного магнетронного распыления. Проведено сравнение пленок, полученных данным методом с пленками, осаждаемыми магнетронными распылительными системами со сбалансированной конструкцией магнитной системы. При сбалансированном импульсном магнетронном распылении наиболее твердые (13 ГПа) пленки были нанесены при подаче на подложку импульсного высоковольтного напряжения смещения амплитудой -3.4 кВ и длительностью 40 мкс, синхронизованного с импульсами магнетронного разряда. Полученные пленки отличаются высокой адгезией, обладают нанокристаллической структурой и содержат 21-23% sp^3 -связанного углерода.

Показано, что использование несбалансированного импульсного магнетронного распыления позволяет в 2 раза увеличить твердость покрытий (до 26 ГПа). При этом наибольший эффект приносит применение низковольтного напряжения смещения подложки амплитудой -400 В, длительностью 10 мкс и частотой 20 кГц.

4. Экспериментально показана возможность управления механизмом роста ультратонких пленок серебра. Показано, что использование импульсного магнетронного распыления позволяет значительно улучшить свойства этих пленок. Пленки, наносимые на импульсном токе, имеют лучшую текстуру, бóльшие коэффициент отражения в ИК-диапазоне длин волн и плотность, меньшее удельное сопротивление и шероховатость поверхности, чем пленки, получаемые в DC режиме. Импульсным магнетронным распылением получены сплошные пленки серебра толщиной 4 нм со среднеквадратичной шероховатостью поверхности 0.52 нм. Исследование деградация пленок серебра толщиной до 10 нм под действием влаги показало, что со временем на их поверхности образуются пятна, состоящие из кольцеобразных структур с различной шероховатостью и толщиной. Обнаружено, что в области пятен происходит соби́рание серебра в агломераты, высотой до 50-60 нм. Экспериментально показано, что предварительная имплантация поверхности подложки ионами титана позволяет значительно снизить деградацию ультратонких пленок серебра на открытом воздухе, что позволит существенно увеличить срок службы и надежность этих пленок.

5. Создана вакуумная напылительная установка периодического действия для нанесения углеродных и углеводородных покрытий на подложки большой площади (около 1 м²) или множество мелких изделий одновременно. Оснащение ее автоматизированной системой откачки, оригинальной оснасткой вакуумной камеры, усовершенствованными конструкциями протяженных цилиндрических несбалансированных магнетронных распылительных систем и ионных источников с анодным слоем, современными источниками питания к ним делает установку конкурентноспособной на рынке промышленного нанесения покрытий.

Автор выражает благодарность Н.С. Сочугову, под руководством которого была выполнена данная работа.

Автор признателен К.В. Оскомову за помощь в проведении анализа образцов покрытий и плодотворные обсуждения результатов исследований.

Автор благодарит А.Н. Захарова, Н.Ф. Ковшарова, В.Г. Подковырова, С.В. Работкина, И.Р. Арсланова за участие в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Diamond-like carbon films grown by large-scale DC plasma CVD reactor: system, design, film characteristics and applications / M. Ham, K.A. Lou // *J. Vac. Sci. Technol. A*, V.8, № 3, 1990, p. 2143-2149.
2. Fast deposition of amorphous hydrogenated carbon by an expanding cascaded arc plasma / A.J.M. Buuron, M.C.M. van de Sanden, W.J. van Ooij, D.C. Schram // *Proceedings of CIP-93, Antibes, France, 1993*, p. 89-93.
3. Mechanical properties of a-C:H films prepared by plasma decomposition of C₂H₂ / X. Jiang, K. Reichelt, B. Stritzker // *J. Appl. Phys.*, V.68, №3, 1990, p. 1018-1022.
4. High rate deposition of ta-C:H using an electron cyclotron wave resonance plasma source / N.A. Morrison, S.E. Rodil, A.C. Ferrari, J. Robertson, W.I. Milne // *Thin Solid Films*, V.337, 1999, p. 71-73.
5. Amorphous diamond film by enhanced arc deposition / B.F. Coll, M. Chhowalla // *Surf. Coat. Technol.*, V.79, 1996, p. 76-86.
6. Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from graphite and polycarbonate targets / A.A. Voevodin, S.J.P. Laube, S.D. Walck, J.S. Solomon, M.S. Donley, J.S. Zabinsky // *J. Appl. Phys.*, V.78 (3), 1995, p. 4123-4130.
7. Diamond film by ion-assisted deposition at room temperature / M. Kitabatake, K. Wasa // *J. Vac. Sci. Technol. A*, V.6, №3, 1988, p. 1793-1797.
8. Магнетронные распылительные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин // М.: Радио и связь, 1982, 70 с.
9. Металлические и керамические покрытия / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки // М.: Мир, 2000, 516 с.
10. Magnetron sputtering on large scale substrates: an overview on state of the art / R. Kukla // *Surface and Coatings Technology*, V.93, 1997, p. 1-6.
11. Sputtering process and apparatus / J.S. Chapin // *United States Patent № 4,166,018*, 1979.
12. Плазменные ускорители / Под ред. А.Л. Арцимовича // М: Машиностроение, 1972, 312 с.
13. Diamond-like amorphous carbon coatings for large areas of glass / V.S. Veerasamy, H.A. Luten, R.H. Petrmichl, S.V Thomsen // *Thin Solid Films*, V.442, 2003, p. 1-10.

14. New DLC coating method using magnetron plasma in an unbalanced magnetic field / S. Fujimaki, H. Kashiwase, Y. Kokaku // *Vacuum*, V.59, 2000, p.657-664.
15. The base layer effect on the d.c. conductivity and structure of direct current magnetron sputtered thin films of silver / M. Arbab // *Thin Solid Films*, V.381, 2001, p. 15-21.
16. Технологическая установка «ВНУК» для нанесения теплоотражающих покрытий на архитектурные стекла / Н.С. Сочугов, С.П. Бугаев, Н.Ф. Ковшаров, О.Б. Ладыженский // *Proceedings of the 6th international conference on modification of materials with particle beams and plasma flows*, Tomsk, Russia, 2002, p. 43-46.
17. Hollahan J.R., Rosler R.S. “Thin film processes”, Vossen J.L., Kern V. (Eds.), Acad. Press, NY, 1978.
18. Yasuda H. “Thin Film Processes”, Vossen J.L., Kern W. (Eds.), Acad. Press, NY, 1978.
19. Techniques and Application of Plasma Chemistry, Hollahan J.R., Bell A.T. (Eds.), Wiley, NY, 1974.
20. Bonifield T.G. “Films and Coatings for Technology”, Jacobson B.E., Bunshah R.F. (Eds.), 1982.
21. Archer N.J. in “Ceramic Surfaces and Surface Treatments”, Morell R., Nicolas M.G. (Eds.), *Brit. Ceram. Proc.*, 1984, No. 34, p. 187-194.
22. Generation of pulsed direct-current plasma above 100 torr for large area diamond deposition / W.-S. Lee, K.-W. Chae, K.Y. Eun, Y.-J. Baik // *Diamond and Related Materials*, 2001, V.10, p. 2220-2224.
23. CVD-processes by hollow cathode glow discharge / A. Hellmich, T. Jung, A. Kielhorn, M Ribland // *Surf. Coat. Technol.*, 1998, V.98, p. 1541-1546.
24. Low pressure r.f. plasma jet—a new tool for surface processing / L. Bårdoš, S. Berg // *Surf. Coat. Technol.*, V.54/55, 1992, p.91-95.
25. Thin film processing by radio frequency hollow cathodes / L. Bårdoš, H. Barànková, S. Berg // *Surf. Coat. Technol.*, 1997, V.97, p. 723-728.
26. Ion-induced secondary electron emission in SiH₄ glow discharge, and temperature dependence of hydrogenated amorphous silicon deposition rate // C. Böhm, J. Perrin and P.Roca // *J. Appl. Phys.*, V.73, 1993, p. 2578-2580.
27. J. Perrin, P.Roca, B. Allain and J. M. Friedt // *Jpn. J. Appl. Phys.*, V.27, 1998, p. 2041.
28. Effects of discharge parameters on deposition rate of hydrogenated amorphous silicon for solar cells from pure SiH₄ plasma / S. Ishihara, M. Kitagava, T. Hirao, K. Wasa, T. Arita and K. Mori // *J. Appl. Phys.*, V.62, 1987, p. 485-491.

29. Fabrication of a-Si:H electrophotographic photoreceptors by magnetron plasma CVD method / M. Wakaki, K. Tamahashi and M. Hanazoni // *J. Non-Cryst. Solids*, V.115, 1989, p. 207-209.
30. High rate PECVD of a-Si alloys on large areas / S. Röhlecke, R. Tews, A. Kottwitz, K. Schade // *Surf. Coat. Technol.*, V.74/75, 1995, p.259-263.
31. Linearly extended plasma source for large-scale applications / M. Kaiser, K.-M. Baumgartner, A. Schulz, M. Walker, E. Rauchle // *Surf. Coat. Technol.*, V.116-119, 1999. p. 552-557.
32. Handbook of thin-film deposition process and techniques / Edited by K.K. Schuegraf // Noyes Publications, 1988, p. 413.
33. Method for deposition of diamond-like carbon and silicon-doped diamond-like carbon coatings from a hall-current ion source / L.J. Mahoney, D.W. Brown, R.H. Petrmichl // United States Patent № 6,086,962, 2000.
34. W. Heitmann // *Appl. Opt.*, V.10, 1971, p. 2414.
35. J. Ebert // *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, V.325, 1982, p. 29.
36. A review of ion beam assisted deposition of optical thin films / S. Mohan, M. Ghanashyam Krishna // *Vacuum*, V.46, № 7, 1995, p. 645-659.
37. The rf-ion source «PRIS» with a metal ionizer chamber and a plasma embedded rf-coupling coil / Freisinger, et al. // *Rev. Sci. Instrum.* V.63, 1992, p.2441-2443.
38. Physical Principles of Cosmic Electro-jet Engines / A. I. Morosov // V. 1, Atomizdat, Moscow, 1978, pp. 13-15.
39. End-Hall ion source / Kaufman, et al. // United States Patent № 4,862,032, 1989.
40. Microwave plasma etching / K. Suzuki, K. Ninomiya and S. Nishimatsu // *Vacuum*, V.34, 1984, p. 953.
41. Microwave ion source for ion implantation / N. Sakudo // *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res.*, B21, 1987, p. 168-177.
42. A new large-scale plasma source with plasma cathode / K. Yamauchi, K. Hirokawa, H. Suzuki and T. Satake // *Vacuum*, V.47, № 6-8, 1996, p. 1009-1012.
43. Stationary plasma thruster, development steps and future perspectives / A.I. Morozov // *Proc. 23rd Int. Electric Propulsion Conf.*, Seattle, WA, 1993, p. 945-949.
44. Electric propulsion thrusters and plasmadynamics / A.I. Morozov // *Proc. 24th Int. Electric Propulsion Conf.*, Moscow, 1995, p. 41-53.
45. Momentum transfer through magnetic fields / G.S. Janes, J. Dotson and T. Wilson // *Pros. 3rd Symp. on Advanced Propulsion Concepts*, New York, 1962, 153-176.

46. Acceleration of plasma by a closed Hall current / A.V. Zharinov, Yu.S. Popov // *Sov. Phys.-Tech. Phys.*, V.12, 1967, p. 208-211.
47. Physics of closed drift thrusters / V.V. Zhurin, H.R. Kaufman and R.S. Robinson // *Plasma Sources Sci. Technol.*, V.8, 1999, p. 1-20.
48. Development of a stationary plasma thruster and its testing on the earth artificial satellite 'meteor' / L.A. Artsimovich, I.P. Andronov, Iu.V. Esipchuk, A.I. Morozov, R.K. Snarsky and K.N. Kozubsky // *Kosmicheskie Issledovania*, 1974, V.12, p. 451-468.
49. Stationary plasma thrusters / N.V. Belan, V.P. Kim, A.I. Oransky and V.B. Tikhonov // *Kharkov*, 1989, p.142.
50. Accelerator with extended anode layer / E.A. Ljapin and A.V.Semenkin // 7th All-Union Conf. on Plasma Accelerators and Ion Injectors, Kharkov, 1989, p. 210-211.
51. Installation, operation and use of Spindrift 270EC and 'S' series linear anode layer ion sources / Plasma Surface Engineering Corporation // Web address: www.msi-pse.com.
52. Источник ионов с замкнутым дрейфом электронов / М.А. Парфенюк, Ю.П. Маишев и Ю.П. Тереньтьев // Патент РФ № 2030807, 1995.
53. Industrial ion sources and their application for DLC coating / A. Shabalin, M. Amann, M. Kishinevsky, K. Nauman and C. Quinn // SVC - 42nd Annual Technical Conference Proceedings, Chicago, Illinois, 1999.
54. D.G. Teer "Evaporation and Sputter Techniques" in "Coatings for High Temperature Applications" / E. Lang (Ed.) // *Applied Sci. Publ.*, NY, 1983, p. 79.
55. Evaporation / R.F. Bunshah // *CEI Course on Deposition Technol. and Their Applications*, 1981.
56. Review of Technical Development and Production Experience in Gas Turbine Overlay Coatings / R.J. Hill, D.H. Boone // *Proc. 7th ICVM Conf.*, Tokyo, 1982, p. 338.
57. Process for the manufacture of thin films / M. Auwarter // *United States Patent № 2,920,002*, 1960.
58. Method of producing titanium dioxide coatings / D.S. Brismaid et al. // *United States Patent № 2,784,115*, 1957.
59. Plasma assisted physical vapor deposition processes: A review / R.F. Bunshah, C.V. Deshpandey // *J. Vac. Sci. and Technol.*, A3 (3), 1985, p. 553-560.
60. State of the art in large area vacuum coatings on glass / K. Suzuki // *Thin Solid Films*, V.351, 1999, p. 8-14.
61. Cathode-spot arc coatings: Physics, deposition and heating rates, and some examples / R. L. Boxman and S. Goldsmith // *Surf. Coat. Technol.*, V.33, 1987, p.153-167.

62. Hard coatings of TiN, (TiHf)N and (TiNb)N deposited by random and steered arc evaporation / S. Boelens and H. Veltrop // Surf. Coat. Technol., V.33, 1987, p.63-71.
63. Characteristics of titanium arc evaporation processes / P.J. Martin, D.R. McKenzie, R.P. Netterfield, P. Swift, S.W. Filipczuk, K.H. Müller, C.G. Pacey, B. James // Thin Solid Films, V.153, 1987, p. 91-102.
64. Arc discharge synthesis of uniform thickness diamond coatings on large areas / V.A. Belous, V.V. Vasil'ev, D.Yu. Zaleskij, N.V. Samokhvalov, V.E. Strel'nitskij // Diamond and Related Materials, V.7, 1998, p. 143-146.
65. Pulsed laser deposition of thin films: hard materials and solar cells / G.G. Gomlak // Dissertation Abstracts International, V. 64, № 03, 2004.
66. Reactive pulsed laser deposition of silica and doped silica thin films / A.C. Ford, T. Tepper, C.A. Ross // Thin Solid Films V.437, 2003, p. 211–216.
67. Технология и оборудование вакуумного напыления / М.М. Никитин // М: Металлургия, 1992.
68. D.M. Mattox “Deposition Technologies for Films and Coatings”, R.F. Bunshah (Ed.), Noyes, 1982, Chapter 6.
69. Vacuum Technology, Thin Film Sputtering / R.V. Stuart // Acad. Press, 1983.
70. D.G. Teer “Evaporation and Sputter Techniques”, in “Coatings for High Temperature Applications”, E. Lang (Ed), Applied Sci. Publ., NY, 1983, p.79.
71. J.A. Thornton “Deposition Technologies for Films and Coatings”, R.F. Bunshah (Ed.), Publ. Noyes, Park Ridge, NJ, 1982.
72. Ion beam sputter deposition of SmCo permanent magnetic thin films for microsystems applications / R. Balu, A.R. Raju and S. Mohan // Proceedings of ISSS 2005 International Conference on Smart Materials Structures and Systems, Bangalore, India, 2005.
73. Технология и оборудование вакуумного напыления / М.М. Никитин // М.: Металлургия, 1992.
74. Meeting the demands of modern large area glass coatings: latest developments of horizontal and vertical coaters and applications / M. Geisler, Ch. Braatz, J. Brch, A. Kastner, M. Kress, M. Ruske, T. Willms, A. Zmelty // Thin Solid Films, V.442, 2003, p. 15-20.
75. Magnetron sputtering cathode / R.P. Welty // United States Patent № 4,892,633, 1990.
76. Planar magnetron sputtering apparatus / W.P. Kastanis, et al. // United States Patent № 6,432,285, 2002.
77. High target utilization magnet array and associated methods / R.L. Newcomb, et al.

// United States Patent № 6,372,098, 2002.

78. Sputtering cathode / M.A. Bernick // United States Patent № 5,736,019, 1998.

79. Planar magnetron sputtering magnet assembly / B.W. Manley // United States Patent № 5,262,028, 1993.

80. Planar magnetron sputtering apparatus and its magnetic source / M. Suzuki, et al. // United States Patent № 4,872,964, 1989.

81. Sputtering apparatus with a rotating magnet array having a geometry for specified target erosion profile / R.L. Anderson, et al. // United States Patent № 4,995,958, 1991.

82. Sputtering apparatus with a magnet array having a geometry for a specified target erosion profile / D.J. Harra // United States Patent № 5,314,597, 1994.

83. Sputtering apparatus / Kokai // Japanese Patent № 62-211,375, 1987.

84. Sputter deposition system / K.S. Kim, et al. // United States Patent № 5,833,815, 1998.

85. Advances in magnetron sputter sources / W. De Bosscher, H. Lievens // Thin Solid Films, V.351, 1999, p.15-20.

86. Rectangular magnetron with full target erosion / J. Musil // J. Vac. Sci. Technol., A 17(2), 1999.

87. Magnetron cathode sputtering apparatus / H.E. McKelvey // US Patent 4,356,073, 1982.

88. Magnetron cathode for a rotating target / K. Hartig, A. Dietrich, J. Szczyrbowski // United States Patent № 5,364,518, 1994.

89. Magnetron with parallel race track and modified end portions thereof / W. De Bosscher, H. Lievens // United States Patent № 6,375,814, 2002.

90. Apparatus and method for sputtering / S.V. Morgan, J. Vanderstraeten, E. Vanderstraeten, G. Gobin // United States Patent № 6,264,803, 2001.

91. A cross-corner effect in a rectangular sputtering magnetron / Qi Hua Fan, Li Qin Zhou and J J Gracio // J. Phys. D: Appl. Phys., V.36, 2003, p. 244–251.

92. An anomalous erosion of a rectangular magnetron system / E. Shidoji, M. Nemoto and T. Nomura // J. Vac. Sci. Technol., A 18(6), 2000, p. 2858-2863.

93. Apparatus for obtaining transverse uniformity during thin film deposition on extended substrate / S.F. Meyer // United States Patent № 4,849,087, 1989.

94. Uniformity improvement in dc magnetron sputtering deposition on a large area substrate / T. Seino, Y. Kawakubo, K. Nakajimab and M. Kamei // Vacuum, V. 51(4), 1998, p. 791-793.

95. Non-planar magnet tracking during magnetron sputtering / H.I. Halsey, R.E. Demaray, R. Black, A. Hosokawa, A. De Salvo, V.L. Hall // United States Patent № 5,855,744, 1999.
96. Anode effects in magnetron sputtering / A. Belkind, F. Jansen // Surface and Coatings Technology, V.99, 1998, p. 52-59.
97. Магнетронное устройство распыления для осаждения тонкой пленки на подложку и способ осаждения / П.А. Сик, Р.Д. Хилл, Д.Л. Воссен, С.К. Шульц // Патент РФ № 94022474, 1996.
98. Магнетронная распылительная система / П.С. Ананьин, В.П. Кривобоков, В.Н. Легостаев // Патент РФ № 2107971, 1998.
99. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications / P.J. Kelly, R.D. Arnell // Vacuum, V.56, 2000, p. 159-172.
100. Unbalanced magnetrons as sources of high ion fluxes / B. Window, N. Savvides // J. Vac. Sci. Technol., A 4(3), 1986, p. 453.
101. Ion-assisting magnetron sources: Principles and uses / B. Window and G.L. Harding // J. Vac. Sci. Technol., A 8(3), 1990, p. 1277-1282.
102. Optimized magnetic field shape for low pressure magnetron sputtering / S. Kadlec and J. Musil // J. Vac. Sci. Technol., A 13(2), 1995, p. 389-393.
103. Unbalanced planar magnetron with continuous control of operating mode from type I to type II / J. Kourtev, S. Groudeva-Zotova, I. Garnev and V. Orlinov // Vacuum, V.47(11), 1996, p. 1395-1397.
104. A comparison of internal plasma parameters in a conventional planar magnetron and a magnetron with additional plasma confinement / P. Spatenka, I. Leipner, J. Visek and J. Musil // Plasma Sources Sci. Technol., V.6, 1997, p. 46-52.
105. Anode structures for magnetron sputtering apparatus / E.R. Dickey, E.G. Bjornard, J.J. Hoffmann // United States Patent № 5,106,474, 1992.
106. A Quasi-direct-current sputtering technique for the deposition of dielectrics at enhanced rates / G. Este, W.D. Westwood // J. Vac. Sci. Technol., A6(3), 1988, p. 1845.
107. Continuous deposition of insulating material using multiple anodes alternated between positive and negative voltages / Schatz; Douglas S. (Fort Collins, CO); Scholl; Richard A. (Fort Collins, CO) // 5,897,753, 1999.
108. Effect of source gas and deposition method on friction and wear performance of diamondlike carbon films / A. Edemir, G.R. Fenske, J. Terry, P. Willburg // Surf. Coat. Technol., V.94-95, p. 525-530.

109. Diamond-like carbon films grown by very high frequency (100 MHz) plasma enhanced chemical vapor deposition technique / S. Kumar, P.N. Dixit, D. Sarangi, R. Bhattacharyya // *Appl. Phys. Lett.*, V.69, 1996, p. 49-51.
110. Commercial applications of ion beam deposited diamond-like carbon (DLC) coatings / F.M. Kimock, B.J. Knapp // *Surf. Coat. Technol.*, V.56, p. 273-279.
111. Species characterization for a DC biased hot filament growth of diamond using spatial resolved optical emission spectroscopy / J. Cui, Y. Ma, R. Fang // *Appl. Phys. Lett.*, V.69, № 21, 1996, p. 3170-3172.
112. Diamond film synthesis in low-pressure premixed methane-oxygen flames / J.S. Kim, M.A. Capelli // *Appl. Phys. Lett.*, V.67, № 8, 1995, p. 1081-1083.
113. Роль термодинамических и кинетических факторов при росте алмаза из газовой фазы / В.П. Варнин // *Техника средств связи*, вып. 4, 1991, с. 70-97.
114. Свойства металлических пленок и наноструктур, полученных методом ионно-лучевого распыления / Н.Н. Новицкий // *Дисс. к.ф.-м.н.*, Минск, ИФТТП НАНБ, 2003.
115. Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния и ее применение к изучению биологических молекул» / И.Р. Набиев, Р.Г. Ефремов // *ВИНИТИ.- М.*, 1989, 132 с.
116. C. Dellacorte, H.E. Sliney, D.L. Deadmore / *Tribol. Trans.*, V.31(3), 1998, p. 329.
117. Y. Zeng, T.L. Zou, A. Amali, B.M. Ullrich, F. Deng, S.S. Lau / *J. Appl. Phys.*, V.83(2), 1998.
118. The base layer effect on the d.c. conductivity and structure of direct current magnetron sputtered thin films of silver / M. Arbab // *Thin Solid Films*, V.381, 2001, p. 15-21.
119. Ионно-плазменные методы нанесения твердых аморфных углеродных покрытий на подложки большой площади / К.В. Оскомов // *Дисс. к.ф.-м.н.*, Томск, ИСЭ СО РАН, 2001.
120. CVD-processes by hollow cathode glow discharge / A. Hellmich, T. Jung, A. Kielhorn, M Ribland // *Surf. Coat. Technol.*, 1998, V.98, p. 1541-1546.
121. Friction properties of diamond-like carbon layers / K. Enke, H. Dimigen, H. Hubsch // *Appl. Phys. Lett.*, V.36 (4), 1980, p. 291-292.
122. Experimental design and modelling in the investigation of process parameter effects on the tribological and mechanical properties of r.f.-plasma-deposited a-C:H films / H. Ronkainen, J. Koskinen, S. Varjus, K. Holmberg // *Surf. Coat. Technol.*, V.122, 1999, p. 150-160.

123. The deposition and study of hard carbon films / J.W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, B. Dischler // *J. Appl. Phys.*, V.65 (19), 1989, p. 3914–3918.
124. The properties of a-C:H films deposited by plasma decomposition of C₂H₂ / J.W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, B. Dischler // *J. Appl. Phys.* V.67 (1), 1990, p. 487–494.
125. Effect of the substrate temperature on the deposition of hydrogenated amorphous carbon by PACVD at 35 kHz / R. Gagoa, O. Sanchez-Garrido, A. Climent-Font, J.M. Albella, E. Roman, J. Raisanen, E. Rauhala // *Thin Solid Films*, V.338, 1999, p.88-92.
126. Growth and erosion of hydrocarbon films investigated by in situ Ellipsometry / A. von Keudell and W. Jacob // *J. Appl. Phys.* V.79 (2), 1996, p. 1092-1098.
127. Deposition of diamond-like carbon films by a hollow cathode multi-jet rf plasma system / G. Fedosenko, J. Engemann, D. Korzec // *Surf. Coat. Technol.*, V.133-134, 2000, p. 535-539.
128. CVD-processes by hollow cathode glow discharge / A. Hellmich, T. Jung, A. Kielhorn, M. Ribland // *Surf. Coat. Technol.*, V.98, 1998, p. 1541-1546.
129. High rate deposition of diamond-like carbon films by magnetically enhanced plasma CVD / Z. Sun, X. Shi, E. Liu // *Thin Solid Films*, V.355-356, 1999, p.146-150.
130. Deposition of ta-C:H films by r.f. plasma discharges / J. Schwan, S. Ulrich, K. Jung, H. Ehrhardt, R. Samlenski, R. Brenn // *Diamond Rel. Mater.* V.4, 1995, p. 304-308.
131. Recent advances in plasma source ion implantation at Los Alamos National Laboratory / C.P. Munson, R.J. Faehl, I. Henins et.al. // *Surf. Coat. Technol.*, V.84, 1996, p. 528-536.
132. Formation of amorphous carbon thin films by plasma source ion implantation / K. Baba, R. Hatada // *Surf. Coat. Technol.*, V.103–104, 1998, p. 235–239.
133. Deposition of tetrahedral hydrogenated amorphous carbon using a novel electron cyclotron wave resonance reactor // M. Weiler, K. Lang, E. Li, J. Robertson // *Appl. Phys. Lett.*, V.72, № 11, 1998, p. 1314-1316.
134. Large area and three-dimensional deposition of diamond-like carbon films for industrial applications / D. Roth, B. Rau, S. Roth, J. Mai, K.-H. Dittrich // *Surf. Coat. Technol.*, V.74–75, 1995, p. 637–641.
135. Plasma beam deposited amorphous hydrogenated carbon: Improved film quality at higher growth rate / J. W. A. M. Gielen, M. C. M. van de Sanden and D. C. Schram // *Appl. Phys. Lett.*, V.69, №2, 1996, p. 152-154.
136. Генерация объемной плазмы дуговым разрядом с накаливаемым катодом / Д.П. Борисов, Н.Н. Коваль, П.М. Щанин // *Известия ВУЗов. Физика*, т.37, №3, 1994, с. 115-120.

137. The evolution of ion-beam diamond-like-carbon technology into data storage: space propulsion, sunglasses, sliders, and now disks / F.M. Kimock, D.W. Brown, S.J. Finke, E.G. Thear // Diamonex, Inc., Allentown, PA, USA, Web address: www.diamonex.com.
138. Process for deposition of diamondlike, electrically conductive and electron-emissive carbon-based films / D.A. Baldwin, S.L. Michel // United States Patent № 5,616,179, 1997.
139. Deposition of a-C:H films in a Hall accelerator plasma / D.V. Fedoseev, B.A. Rychkov, R.K. Chuzhko, E.N. Lubnin, A.V. Klepikov, T.K. Titova, V.V. Fedorov // *Diamond Rel. Mater.* V.4, 1995, p. 314-317.
140. Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy / P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, J. Koskinen // *Phys. Rev. B*, V.48, 1993, p.4777-4782.
141. Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon / S. Aisenberg, R. Chabot // *J. Appl. Phys.*, V.42, №7, 1971, p. 2953-2958.
142. Chemically bonded diamondlike films from ion-beam deposition / S.R. Kasi, H. Kang, J.W. Rabalais // *J. Vac. Sci. Technol. A*, V.6, №3, 1988, p. 1788-1792.
143. Sputter deposition of dense diamond-like carbon films at low temperature / J.J. Cuomo, J.P. Doyle, J. Bruley and J.C. Liu // *Appl. Phys. Lett.*, V.58 (5), 1991, p. 466-468.
144. Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review / A.A. Voevodin, M.S. Donley // *Surf. Coat. Technol.*, V.82, 1996, p. 199–213.
145. Pulsed laser deposition of carbon films: dependence of film properties on laser wavelength / P.T. Murray, D.T. Peeler // *J. Electr. Mater.*, V.23, №9, 1994, p. 855-860.
146. Vapor deposition processes for amorphous carbon films with sp³ fractions approaching diamond / J.J. Cuomo, D.L. Pappas, J. Bruley, J.P. Doyle and K.L. Saenger // *J. Appl. Phys.*, V.70 (3), 1991, p.1706-1712.
147. Study of density in pulsed-laser deposited amorphous carbon films using x-ray reflectivity / Y. Huai, M. Chaker, J.N. Broughton, E. Gat, H. Pepin // *Appl. Phys. Lett.*, V.65 (7), 1994, p.830-833.
148. Large-area pulsed laser deposition: Techniques and applications / J.A. Greer, M.D. Tabat // *J. Vac. Sci. Technol. A*, V.13, №3, 1995, p. 1175-1182.
149. Influence of reactive gas on ion energy distributions in filtered cathodic vacuum arcs / M.M.M. Bilek, M. Chhowalla, W.I. Milne // *Appl. Phys. Lett.*, V.71, №13, p. 1777-1779.
150. Nanocrystallites in a tetrahedral amorphous carbon films / S. Ravi, P. Silva, W.I. Milne, et. al. // *Appl. Phys. Lett.*, V.69, №4, p. 491-494.

151. Ionized plasma deposition and filtered arc deposition: processes, properties and applications / P.J. Martin, A. Bendavid, H. Takikawa // *J. Vac. Sci. Technol. A*, V.17, №4, 1999, p. 2351-2359.
152. Импульсный источник углеродной плазмы для технологических целей / А.И. Маслов, Г.К. Дмитриев, Ю.Д. Чистяков // *Приборы и техника эксперимента*, 1985, №3, с. 146-149.
153. Multilayers of amorphous carbon prepared by cathodic arc deposition / S. Anders, D.L. Callahan, G.M. Pharr, T.Y. Tsui, C.S. Bhatia // *Surf. Coat. Technol.*, V.94-95, 1997, p. 189–194.
154. Production of large-area coatings on glasses and plastics / S.P. Bugaev, N.S. Sochugov // *Surf. Coat. Technol.*, V.131, №1-3, 2000, p. 472-478.
155. Optical properties of mixed phase a-C/diamond films deposited by dc magnetron sputtering of vitreous carbon target / S.N. Kundu, M. Basu, K.K. Chattopadhyay, A.B. Maity, S. Chaudhuri, A.K. Pal // *Vacuum*, V.48, №5, 1997, p. 435-441.
156. Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H films prepared by magnetron sputtering / V. Kulikovskiy, P. Bohac, F. Franc, A. Deineka, V. Vorlicek, L. Jastrabik // *Diamond and Related Materials*, V.10, 2001, p. 1076-1081.
157. On the structure of argon assisted amorphous carbon films / R.G. Lacerda, P. Hammer, F.L. Freire Jr., F. Alvarez, F.C. Marques // *Diamond and Related Materials*, V.9, 2000, p. 796–800.
158. Deposition and tribological behaviour of sputtered carbon hard coatings / S. Yang, D. Camino, A.H.S. Jones, D.G. Teer // *Surface and Coatings Technology*, V.124, 2000, p. 110–116.
159. Carbon thin film deposition using high power pulsed magnetron sputtering / B.M. DeKoven, P.R. Ward, R.E. Weiss, D.J. Christie, R.A. Scholl, W.D. Sproul, F. Tomasel, A. Anders // *Proceedings of the 46th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, USA*, 2003, p. 158-165.
160. Физика тонких металлических и полупроводниковых слоев / И.Д. Конозенко // *Успехи физических наук*, т. LII. Вып. 4, 1954, с. 561–602.
161. Low energy ion assist during deposition – an effective tool for controlling thin film microstructure / W. Ensinger // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, V. 127/128, 1997, p. 796–808.
162. Study of texture evolution and properties of silver thin films prepared by sputtering deposition / Y.S. Jung // *Appl. Surf. Sci.*, V.221, 2004, p. 281-287.

163. Texture development in silver films deposited by ionized magnetron sputter deposition / K.-F. Chiu, Z.H. Barber // *Thin Solid Films*, V.358, 2000, p. 264-269.
164. Single films and heat mirrors produced by plasma ion assisted deposition / J.K. Fu, G. Atanassov, Y.S. Dai, et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*, V.218, 1997, p. 403-410.
165. Development of multilayer transparent conductive coatings / G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis // *Solid State Ionics*, V.136-137, 2000, p. 655-661.
166. Ion – assisted deposition of silver films / C.C. Lee, T.Y. Lee, Y.J. Jen // *Thin Solid Films* V.359, 2000, p. 95-97.
167. Property modification of Ag films by ion assisted deposition / X. Pan, F. Pan, Y. Yang, S. Yao // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, V.39, 1989, p. 162–165.
168. Economics and design aspects for continuous PVD coating systems which provide high throughput / P. Stevenson, A. Matthews // *Surf. Coat. Technol.*, V.93, 1997, p. 142-149.
169. New developments for highly flexible in-line sputter system for architectural glass coating / D.Schulze, E. Madler, W. Erbkamm, C. Hecht, J. Melcher, F. Milde // 46th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, USA, 2003, p. 1-15.
170. A new plant generation for large area vacuum coating of architectural and automotive glass / H. Schilling // *Proceedings of the 42th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, USA, 1999, p. 186.*
171. Meeting the demands of modern large area glass coating: latest developments of horizontal and vertical coaters and applications / M. Geisler, Ch. Braatz, J. Bruch, A. Kastner, M. Kress, M. Ruske, T. Willms, A. Zmelty // *Thin Solid Films*, V.442, 2003, p.15-20.
172. Large area deposition of ITO films by cluster type sputtering system / K. Ishibashi, K. Watabe, T. Sakurai, O. Okada, N. Hosokawa // *Journal of Non-Crystalline Solids*, V.218, 1997, p. 354-359.
173. Effect of ion collisions on Langmuir probe measurements in Ti–N deposition by unbalanced magnetron sputtering / C. Wiemer, F. Levy, R. Messier // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, V.29, 1996, p. 99–104.
174. Spatial survey of a magnetron plasma sputtering system using a Langmuir probe / D.J. Field, S.K. Dew, R.E. Burrell // *J. Vac. Sci. Technol.*, V.20(6), 2002, p. 2032-2041.
175. An experimental study of plasma density determination by a cylindrical Langmuir probe at different pressures and magnetic fields in a cylindrical magnetron discharge in heavy rare gases / E. Passoth, P. Kudrna, C. Csambal, J.F. Behnke, M. Tichy, V. Helbig // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, V.30, 1997, p. 1763–1777.

176. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена // М.: Мир, 1971, 552 с.
177. Design, plasma studies and ion assisted thin film growth in an unbalanced dual target magnetron sputtering system with a solenoid coil / С. Engström, Т. Berlind, J. Birch, L. Hultman, I.P. Ivanov, S.R. Kirkpatrick, S. Rohde // Vacuum, V.56, 2000, p. 107-113.
178. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. Mater. Res., V.7(6), 1992, p. 1564-1583.
179. Современные физические методы исследования материалов / В.К. Карпасюк // Изд-во АПИ, 1994, с. 231.
180. Determining hybridization differences for amorphous carbon from XPS C1s envelope / S.T. Jackson, R.G. Nuzzo // Applied Surface Science, V.90, 1995, p. 195-203.
181. Повышение эффективности цилиндрических магнетронных распылительных систем с вращающимся катодом / А.Н. Захаров, А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов // Прикладная физика, № 5, 2003, с. 41-45.
182. Improvement of coating deposition and target erosion uniformity in rotating cylindrical magnetrons / S.P. Bugaev, N.S. Sochugov, K.V. Oskomov, A.A. Solovjev, A.N. Zakharov // Laser and particle beams, V.21 (2), 2003, p. 279-283.
183. Role of magnetic field configuration in a performance of extended magnetron sputtering system with a cylindrical cathode / H.-G. Chun, N.S. Sochugov, J.-Z. You, A.A. Soloviev, A.N. Zakharov // Journal of the Korean society of semiconductor equipment technology, V.2, № 3, 2003, p. 19-24.
184. Extended unbalanced magnetron sputtering system with a cylindrical cathode / N.S. Sochugov, H.-G. Chun, A.A. Soloviev, A.N. Zakharov // Proceedings of the 7th Korea-Russia international symposium on science and technology, Ulsan, Korea, 2003.
185. Influence of magnetic field configuration on sputtering uniformity in magnetron with cylindrical cathodes / N.S. Sochugov, A.N. Zakharov, S.V. Rabotkin // Proceedings of the 4th International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology, Minsk, Byelorussia, 2003, p. 495-498.
186. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер // М.: Изд-во «Наука», 1987, с. 592.
187. Влияние конструкционных особенностей анодного узла магнетрона на параметры разряда и на свойства получаемых диэлектрических пленок / В.И. Чайрев //

Труды научно-технического семинара “Электровакуумная техника и технология”, Москва: Под ред. А.В.Горина, 1999, с. 62-76.

188. Studies on the optimisation of unbalanced magnetron sputtering cathodes / M. Komath, G. Mhan Rao, S. Mohan // *Vacuum*, V.52 (3), 1999, p. 307-311.

189. Несбалансированные магнетронные распылительные системы с усиленной ионизацией плазмы / Ю.В. Агабеков, А.М. Сутырин // Труды научно-технического семинара “Электровакуумная техника и технология”, Москва: Под ред. А.В.Горина, 1999, с. 102-108.

190. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова // М.: Изд-во «Наука», 2000, Том 1.

191. The influence of magnetron configuration on ion current density and deposition rate in a dual unbalanced magnetron sputtering system / P.J. Kelly, R.D. Arnell // *Surf. Coat. Technol.*, V.108-109, 1998, p. 317-322.

192. Langmuir probe characterization of magnetron operation / S.M. Rossnagel, H.R. Kaufman // *J. Vac. Sci. Technol.*, V.4(3), 1986, p. 1822-1825.

193. Studies on glow-discharge characteristics during dc reactive magnetron sputtering / G. Mohan Rao, S. Mohan // *Journal of Applied Physics*, V.69(9), 1991, p. 6652-6655.

194. Target surface condition during reactive glow discharge sputtering of copper / D. Depla, J. Haemers, R. De Gryse // *Plasma Sources Sci. Technol.*, V.11, 2002. p. 91-96.

195. Rotating cylindrical magnetrons and accelerators with anode layer for large-area film deposition technologies / S.P. Bugaev, A.N. Zakharov, K.V. Oskomov, N.S. Sochugov, A.A. Solovjev // *Proceedings of the 11th International Congress on Plasma Physics*, Sydney, Australia, 2002.

196. Properties of nanolayered carbon films deposited by unbalanced magnetron sputtering deposition / K.V.Oskomov, S.V. Rabotkin, N.S. Sochugov, A.A. Soloviev // 7th international conference on modification of materials with particle beams and plasma flows, Tomsk, June 25-29, 2004, p. 409-412.

197. Ellipsometric studies of thin silver films deposited by DC magnetron sputtering / A.A. Soloviev, N.S. Sochugov, K.V. Oskomov // *Изв. вузов. Физика*. -2006. -№8. Приложение. –С. 488-490.

198. Cylindrical magnetron discharges. I. The formation of dc bias in rf-driven discharge sources / G.Y. Yeom, J.A. Thornton, M.J. Kushner // *J. Appl. Phys.*, V.65(10), 1989, p. 3825-3832.

199. Mechanical and tribological properties of non-hydrogenated DLC films synthesized by IBAD / Q. Jun, L. Jianbin, W. Shizhu, W. Jing, L. Wenzhi // *Surf. Coat. Technol.*, V.128-129, 2000, p. 324-328.
200. Stress relaxation and stability in thick amorphous carbon films deposited in layer structure / M. Gioti, S. Logothetidis, C. Charitidis // *Appl. Phys. Lett.*, V.73(2), 1998, p. 184-186.
201. Graded layer design for stress-reduced and strongly adherent superhard amorphous carbon films / M. Stuber, S. Ulrich, H. Leiste, A. Kratzsch, H. Holleck // *Surf. Coat. Technol.*, V.118-119, 1999, p. 591-598.
202. Ellipsometric studies of thin silver films epitaxially grown on Si(111) / A. Masten, P. Wissmann // *Thin Solid Films*, V.187, 1999, p. 343-344.
203. Single films and heat mirrors produced by plasma ion assisted deposition / J.K. Fu, G. Atanassov, Y.S. Dai, F.H. Tan, Z.Q. Mo // *Journal of Non-Crystalline Solids*, V.218, 1997, p. 403-410.
204. Characterisation and stability of low-emittance multiple coatings for glazing applications / G. Leftheriotis, P. Yianoulis // *Solar Energy Materials & Solar Cells*, V.58, 1999, p. 185-197.
205. Pulsed DC magnetron discharge for high-rate sputtering of thin films / J. Musil, J. Lestina, J. Vlcek, T. Tolg // *J. Vac. Sci. Techn.*, V.19(2), 2001, p. 420-424.
206. An experience of Low-E glass production on the "VNUK" series batch type coaters / S.P. Bugaev, N.S. Sochugov, N.F. Kovsharov, O.B. Ladyzhensky // *Proc. Of 4th International Conference on Plasma Physics and Plasma technology*, Minsk, Byelorussia, 2003, p. 443-446.
207. Sputtered silver-based low-emissivity coatings with high moisture durability / E. Ando, S. Suzuki, N. Aomine, M. Miyazaki, M. Tada // *Vacuum*, V.59, 2000, p. 792-799.
208. Moisture degradation mechanism of silver-based low-emissivity coatings / E. Ando, M. Miyazaki // *Thin Solid Films*, V.351, 1999, p. 308-312.
209. Installation for hard carbon films deposition on large area substrates / N.S. Sochugov, A.A.Soloviev, S.V. Rabotkin, I.R. Arslanov, K.V.Oskomov, V.G. Podkovirov, and N.F. Kovsharov / *7th international conference on modification of materials with particle beams and plasma flows*, Tomsk, June 25-29, 2004, p. 85-88.
210. Microcontroller based multi-purpose power supply for thin films deposition technologies / I.R. Arslanov, A.V. Mikov, V.G. Podkovirov, N.S. Sochugov // *7th international conference on modification of materials with particle beams and plasma flows*, Tomsk, June 25-29, 2004, p. 78-80.