

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ СИЛЬНОТОЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

На правах рукописи

РАБОТКИН СЕРГЕЙ ВИКТОРОВИЧ

НАНЕСЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА
ЦИНКА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

05.27.02 - вакуумная и плазменная электроника

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н.

Сочугов Николай Семенович

Томск-2009

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Нанесение прозрачных проводящих оксидов методом магнетронного распыления: техника и технология	13
1.1. Магнетронные распылительные системы	13
1.1.1. Цилиндрические коаксиальные магнетронные системы.....	13
1.1.2. Магнетронные системы с плоским катодом.....	15
1.1.3. МРС со сбалансированным магнитным полем	16
1.1.4. МРС с несбалансированным магнитным полем.....	17
1.1.4.1. Несбалансированные МРС с вертикальной составляющей магнитного поля, направленной к подложке (2-й тип несбалансированной конфигурации магнитного поля).....	17
1.1.4.2. Несбалансированные МРС с рассеиванием магнитного поля в сторону от подложки (1-й тип несбалансированной конфигурации магнитного поля).....	19
1.1.4.3. Несбалансированные МРС с двумя магнетронами.....	20
1.1.5. МРС с устройствами для дополнительной ионизации газа.....	21
1.1.6. МРС с импульсным питанием.....	22
1.1.6.1. МРС с биполярным питанием.....	23
1.1.6.2. Дуальное магнетронное распыление.....	24
1.1.6.3. МРС с дополнительным анодом.....	25
1.1.7. Сильноточные МРС.....	27
1.2. Характеристики магнетронного разряда и их влияние на параметры наносимых покрытий.....	29
1.3. Нанесение прозрачных проводящих оксидов методом магнетронного распыления: связь между параметрами напыления и электрофизическими свойствами.....	38
1.3.1. Влияние энергетического воздействия на свойства ТСО покрытий.....	39
1.3.2. Свойства пленок прозрачных проводящих оксидов.....	42
1.3.2.1. Электрофизические свойства.....	44
1.3.2.2. Структурные и механические свойства.....	50
1.4. Вакуумные технологические установки для нанесения покрытий.....	54
1.4.1. Установки периодического действия.....	55

1.4.2. Установки полунепрерывного действия.....	57
1.4.3. Установки непрерывного действия.....	60
1.4.4 Современные технологические установки для нанесения покрытий с интеллектуальной системой управления.....	66
Выводы к главе 1.....	67
Глава 2. Экспериментальное оборудование.....	70
2.1. Экспериментальная установка для вакуумного ионно-плазменного нанесения тонких пленок.....	70
2.1.1. Магнетронная распылительная система с электромагнитной катушкой.....	70
2.1.2. Импульсный униполярный источник питания магнетрона.....	73
2.1.3. Магнетронная распылительная система с цилиндрическим вращающимся катодом.....	75
2.1.4. Биполярный импульсный источник питания магнетрона.....	75
2.2. Измерительное и аналитическое оборудование. Методики исследования характеристик разработанных устройств, параметров образующейся плазмы, а также свойств получаемых покрытий.....	78
2.2.1. Измерительное и аналитическое оборудование.....	78
2.2.2. Методика определения плотности ионного тока.....	79
2.2.3. Методика определения потенциала плазмы.....	79
2.2.4. Методика определения потока ионов.....	80
2.2.5. Методика измерения распределения ионов по энергиям.....	80
2.2.6. Методика измерения распределения параметров пленок по поверхности подложек.....	81
2.2.7. Методика измерения электрофизических характеристик пленок.....	82
2.2.8. Методика исследования структурных свойств пленок.....	83
Глава 3. Исследование несбалансированной распылительной системы с регулируемой степенью несбалансированности.....	84
3.1. Распределение магнитного поля.....	85
3.2. Вольтамперные характеристики магнетронного разряда.....	87
3.3. Распределение параметров плазмы в газоразрядном промежутке.....	89
3.4. Масс-зарядовый состав и распределение ионов по энергиям в плазме.....	94
Выводы к главе 3.....	98

Глава 4. Нанесение прозрачных проводящих покрытий на основе легированного оксида цинка методом магнетронного распыления.....	100
4.1. Нанесение пленок легированного алюминием оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления Zn:Al мишени.....	100
4.1.1. Нанесение ZnO:Al покрытия с помощью питания постоянного тока.....	101
4.1.2. Нанесение ZnO:Al покрытия с помощью импульсного биполярного питания.....	104
4.2. Нанесение пленок легированного галлием оксида цинка с использованием несбалансированной магнетронной распылительной системы.....	107
Выводы к главе 4.....	115
Глава 5. Автоматизированная вакуумная установка для ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий.....	116
5.1. Вакуумная камера с технологическими источниками.....	118
5.2. Вакуумная система и измерение вакуума.....	124
5.3. Системы охлаждения и газораспределения.....	124
5.4. Источники питания.....	127
5.5. Управление и автоматизация установки.....	132
5.6. Осаждение покрытий ZnO:Ga на автоматизированной вакуумной напылительной установке.....	133
Выводы к главе 5.....	135
Заключение.....	136
Список литературы.....	138

ВВЕДЕНИЕ

Технологии нанесения тонких пленок и покрытий из различных материалов на разнообразие изделия чрезвычайно важны для многих отраслей техники, в частности:

- в электронике для осаждения тонких пленок полупроводников, диэлектриков, металлов;
- в оптике для нанесения фильтрующих, проводящих, отражающих, поглощающих покрытий;
- в машиностроении для нанесения специальных покрытий, улучшающих свойства используемых материалов;
- в автомобилестроении и строительстве в качестве декоративных, светоотражающих, теплосберегающих покрытий стекол.

До середины 70-х годов прошлого столетия тонкие слои наносились на подложки в вакууме в основном методом термического испарения исходного материала или химическими методами осаждения. В начале семидесятых годов прошлого века было изобретено планарное магнетронное распыление [1,2]. Спустя несколько лет, после разработки и создания промышленных магнетронных распылительных систем (МРС), произошли большие изменения в технологии нанесения тонких пленок. МРС позволяют распылять практически все виды материалов, включая металлы и сплавы, простые и сложные диэлектрики, полупроводники и керамику. Напыляемые материалы могут сочетаться в различных комбинациях и в виде многослойных покрытий, причем толщина может составлять от десятков нанометров до десятков микрон.

По сравнению с другими методами осаждения тонких пленок, такими как термическое испарение, химическое газофазное осаждение (CVD) или струйный пиролиз, магнетронное распыление имеет ряд преимуществ:

- низкие температуры подложки (вплоть до комнатной температуры);
- хорошая адгезия пленки к подложке;
- высокие скорости осаждения (до 12 мкм/мин);
- хорошая однородность по толщине и высокая плотность покрытий;
- хорошая управляемость и долговременная устойчивость процесса;
- могут распыляться сплавы и материалы сложного состава с различным давлением насыщенных паров;

- могут наноситься покрытия сложного состава из металлических мишеней реактивным распылением в газовых смесях инертного и химически активного газов;
- это относительно дешевый метод осаждения;
- есть возможность нанесения покрытий на большие площади (до 3x6 м²) [3].

Хотя сегодня магнетронное распыление широко применяется в промышленности для нанесения покрытий на архитектурные стекла (низкоэмиссионные покрытия), интегральные схемы (металлические пленки), индикаторные панели (прозрачные проводящие пленки) или износостойкие покрытия (TiN и т.д.) существует потребность в дальнейших исследованиях, особенно в области нанесения полупроводниковых тонких пленок. Для нанесения полупроводниковых пленок магнетронное распыление начало использоваться существенно позднее. Это связано с более строгими технологическими требованиями, которые должны быть выполнены при производстве высококачественных полупроводящих тонких пленок.

Поэтому актуальной задачей является совершенствование технологий, повышение эффективности имеющегося оборудования для нанесения пленок на подложки большой площади с высокой степенью однородности и достаточно высокой скоростью, а также уменьшение энергозатрат и стоимости процесса напыления. Эту задачу можно решить с использованием оборудования, позволяющего эффективно генерировать большие объемы плазмы с контролируемыми в широком диапазоне характеристиками. Перспективной областью применения МРС является нанотехнология, например технология получения нанокompозитных и наноструктурных тонкопленочных материалов.

В настоящее время одними из самых перспективных тонкопленочных покрытий являются прозрачные проводящие покрытия на основе оксидов металлов (цинка, олова, индия). Прозрачные проводящие оксиды (transparent conductive oxide, TCO) принадлежат к классу полупроводников с широкой запрещенной зоной и находят все более широкое применение в производстве плоских дисплеев, прозрачных электродов и нагревательных элементов, теплосберегающих технологиях и т.п. Легирование оксидов металлов различными химическими элементами (алюминием, галлием, фтором и т.д.) значительно улучшают электрофизические свойства напыляемых пленок. Однако оксид цинка рассматривается как наилучшая альтернатива дорогостоящим покрытиям оксида индия - олова. Наибольшее распространение получило легирование оксида цинка алюминием либо галлием, а оксида олова - фтором. Экспериментальные работы показали, что оксид

цинка, легированный алюминием (ZnO:Al) или галлием (ZnO:Ga), обладает меньшим удельным сопротивлением и лучшими оптическими свойствами, по сравнению с оксидом олова, легированным фтором (SnO:F) [4] и является одним из самых перспективных тонкопленочных покрытий. Однако, разработанные к настоящему времени способы магнетронного распыления, обеспечивают получение ТСО на основе ZnO с низким удельным сопротивлением только при температуре выше 200 °С, что ограничивает область их возможного применения. Например, напыление проводящих покрытий на полимерные подложки возможно при температурах, не превышающих температуру размягчения материала, которая для лавсана составляет 110 °С.

Для достижения оптимальной структуры и свойств ТСО покрытий важно регулировать плотность ионного тока на подложку J_i , энергию бомбардирующих ионов E_i и других параметров плазмы [5]. Используемый для нанесения ТСО метод магнетронного распыления позволяет контролировать параметры плазмы, и как следствие, изменение условий осаждения пленки, определяющих электрофизические и структурные свойства наносимого покрытия, в широком диапазоне.

Вместе с тем, для магнетронного осаждения ТСО характерна неоднородность распределения удельного сопротивления на подложке, связанная с бомбардировкой растущей пленки энергетичными отрицательными ионами и атомами кислорода [6]. Понижение напряжения магнетронного разряда путем увеличения магнитного поля над поверхностью мишени магнетрона, а также совместного использования источников питания постоянного тока и радиочастотного источника ведет к уменьшению энергии ускоренных частиц. В результате происходит улучшение кристаллической структуры покрытия и уменьшение уровня напряжений в областях подложки, расположенных напротив зоны эрозии мишени. При этом существенно улучшается однородность распределения удельного сопротивления по всей поверхности подложки [7].

Следует отметить, что лучшие электрофизические и оптические характеристики ТСО покрытий получены сложными способами, ограничивающими их применение в промышленности. Например, расположение подложки перпендикулярно поверхности мишени МРС существенно снижает скорость напыления покрытия, а недостатком высокочастотного магнетронного распыления является высокая стоимость оборудования, малая скорость напыления, сложность согласования систем питания.

Известно, что свойства покрытий на основе оксида цинка в значительной степени зависят от температуры подложки, на которую они наносятся. Поэтому для упрощения

технологии их получения, а также для нанесения пленок на легкоплавкие подложки, необходимо снижать температуру подложек. Для этого необходимо найти оптимальные характеристики параметров плазмы (плотность и энергия бомбардирующих подложку ионов), обеспечивающие получение прозрачного и проводящего легированного оксида цинка при относительно низкой температуре подложек (до 110 °С).

Таким образом, можно утверждать, что актуальной задачей в области нанесения напыляемых покрытий, которая требует своего решения, является совершенствование технологий и повышение эффективности применяемого оборудования для получения ТСО пленок на подложки большой площади с высокой степенью однородности и достаточно высокой скоростью роста пленки. Эту задача решается с помощью использования оборудования, генерирующего большие объемы плазмы, параметры которой контролируются в широком диапазоне характеристик.

Обобщая все вышесказанное, можно сформулировать главную цель работы - разработка эффективного оборудования для технологии нанесения прозрачных проводящих покрытий на основе ZnO легированного Al или Ga на подложки большой площади при температурах до 110 °С, а также изучение свойств наносимых покрытий.

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

1. Исследовать магнетронную распылительную систему с регулируемой степенью несбалансированности, позволяющую реализовывать различные конфигурации магнитного поля над поверхностью катода, а также исследовать пространственное распределение характеристик плазмы в данной магнетронной распылительной системе с точки зрения возможности создания плазмы разряда для нанесения однородных покрытий с хорошей проводимостью и прозрачностью.

2. Сравнить характеристики напыляемых пленок оксида цинка легированного алюминием, полученных при распылении на постоянном токе и биполярном питании магнетрона.

3. Исследовать свойства и характеристики наносимых пленок ZnO:Ga в несбалансированной конфигурации магнитного поля в магнетроне по сравнению со сбалансированной магнитной системой.

4. На основе проведенных исследований и разработанных конструкций магнетронов с несбалансированной конфигурацией магнитного поля создать автоматизированную вакуумную технологическую установку для нанесения покрытий на основе оксида цинка на подложки большой площади.

Научная новизна работы:

1. Предложена модификация магнетронной распылительной системы с комбинированным магнитным полем, создаваемым электромагнитной катушкой и постоянными магнитами, которая может быть использована как для лабораторных исследований, так и для серийного производства.

2. Исследованы характеристики предложенной несбалансированной МРС и показано, что в плазме разряда содержится в 10-100 раз меньше ионов с энергиями более 5 эВ, чем в плазме сбалансированных МРС, что уменьшает высокоэнергетичную бомбардировку растущей пленки.

3. Показано, что применение импульсного биполярного питания магнетрона для реактивного распыления Zn:Al мишени, позволяет устранить негативное влияние зоны эрозии мишени на электрические характеристики растущих пленок легированного алюминия оксида цинка на подложке в области, соответствующей проекции зоны эрозии мишени. Данный режим работы магнетрона позволяет уменьшить удельное сопротивление пленки с $5,7 \cdot 10^{-3}$ Ом·см до $8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при температуре подложки 90-110 °С.

4. Исследован процесс нанесения пленок на основе оксида цинка легированного галлием в несбалансированной магнетронной распылительной системе. Определены оптимальные режимы работы несбалансированной магнетронной распылительной системы с точки зрения формирования покрытий на подложках большой площади с прозрачностью в видимом диапазоне до 90% при этом удельное сопротивление пленок, наносимых на легкоплавкие подложки, снижается с $1 \cdot 10^{-2}$ Ом·см до $2 \cdot 10^{-3}$ Ом·см (при температурах подложки не выше 110°С).

5. На основе проведенных исследований разработана автоматизированная вакуумная установка, позволяющая разрабатывать технологии промышленного напыления прозрачных проводящих оксидов на подложки большой площади..

Практическая значимость работы:

1. Предложены и реализованы способы повышения эффективности нанесения прозрачных покрытий на основе оксида цинка. Простота реализации этих способов позволяет использовать их в промышленном масштабе.

2. Создано оборудование и в лабораторном масштабе реализована технология нанесения прозрачных проводящих покрытий на основе оксида цинка методом

несбалансированного магнетронного распыления на постоянном токе и в импульсном режиме. Конструкция несбалансированного магнетрона позволяет масштабировать данную технологию на подложки большой площади.

3. В результате проведенных исследований создана вакуумная технологическая установка для нанесения прозрачных покрытий на основе оксида цинка на большие площади в полупромышленном масштабе. Установка оснащена модифицированными конструкциями магнетронных распылительных систем, современными источниками питания с дугогашением и криогенной системой откачки. Процессы напыления в данной установке полностью автоматизированы и управляются с помощью компьютера.

Положения, выносимые на защиту:

1. В плазме разряда несбалансированной МРС содержится в 10-100 раз меньше ионов с энергиями более 5 эВ, чем в плазме сбалансированных МРС, что уменьшает высокоэнергетичную ионную бомбардировку растущей пленки.

2. Применение импульсного биполярного питания магнетрона для реактивного распыления Zn:Al мишени, устраняет негативное влияние зоны эрозии мишени на электрические характеристики растущих пленок легированного алюминия оксида цинка на подложке в области, соответствующей проекции зоны эрозии мишени. Использование данного режима работы магнетрона позволяет уменьшить удельное сопротивление пленки с $5,7 \cdot 10^{-3}$ Ом·см до $8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при температуре подложки 90-110 °С, что дает возможность наносить пленки на легкоплавкие полимерные подложки.

3. Использование несбалансированной магнетронной распылительной системы для распыления керамической мишени из легированного галлием оксида цинка позволяет снизить с $1 \cdot 10^{-2}$ Ом·см до $2 \cdot 10^{-3}$ Ом·см удельное сопротивление пленок, наносимых на легкоплавкие подложки (при температурах не выше 110 °С).

4. На основе проведенных исследований разработана вакуумная напылительная установка с автоматизированной системой управления, позволяющая разрабатывать технологии промышленного напыления прозрачных проводящих оксидов на подложки большой площади при температурах 90-110 °С с прозрачностью в видимом диапазоне 95%, удельным сопротивлением $1,15 \cdot 10^{-3}$ Ом·см и однородностью не хуже $\pm 1,5\%$.

Апробация результатов исследования:

Материалы работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях:

1. 4-ая международная конференция по физике плазмы и плазменным технологиям, Минск, Белоруссия, 2003 г.

2. 7-й Корейско-Российский симпозиум по науке и технологии, Ульсан, Корея, 2003 г.

3. 7-ая международная конференция по модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы, Томск, Россия, 2004 г.

4. 8-ая международная конференция по модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы, Томск, Россия, 2006 г.

На основе проведенных исследований были изготовлены и поставлены заказчиком:

1. Несбалансированные магнетронные распылительные системы в Уфимский государственный авиационный технический университет, Научно-исследовательский институт полупроводников (г. Томск), Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирский государственный университет.

2. Автоматизированная вакуумная установка для ионно-плазменного нанесения нанокompозитных покрытий в Томский государственный университет.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 16 печатных работ, в том числе 6 публикаций в журналах ВАК.

Структура и краткое содержание работы:

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. В работе 146 страниц, включая 78 рисунков, 9 таблиц и список литературы (108 наименований).

Во введении приводятся положения о научной и прикладной значимости работы, актуальности темы проведенного исследования. Формулируется главная цель исследования, и выделяются задачи, которые необходимо 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 способы нанесения покрытий с помощью магнетронных распылительных систем, преимущества и недостатки этих методов с точки зрения использования их в промышленности. Затем приводится обзор литературных источников, посвященных свойствам ТСО пленок на основе оксида цинка, наносимых различными методами и МРС с использованием несбалансированного магнетрона с импульсной системой питания, в частности. Далее рассматриваются конструкции наиболее перспективных

технологических установок, применяемых в указанном методе. В итоге делается заключение, что наиболее привлекательными для нанесения ТСО пленок являются МРС с использованием несбалансированного магнетрона и импульсной биполярной системой питания. Использование этих методов позволяет увеличить ионную бомбардировку растущего покрытия, что благотворно сказывается на характеристиках ТСО пленок. При этом сохраняется объемный характер горения магнетронного разряда, что позволит наносить пленки на подложки большой площади. 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 и конструкции разработанного несбалансированного магнетрона с комбинированной магнитной системой. 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 магнетронной распылительной системы с регулируемой степенью несбалансированности с точки зрения расширения зоны однородного нанесения покрытий, 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 с электромагнитной катушкой и постоянными магнитами, а также системой питания.

В главе 4 представлены результаты по усовершенствованию технологий нанесения прозрачных проводящих пленок на основе оксида цинка. Найдены оптимальные режимы работы магнетронной системы для нанесения покрытий. Показаны преимущества использования несбалансированного магнетронного распыления и импульсной биполярной системой питания применительно к нанесению прозрачных проводящих пленок на основе оксида цинка. Исследованы свойства пленок.

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. НАНЕСЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ: ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ.

Поскольку в задачи работы входило исследование характеристик магнетронной распылительной системы, разработанной для исследований влияния характеристик плазмы магнетронного разряда на свойства прозрачных проводящих покрытий (ТСО), то в данной главе рассматривается современное состояние дел в области конструирования магнетронных распылительных систем (МРС) и нанесения ТСО.

1.1. Магнетронные распылительные системы.

Магнетронные распылительные системы широко применяются для нанесения тонких пленок различного функционального назначения. За последние годы быстрое развитие техники и технологии магнетронного напыления различных материалов привело к появлению большого разнообразия МРС, предназначенных для решения конкретных задач. Одним из основных достоинств магнетронного распыления является возможность изменять и контролировать в широком диапазоне параметры плазмы в процессе нанесения покрытий. Так для достижения оптимальной структуры и свойств покрытий важно регулировать плотность ионного тока на подложку J_i и энергию бомбардирующих ионов E_i . Возможность управления параметрами плазмы в процессе нанесения покрытий позволяет найти оптимальные параметры осаждения для любых тонкопленочных покрытий. В настоящее время одними из самых перспективных на рынке наукоемкой продукции являются прозрачные проводящие покрытия на основе оксидов металлов. Они широко используются в различных областях науки, техники, промышленном производстве.

В связи с этим, появились работы [8-10], в которых авторы пытаются обобщить достижения в области магнетронного нанесения покрытий и классифицировать созданные МРС.

1.1.1. Цилиндрические коаксиальные магнетронные системы.

Первоначально для распыления различных материалов в основном использовались цилиндрические коаксиальные МРС нормального и инверсного типа. На рис. 1.1 приведены схематические конструкции таких систем. Магнитное поле создается в них либо за счет внешнего соленоида и заполняет все пространство между электродами и подложкой, либо постоянными магнитами, которые создают локализованное дугообразное поле.

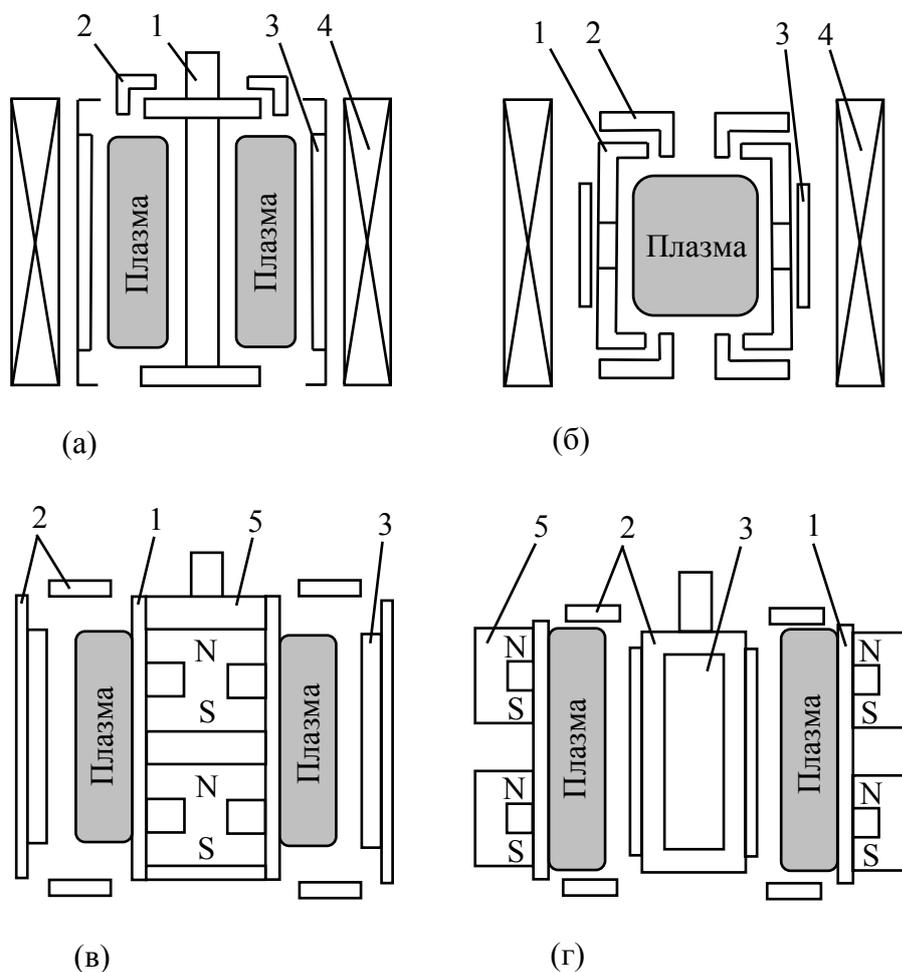


Рис. 1.1. Цилиндрические коаксиальные МРС.

1 – катод-мишень, 2 – анод, 3 – подложка, 4 – соленоид, 5 – постоянные магниты

В первом случае (рис.1.1 а,б) величина магнитного поля создается такой, что она достаточна для замагничивания электронов, но мала для замагничивания ионов. При зажигании газового разряда формируется плазменная область, которая представляет собой плазму отрицательного свечения тлеющего разряда. Процессы ионизации, возбуждения, свечения газа происходят в основном в этой области за счет столкновения вторичных катодных электронов с молекулами газа. Распыляют материал катода (мишени) и инициируют вторичную эмиссию электронов, которые необходимы для поддержания разряда, ионы, идущие из плазмы на катод. Катодные вторичные электроны также ускоряются полем прикатодного слоя, но благодаря закручивающему действию на них магнитного поля предотвращается бомбардировка ими подложки, а также уход их на анод по короткому пути.

В магнетронном разряде, за счет того, что электроны в скрещенных полях движутся по траекториям типа циклоиды, можно получить высокую плотность тока при низком давлении рабочего газа и высокую скорость распыления материала мишени.

Основной проблемой данного типа МРС является уход электронов вдоль силовых линий магнитного поля на торцы электродной системы. Это приводит к неравномерному распылению мишени. Для предотвращения этого эффекта используют различные методы, например, снабжают катод торцевыми отражателями в виде дисков и плоских колец [11], которые способствуют осцилляции электронов в плазме разряда вдоль силовых линий магнитного поля и дополнительному увеличению траектории в межэлектродном промежутке.

Для повышения равномерности распыления катода применяли длинные соленоиды с однородным магнитным полем, а также специальные магнитопроводы [12]. Все это увеличивает массу, размеры и усложняет конструкцию установок, но не приводит к абсолютной равномерности распыления из-за ухода ионов на торцы системы и снижению их концентрации на краях МРС.

Для устранения недостатков присущих МРС с внешними соленоидами, рассмотренными выше, вместо соленоидов применялись постоянные магниты (рис.1.1 в,г), что значительно упростило конструкцию МРС. Постоянные магниты создают локализованное около катода поле с дугообразными силовыми линиями. Плазма при этом локализуется около катода в области «магнитных туннелей», где напряженность поля максимальна. Туннельная форма магнитного поля препятствует уходу электронов на торцы МРС. Такие системы обеспечивает достаточно высокую однородность напыляемых пленок по толщине, хотя имеет место некоторая неравномерность распыления катода.

1.1.2. Магнетронные системы с плоским катодом

Дальнейшее развитие МРС связано с переходом к системам с плоскими и коническими катодами. Первые попытки получить МРС с плоским катодом были предприняты для техники распыления в аномальном тлеющем разряде, когда создавали поперечное магнитное поле с прямыми силовыми линиями [13]. Существенным недостатком такой системы является то, что азимутальная неоднородность магнитного поля и не замкнутость поперечного дрейфа заряженных частиц, которые уходили на края электродов, затрудняло поддержание разряда при низких давлениях и делало его неравномерным.

Для повышения эффективности таких систем на плоскопараллельный промежуток накладывалось осесимметричное квадрупольное магнитное поле [13], имеющее радиальную составляющую. Оно создавало условие для азимутального дрейфа электронов вдоль поверхности электродов. В работе [14] повысили эффективность генерации радиального магнитного поля, поместив катушки за плоскими электродами. Все эти методы делают конструкции МРС громоздкими и в промышленной технологии они не применяются.

1.1.3. МРС со сбалансированным магнитным полем.

Дальнейшее развитие МРС [15], привело к созданию конструкций, в которых для повышения эффективности магнитная система имела магнитопровод, благодаря которому силовые линии магнитного поля имели замкнутую арочную форму. В таком магнитном поле возникал и поддерживался магнетронный разряд с замкнутым азимутальным дрейфом электронов. В последующем катушки были заменены постоянными магнитами, что упростило систему МРС.

МРС с такой системой создания магнитного поля (рис.1.2.а), в которых силовые линии дважды пересекают катод-мишень, выходя из одного полюса и входя в другой, проходя только вблизи поверхности катода и не рассеиваясь в стороны, были названы сбалансированными.

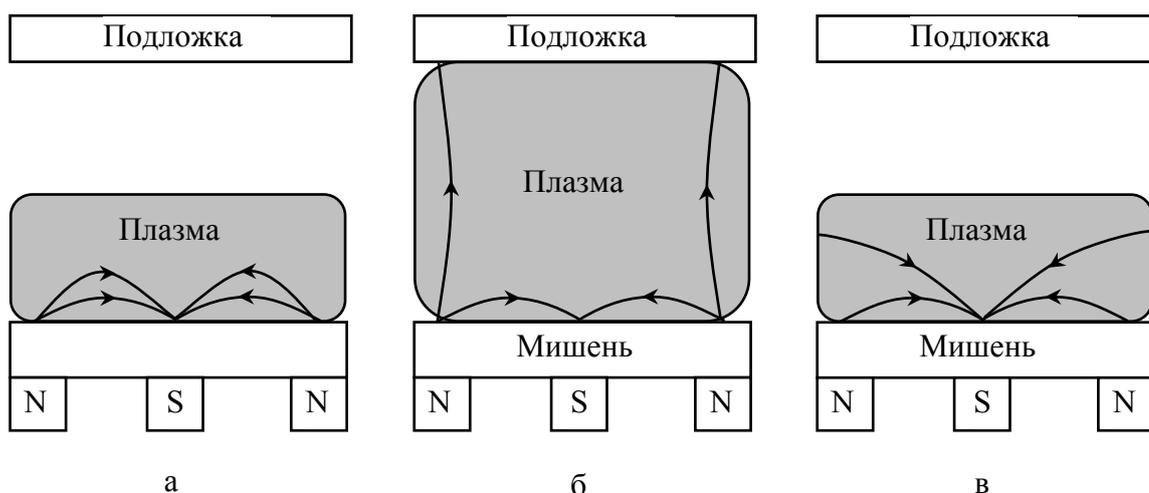


Рис. 1.2. МРС с плоской мишенью и различными конфигурациями магнитного поля. а – сбалансированная магнитная система; б – несбалансированная с вертикальной составляющей поля, направленной к подложке; в – несбалансированная с рассеиванием магнитного поля в сторону от подложки.

В таких МРС плазменная область разряда прижата к поверхности катода (высота не превышает 3-6 см). При размещении подложки вне этой зоны, чтобы не затруднять поддержание разряда, до нее доходит мало заряженных частиц, в основном распыленные атомы мишени, из которых и образуется пленка. Плотность тока ионов, главным образом Ag^+ , идущих к подложке, ниже 1 мА/см^2 . Это недостаточно для ионной очистки поверхности и существенного воздействия на рост пленок при напряжении смещения ($U_{см}$) до -100 В . При больших $U_{см}$ появляются дефекты в кристаллической структуре, возрастают внутренние напряжения в пленке и концентрация поглощенного Ag . Поэтому МРС со сбалансированным полем получили широкое применение в технологиях нанесения покрытий, где необходимы щадящие условия для изделий.

1.1.4. МРС с несбалансированным магнитным полем.

Нанесение покрытий с повышенной твердостью и износостойчивостью на плоские подложки, а также на другие изделия (сверла, хирургический инструмент и т.д.) требует максимального приближения подложки к плазменной области, либо повышения плотности ионного тока на подложку.

Кардинально повысить плотность ионного тока на подложку до величины более чем $1-2 \text{ мА/см}^2$ можно в МРС с объемным магнитным полем, как было предложено в работах [16-19]. Были созданы магнетроны с несбалансированной магнитным полем, часть силовых линий которого направлена в сторону подложки – «несбалансированные магнетроны».

1.1.4.1. Несбалансированные МРС с вертикальной составляющей магнитного поля, направленной к подложке (2-й тип несбалансированной конфигурации магнитного поля).

В МРС данного типа магнитное поле создается не только у поверхности мишени, но и в пространстве между мишенью и подложкой, что позволяет повысить плотность ионного тока и управлять свойствами осаждаемых покрытий с помощью ионной бомбардировки. Конфигурация поля такого типа показана на рис.1.2.б, где внешний полюс системы создает больший магнитный поток, чем внутренний, и магнитный поток от внешнего полюса лишь частично замыкается через внутренний полюс. В этой системе генерируются боковые вертикальные силовые линии, идущие к подложке, что позволяет увеличить поток заряженных частиц и плазмы в целом на неё.

Аналогичное поле можно создать и в сбалансированной МРС, если вокруг неё расположить дополнительную катушку, направление магнитного потока которой совпадает с направлением потока от внешнего полюса магнита.

В несбалансированных МРС плазма газового разряда свободно движется вдоль силовых линий магнитного поля к подложке, что приводит к повышенной концентрации заряженных частиц около неё. Этому также способствует и ионизация газа в пространстве между мишенью и подложкой. В результате этих процессов плотность ионного тока на подложку может достигать $2-10 \text{ mA/cm}^2$ даже без приложения внешнего напряжения смещения.

Однако у рассмотренных несбалансированных МРС есть существенный недостаток, связанный с тем, что распределение концентрации заряженных частиц около поверхности подложки определяется распределением магнитного поля и может быть неоднородным. Это обстоятельство сказывается на однородности наносимого покрытия.

Для повышения однородности объемной плазмы в работе [17] было предложено применить многополюсную магнитную систему, сильное магнитное поле в которой создается только около стенок камеры, внутри же камеры и около подложки поле слабое.

МРС с такой магнитной системой представлена на рис.1.3. Генератором плазмы в системе служит магнетрон, а камера окружена дополнительными магнитами. Поле, создаваемое дополнительной магнитной системой, препятствует диффузии плазмы к стенкам и действует в качестве магнитной ловушки для частиц плазмы, но не мешает выравниванию концентрации заряженных частиц внутри промежутка.



Рис.1.3. МРС с магнитной изоляцией стенок вакуумной камеры

Эксперимент показал, что плотность ионного тока на подложку составлял более 2 мА/см^2 даже при $U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$. В данных системах подложки могут быть удалены от мишени на расстояние до 20 см без ослабления ионного тока, при этом неоднородность плазмы составляет порядка 10% при давлении Ar 0,5 Па.

Рассмотренные выше несбалансированных МРС и свойства покрытий наносимых с их помощью позволяют реализовать процессы осаждения пленок на большие поверхности и изделия сложной формы. В частности были реализованы высококачественные покрытия из нитрида титана, оксидов алюминия, циркония, иттрия и т.д.

1.1.4.2. Несбалансированные МРС с рассеиванием магнитного поля в сторону от подложки (1-й тип несбалансированной конфигурации магнитного поля).

Для получения сильнопористых структур с развитой поверхностью для химически активных пленок, катализа, неотражающих покрытий и т.д. используется другой вариант несбалансированной магнитной системы, у которой внутренний полюс генерирует больший магнитный поток, чем внешний (рис.1.2.в). При таком способе создания магнитного поля некоторые силовые линии не замыкаются через катод на внешний полюс, а идут в сторону от подложки, к стенкам. Это затрудняет диффузию плазмы к подложке и сильно снижает концентрацию ионов около нее. Плотность тока на подложку в этом случае значительно меньше чем 1 мА/см^2 [16, 20]. Ионное воздействие на растущую пленку в данной МРС минимально. Кроме того, затрудняется зажигание и поддержание разряда при низких давлениях из-за ухода электронов к стенкам камеры.

Для управления потоком заряженных частиц к подложке применяют так называемое «магнитное смещение». Позади подложки помещают дополнительную катушку или постоянный магнит, силовые линии которого совпадают с полем магнетрона и поток плазмы как бы фокусируется у подложки. При этом возрастает плавающий потенциал и ионный ток на подложку. При противоположном направлении поля происходит расфокусировка плазмы, снижается плавающий потенциал и ионный поток. Таким образом, магнитное смещение позволяет управлять процессом напыления, не меняя режима работы магнетрона.

В работе [21] магнитное смещение использовалось в МРС с двумя несбалансированными магнетронами, которые имели противоположную полярность магнитных систем. Они располагались над подложкой, под которой находилась дополнительная катушка. Меняя направление тока катушки можно было регулировать

интенсивность ионной бомбардировки для каждого магнетрона и получать многослойную структуру покрытия. Плотность ионного тока на подложку достигала 6 mA/cm^2 , а отношение потока ионов к потоку осаждающихся атомов ~ 20 .

1.1.4.3. Несбалансированные МРС с двумя магнетронами.

Описанные выше МРС с несбалансированными магнетронами имеют одну мишень, что приводит к пространственной неоднородности потока распыленного материала. Для повышения однородности применяют МРС с двумя и более мишенями или магнетронами. Наибольшее распространение получили системы с двумя магнетронами, как наиболее простые.

Магнетроны могут работать как независимые модули, так и взаимосвязано. В работе [22] два магнетрона, расположенных рядом или напротив друг друга, имеет связь по питанию. На них подавалось знакопеременное напряжение, при котором каждый из магнетронов выполняет поочередно роль катода и анода, но магнитные поля этих магнетронов независимы.

Возможны две конфигурации таких МРС:

1) Зеркальная, когда полярность магнитов в магнетронах одинакова и силовые линии бокового поля направлены к стенкам (рис. 1.4.а). Это приводит к уходу на них заряженных частиц и снижению плотности плазмы в центре системы.

2) Замкнутая конфигурация, когда полярность магнитов противоположна (рис. 1.4.б). В этом случае заряженные частицы плазмы удерживаются в системе. Это приводит к многократному повышению концентрации ионов вокруг подложки по сравнению с зеркальной системой и МРС с одиночным магнетроном.

При сравнении параметров напыления в трех системах (2 магнетрона с замкнутой конфигурацией магнитного поля, 2 магнетрона с зеркальной конфигурацией магнитных силовых линий, одиночный магнетрон с несбалансированным полем) видно, что они дают примерно одинаковую скорость осаждения пленки ($\sim 250 \text{ нм/мин}$), но система с замкнутой конфигурацией магнитного поля обеспечивает наибольшие плотности ионного тока и отношения потока ионов к потоку нейтральных атомов на подложку. Особенно заметна разница между данными типами МРС при увеличении расстояния между мишенью одного из магнетронов и подложкой. Таким образом, изменяя конфигурацию магнитного поля в камере и расстояние, можно регулировать степень ионного воздействия на подложку.

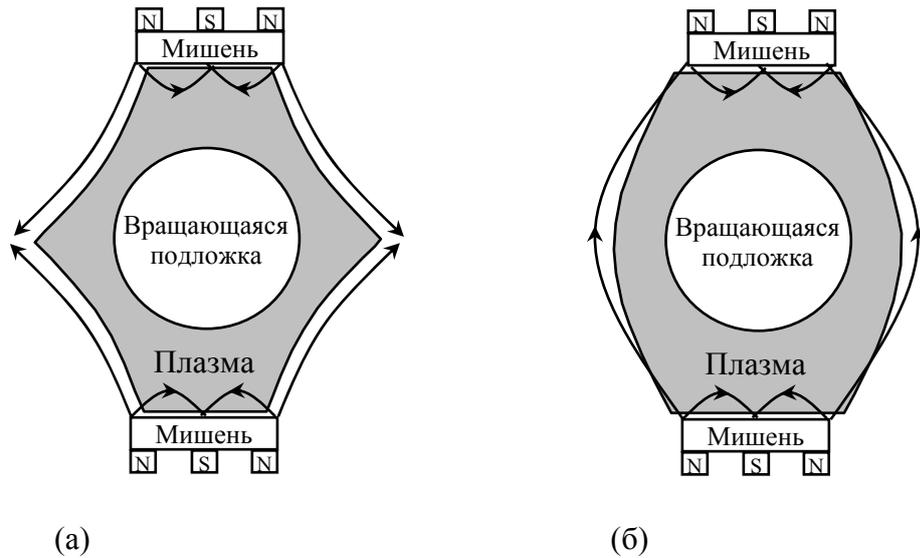


Рис. 1.4. MPC с двумя магнетронами и объемным магнитным полем.
 а – зеркальная конфигурация магнитного поля; б – замкнутая конфигурация магнитного поля.

1.1.5. MPC с устройствами для дополнительной ионизации газа.

Часто для получения пленок высокой чистоты, без примеси газа, равномерного запыления глубоких канавок и отверстий с субмикронными размерами, необходимо обеспечить работу MPC при пониженном давлении рабочего газа. Также пониженное давление необходимо в тех случаях, когда надо использовать эффекты ионной бомбардировки при осаждении пленок и покрытий, при этом надо увеличить концентрацию ионов в плазме около подложки, соответственно, повысить коэффициент ионизации газа и распыленного вещества. В этих случаях применяются дополнительные устройства для ионизации газа.

Самый простой способ дополнительной ионизации заключается во введении вспомогательного накаливаемого катода эмитирующего электроны в промежуток между мишенью и подложкой. Но поскольку накаливаемые катоды нельзя эксплуатировать в среде реакционных газов, а также из-за сильного нагрева подложек тепловым излучением накаливаемых катодов, более предпочтительно применять для ионизации газа ненакаливаемые элементы и в первую очередь ВЧ и СВЧ устройства.

Наибольшее распространение получили ВЧ-системы с индуктором (магнетронные системы с индукционной плазмой), охватывающим пространство между мишенью магнетрона и подложкой (рис. 1.5) [17,23]. Частота питания индуктора составляет

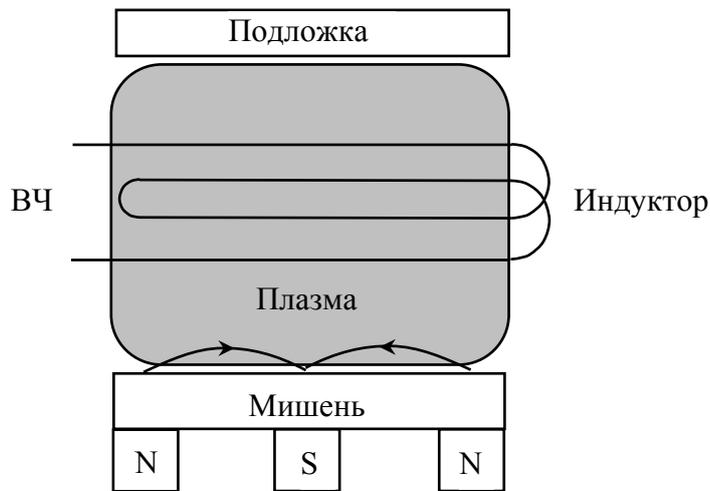


Рис. 1.5. МРС с дополнительной ВЧ ионизацией.

единицы-десятки мегагерц. В системах данного типа достигнута высокая степень ионизации газовых и распыленных частиц, и существенно снижено рабочее давление плазмообразующего газа. В МРС с индукционным ионизатором используют как немодулированное ВЧ, так и импульсное или низкочастотное напряжение на мишень магнетрона и подложку. Применение импульсной модуляции позволяет снизить тепловую нагрузку на подложку, повысить равномерность распределения газа в системе, поднять электронную температуру в плазме индукционного разряда и увеличить ионный ток на подложку. СВЧ-разряд с электронным циклотронным резонансом может существовать при весьма низких давлениях ($< 0,1$ Па), поэтому он также используется для дополнительной ионизации газов МРС.

1.1.6. МРС с импульсным питанием.

Для получения тонких пленок и покрытий сложного состава с использованием простых исходных веществ применяются технологии распыления в среде реакционных газов. В последнее время для этих целей обычно используются импульсные магнетронные разряды.

Импульсные режимы питания магнетронов позволяют снизить тепловые нагрузки на подложку и мишень, за счет увеличения скважности импульсов, а также наносить многокомпонентные покрытия путем поочередного распыления нескольких мишеней, в результате чего получаются покрытия практически однородного состава. Кроме того, в

импульсном режиме можно увеличить плотность разрядного тока и повысить степень ионизации распыленного вещества до 40% и выше.

При использовании МРС с импульсным питанием применяются в основном три схемы использования магнетронов [16,24,25]:

- одиночный;
- двойные или спаренные магнетроны, расположенные рядом и параллельно на одной стороне технологической камеры;
- несколько магнетронов, расположенных на разных сторонах технологической камеры, напротив друг друга.

1.1.6.1. МРС с биполярным питанием.

В середине 90-х были предложены методы биполярного импульсного магнетронного осаждения пленок и среднечастотного магнетронного осаждения пленок на переменном токе в реактивном режиме. Оба метода используют изменение знака напряжения на катоде, компенсируя рост заряда на поверхности мишени. Схематическое изображение биполярного импульсного питания показано на рис. 1.6.

При биполярном импульсном питании полярность напряжения на катоде меняется с отрицательной на положительную. Во время отрицательного импульса ионы рабочего газа бомбардируют мишень, выбивая с ее поверхности атомы материала, а во время положительного импульса электроны извлекаются из плазмы, разряжая все заряженные

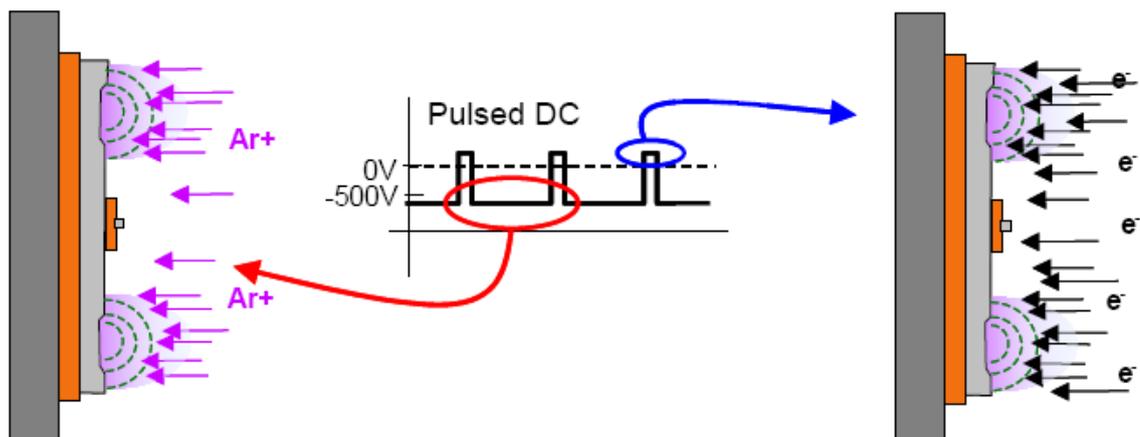


Рис. 1.6. Схематическое изображение биполярного импульсного питания [10].

области мишени. Величина и длительность отрицательного импульса больше, чем положительного импульса. Этот способ питания чаще всего используется для реактивного магнетронного распыления. Частота импульсов обычно находится в диапазоне 40-100 кГц, но может достигать 350 кГц. Помимо частоты, вторым самым важным параметром является коэффициент заполнения, который определяется как длительность отрицательного импульса, разделенная на период. Показано, что если коэффициент заполнения составляет менее 65-70 %, то дугообразования не происходит даже при длительной работе в реактивном режиме [26].

Одним из недостатков биполярного импульсного реактивного магнетронного распыления является то, что при длительной работе непроводящая пленка может закрыть всю поверхность вакуумной камеры (анода). Электроны из плазмы не уходят на анод (нет замкнутого контура электрической цепи), происходит увеличение катодного напряжения, и разряд в конечном итоге гаснет. Этот эффект известен как «исчезающий анод». Для предотвращения потери анода его обычно защищают или скрывают (используют экраны, щетки и т.д.) [27].

1.1.6.2. Дуальное магнетронное распыление.

При дуальном магнетронном распылении два одинаковых электрически изолированных друг от друга магнетрона питаются среднечастотным переменным током как показано на рис. 1.7. Один из выводов источника питания подключен к одному магнетрону, а второй вывод к другому магнетрону. В такой ситуации одну половину периода один магнетрон работает катодом, а другой – анодом. В другую половину периода – наоборот. Мишень магнетрона, работающего в данную половину периода катодом, избавляется в это время от излишнего диэлектрика. Таким образом, поверхности мишеней поочередно очищаются, что не дает вырасти там толстому сплошному слою диэлектрика, и это позволяет предотвратить «исчезновение анода». Первая информация по дуальному магнетрону исходила от Este и Westwood [28], которые применили его для реактивного осаждения оксидов и нитридов.

Дуальное магнетронное распыление широко используется промышленностью для нанесения покрытий на автомобильные и архитектурные стекла, рулонные материалы, где требуется устойчивый режим работы в течение длительного времени. Обычно частота

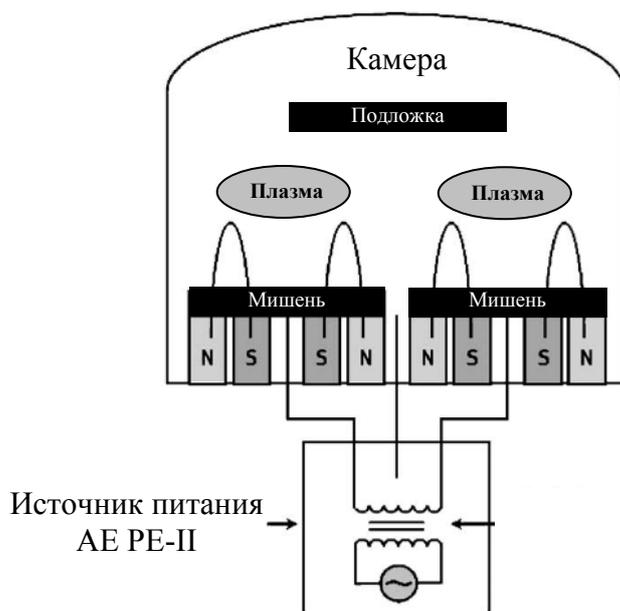


Рис. 1.7. Схематическое изображение дуальной МРС.

Переменного тока составляет 40 кГц, но в некоторых случаях она изменяется от 40 до 80 кГц. Недостатком дуального магнетронного распыления является то, что необходимо наличие двух магнетронов и что работе мишеней в качестве анодов мешает окружающее их магнитное поле. Оно препятствует движению электронов и увеличивает анодное падение потенциала, что, в свою очередь, снижает скорость распыления.

1.1.6.3. МРС с дополнительным анодом.

Относительно новой технологией использования питания переменным током средней частоты является распыление с дополнительным анодом [29]. При такой конструкции распылительной системы используются два вспомогательных анода и один катод, подключенный к средней точки трансформатора, как показано на рис. 1.8.

Дополнительные аноды попеременно работают как анод или как дополнительный катод. Когда один из электродов является дополнительным катодом, он очищается ионами, извлекаемыми из плазмы. Постоянная смена полярности напряжения, обычно с частотой 40 кГц, между электродами препятствует росту непроводящей пленки и возникновению дуг. Катод всегда имеет отрицательный потенциал относительно плазмы за исключением момента переключения между полупериодами. В это время потенциал мишени положителен относительно потенциала плазмы и электроны, извлекаемые из плазмы, разряжают заряженные области мишени.

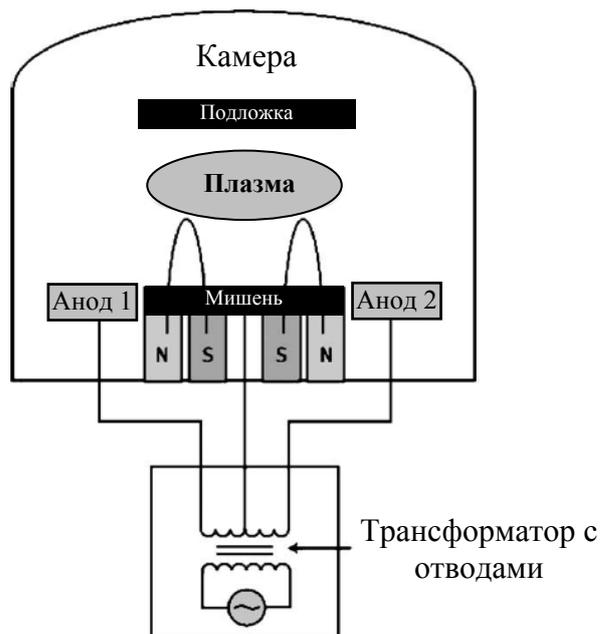


Рис. 1.8. Схематическое изображение МРС с дополнительным анодом.

Преимуществом распылительной системы с дополнительным анодом является решение проблемы «исчезновения анода» и уменьшение зарядки как двух анодных элементов, так и поверхности мишени одиночного магнетрона. Стоимость по сравнению с дуальным магнетронным распылением уменьшена за счет применения одиночного магнетрона.

К недостаткам этого метода можно отнести то, что когда один из анодов работает как дополнительный катод, он распыляется ионами, что может стать причиной появления примесей в пленке. Для устранения этого недостатка аноды делают из того же материала, что и мишень.

Необходимо также принимать во внимание другие факторы при сравнении биполярного импульсного питания, питания переменным током средней частоты и распыление с дополнительным анодом. Скорость осаждения покрытия при одинаковой средней мощности в биполярном режиме выше, чем в дуальном магнетронном распылении. В дуальном магнетроне электронный ток в магнитной ловушке должен восстанавливаться каждый полупериод, что приводит к большему рассеянию энергии за период, чем при биполярном импульсном питании. Если частота импульсного биполярного питания не меньше приблизительно 10 кГц электронный ток существенно не уменьшается между импульсами, таким образом, энергия, рассеянная за период намного

меньше, чем для процесса питания переменным током средней частоты. Так как уменьшение электронного тока минимально, выброс напряжения в начале отрицательного импульса меньше для биполярного питания по сравнению со среднечастотным питанием, поэтому снижается высокоэнергетический поток электронов в начале импульса, следовательно, происходит меньший нагрев подложки.

Большим преимуществом дуального магнетронного распыления является возможность создавать источники питания очень большой мощности (200 кВт и выше), например, в технологиях нанесения покрытий на архитектурные стекла. В принципе возможно создание биполярных импульсных источников питания большой мощности, но их стоимость очень высока.

1.1.7. Сильноточные МРС.

Дальнейшим развитием импульсных МРС стало применение сильноточного импульсного магнетронного распыления (НППМС – от англ. high-power impulse magnetron sputtering). Типичные для НППМС униполярные сильноточные импульсы, которые подаются на мишень (катод) приводят к высоким импульсным концентрациям электронов (до $6 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$) вблизи мишени [30]. Экспериментальные исследования показали, что электронная температура в импульсе достигает приблизительно 10 eV и импульсная плотность плазмы на три порядка величины выше, чем при магнетронном разряде постоянного тока (dcMS) [31]. В результате достигается высокая степень ионизации не только атомов газа, но и распыленных частиц. Подавая отрицательное напряжение смещения на подложку можно регулировать энергию ионов, бомбардирующих растущую пленку, тем самым, управляя ее свойствами. Фактически, высокое отношение концентрации ионов к концентрации нейтралов в НППМС позволяет наносить сверхплотные и гладкие металлические покрытия [32], пленки сложного состава [33] (оксиды, нитриды), управлять фазовым составом и увеличивать удельную проводимость покрытий [34]. Другим преимуществом НППМС является повышенная адгезия покрытий и возможность их напыления в отверстия субмикронного размера для полупроводниковой промышленности. Основным недостатком НППМС – пониженная скорость осаждения пленки (несколько десятков процентов от скорости осаждения при постоянном и среднечастотном магнетронном распылении) [35].

Общей чертой НРРМС разряда является высокая степень ионизации распыляемого материала, как результат высоких скоростей ионизации электронным ударом из-за высокой плотности плазмы. Многие исследования показали, что степень ионизации в НРРМС зависит от материала мишени [35] и импульсной мощности, прикладываемой к мишени [36]. В частности ионизация была низкой для частиц с малым сечением ионизации электронным ударом (σ_i) и высоким потенциалом ионизации (IP_A), например углерод (4,5 %) и высокой для частиц с большим σ_i и низким IP_A , например титан (90%) и медь (70%). Кроме того, увеличение импульсной мощности (тока) приводит к росту плотности плазмы [36].

Высокие импульсные токи в НРРМС влияют также на состав плазмы вблизи мишени. В частности показано, что на состав плазмы воздействует нагревание рабочего газа перед мишенью во время импульса. Этот эффект известен как разрежение газа и был описан в работе [37] для плазмы магнетронного разряда на постоянном токе. Показано, что энергия распыленных частиц передается атомам аргона, приводя к уменьшению количества последних и избытку металлических частиц напротив мишени. В НРРМС эффект газового разрежения проявляется сильнее чем при магнетронном распылении на постоянном токе. Это объясняется высокими импульсными токами при НРРМС, которые приводят к мгновенному (во время импульса) росту скорости распыления мишени вплоть до 2 порядков величины по сравнению с dcMS. Оптическая эмиссионная спектроскопия также показала увеличение доли металла и уменьшение доли аргона в разряде [36].

Кроме того, было обнаружено, что скорость осаждения сильно зависит от величины импульсного тока разряда. Это объясняется резко выраженным газовым разрежением в НРРМС по сравнению с dcMS и как следствие увеличением доли ионизованного распыляемого материала вблизи мишени, увеличивая вероятность металлического ионного распыления [36]. Этот эффект известен как самораспыление и ведет к уменьшению скорости эрозии мишени, т.к. коэффициент самораспыления мишени ионами металла (Y^{M+}) ниже, чем коэффициент распыления ионами аргона (Y^{Ar+}). В работе [35] была предложена модель, по которой самораспыление было основной причиной малой скорости распыления в НРРМС, следовательно, скорости в НРРМС будут выше, чем в dcMS, когда $Y^{M+} \gg Y^{Ar+}$. Также показано, что вероятность самораспыления, имеющее место во время НРРМС, увеличивается с увеличением импульсного тока на мишени. В результате наблюдается уменьшение скорости осаждения при увеличении импульсного тока. Кроме того, увеличение импульсного тока сопровождается увеличением напряжения

на мишени [36], которое в свою очередь, приводит к более высокому выходу материала. Когда напыление производится при постоянной средней мощности, более высокое напряжение в НРРМС приводит к более низкому току на мишень, по сравнению с dcMS, то есть меньше частиц участвует в распылении мишени. Поэтому очевидно, что проблема скорости осаждения в НРРМС более сложна по сравнению с dcMS и является результатом конкуренции между уменьшением эффективного коэффициента распыления в результате самораспыления, уменьшением скорости эрозии (распыления) мишени в результате уменьшения среднего тока на катоде и увеличением коэффициента распыления в результате увеличенного напряжения на мишени. Кроме того, процесс реактивного НРРМС затрудняется присутствием химически активного газа. Он влияет на состав и электрические характеристики мишени, которые в свою очередь также влияют на скорость осаждения пленок.

1.2. Характеристики магнетронного разряда и их влияние на параметры наносимых покрытий.

Основной особенностью магнетронного разряда является локализация плазмы перед мишенью (катодом) [38]. Это достигается за счет комбинации электрических и магнитных полей. Величина напряженности магнитного поля составляет приблизительно 50-200 мТ, так чтобы электроны находились под влиянием магнитного поля, а ионы нет. Электроны, находящиеся в скрещенных электрических и магнитных полях, движутся по траектории типа циклоиды, что приводит к очень высокой эффективности ионизации. Поэтому, магнетронный разряд может поддерживаться при низких давлениях ($<10^{-2}$ Па) и/или более высоких плотностях тока, чем в обычном тлеющем разряде.

Принципиальная схема магнетронного разряда показана на рис. 1.9 (а). Поверхность мишени, находящаяся над полюсами магнитной системы, интенсивно распыляется и имеет форму замкнутой дорожки, геометрия которой определяется магнитной системой. При подаче отрицательного напряжения на катод возбуждается аномальный тлеющий разряд. Наличие магнитного поля позволяет локализовать плазму разряда у мишени. Эмитированные с катода под действием бомбардировки ионами рабочего газа электроны захватываются магнитным полем, им сообщается сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям у поверхности мишени. Электроны оказываются в ловушке, создаваемой с одной стороны магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой стороны мишенью, находящейся под отрицательным потенциалом,

отталкивающей электроны. Электроны осциллируют в этой ловушке, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа.

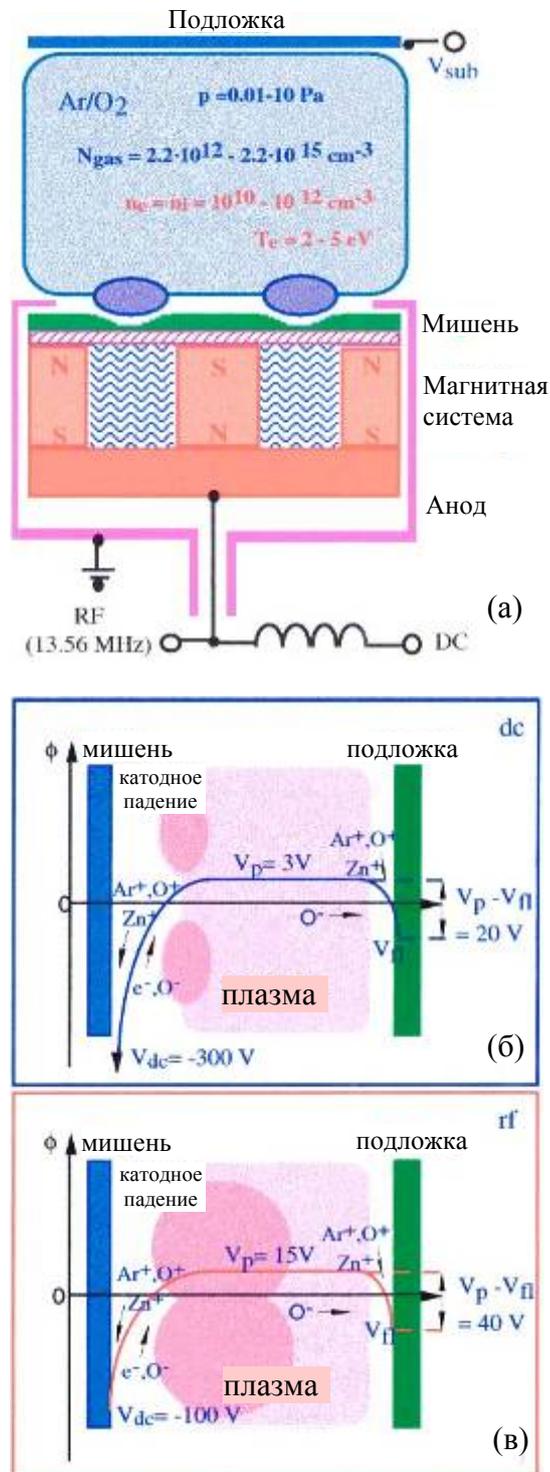


Рис. 1.9. Принципиальная схема магнетронного разряда (а), распределение потенциала плазмы в магнетронном разряде на постоянном токе (б) и распределение потенциала плазмы в ВЧ магнетронном разряде (в) [9].

Таким образом, большая часть энергии электрона используется на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к росту концентрации положительных ионов у поверхности мишени. Это обуславливает увеличение интенсивности ионной бомбардировки мишени и значительный рост скорости распыления.

Распределение потенциала между мишенью и подложкой является основой процесса напыления пленки. Это распределение определяет энергию ионов и нейтральных частиц, которые влияют на процесс осаждения покрытий. Параметры разряда, такие как рабочее давление, мощность разряда, конфигурация магнитного поля (сбалансированный или несбалансированный магнетроны) и способ питания (постоянным током, высокочастотное питание и др.) влияют на распределение потенциала, следовательно, и на энергию частиц.

Разряды постоянного тока позволяют распылять металлическую мишень. Главным достоинством магнетронных систем с таким типом разряда заключается в простоте источников питания и за счет этого относительно низкой стоимости напылительных установок, что привлекательно для применения в промышленных масштабах. Однако при этом возникают проблемы, связанные с частым возникновением дуг на мишени, а также образование на электродах диэлектрических слоев в результате химического взаимодействия распыленного вещества с реакционным газом.

При распылении диэлектриков, состав которых близок к составу покрытий, обычно используют разряды высокой частоты, которые позволяют получить высокую плотность плазмы при низких давлениях, что влияет на качество напыляемых пленок. Это важно при решении различных задач, например, для получения высокопрочных покрытий. Однако ВЧ разряд имеют ряд существенных недостатков: низкую скорость напыления и невысокий КПД, сложность согласования схем питания, проблемы экранировки и опасность облучения персонала. Всё это приводит к высокой стоимости источников питания и установок, в которых используется ВЧ разряд.

Если при эксплуатации МРС с разрядами постоянного тока стоимость источника питания составляет около 500 \$ за 1 кВт мощности, а при импульсном питании МРС стоимость источника биполярного питания 700 \$ за 1кВт, то при использовании МРС с ВЧ питанием стоимость источника питания с системами согласования составляет 15000 \$ за 1 кВт мощности.

Для получения ТСО плёнок необходимы следующие условия: как можно более высокая плотность ионов, бомбардирующих подложку при низкой энергии частиц,

которая не должна превышать 50 эВ, при этом желательно получить высокую скорость напыления. Поэтому интересно сравнить разряд постоянного тока и ВЧ разряды, поскольку параметры плазмы и условия напыления пленок (в частности ТСО) в них имеют существенные различия.

На рис. 1.9(б) и (в) приведены распределения потенциала плазмы для постоянного и ВЧ магнетронного разряда соответственно. Распределение потенциала в постоянном и ВЧ разряде отличается из-за различных механизмов ионизации. Разрядное напряжение в ВЧ режиме намного ниже, чем в постоянном режиме при той же средней мощности. Это и приводит к различию процессов на мишени и в плазменном объеме при различных способах питания магнетрона [39]. Разряд постоянного тока основан на эмиссии вторичных электронов с катода под действием ионной бомбардировки. Поэтому, для поддержания разряда необходимы большие напряжения на мишени, т.к. электронная эмиссия увеличивается почти линейно с увеличением энергии ионов [40]. С другой стороны, ВЧ плазма генерируется главным образом за счет ионизации электронами, которые выполняют колебательные движения в плазменном объеме. Электроны осциллируют с частотой 13,56 МГц, в то время как ионы нет, вследствие большой массы. Этот вид возбуждения является более эффективным по сравнению с ионизацией вторичными электронами и приводит к более низким напряжениям питания (рис.1.10(а)). Однако, удержание электронов в магнитной ловушке не столь эффективно как при разряде на постоянном токе. Это происходит из-за того, что во время положительного полупериода мишень является анодом. Поэтому, плотность плазмы возле подложки при ВЧ разряде существенно выше.

Коэффициент распыления линейно зависит от энергии ионов [41]:

$$S = \text{const} (E_{\text{ion}} - E_{\text{thres}}) = \text{const} e(V_p - V_{\text{dc}} - V_{\text{thres}}), \quad (1)$$

где E_{thres} – пороговая энергия, V_p – потенциал плазмы, V_{dc} – потенциал катода. Yamamura и Itoh [42] вывели полуэмпирическую формулу для пороговой энергии распыления:

$$E_{\text{thres}} = 8U_s (M_1/M_2)^{2/5}, \quad (2)$$

где U_s – поверхностный потенциальный барьер, $M_{1,2}$ – массовые числа бомбардируемых ионов и атомов мишени соответственно.

Низкие разрядные напряжения приводят к более низким скоростям осаждения для ВЧ магнетронного разряда по сравнению с процессом распыления на постоянном токе при условии равной средней мощности (рис 1.10 (б)).

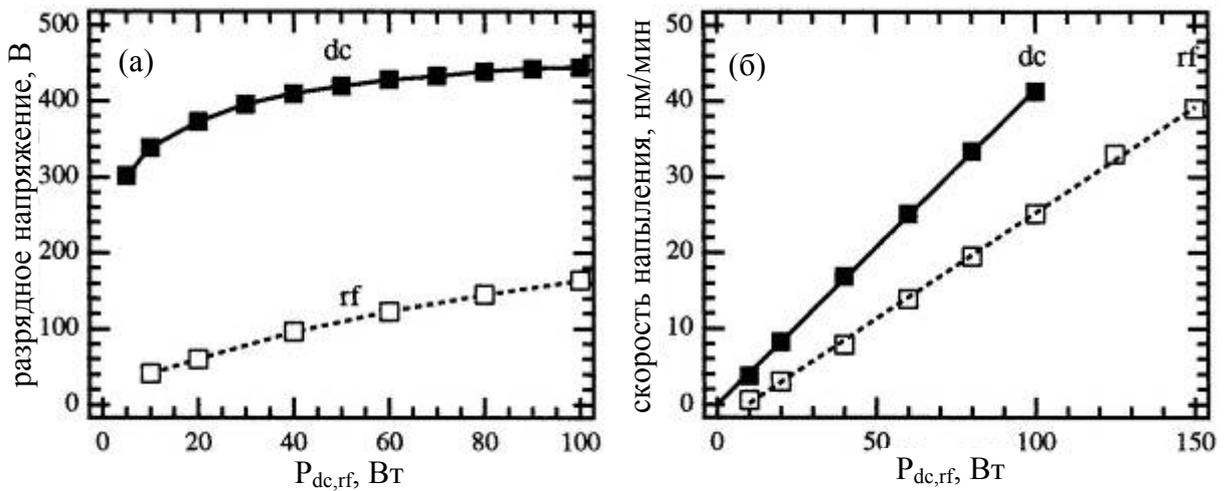


Рис. 1.10 Зависимости напряжения на мишени (а) и скорости напыления (б) от мощности разряда для ВЧ (rf) и постоянного режимов (dc) [43].

Скорость осаждения пропорциональна мощности разряда. Это свойство магнетронного разряда выгодно для управления процессом нанесения покрытий. Скорости осаждения в режиме распыления на постоянном токе в 1,5-2 раза выше, чем при ВЧ распылении.

Скорость распыления R пропорциональна коэффициенту распыления S и $I(1-\gamma)$, где I – разрядный ток, γ – коэффициент вторичной электронной эмиссии:

$$R = \text{const } SI(1-\gamma). \quad (3)$$

Объединяя (1) и (3) получаем:

$$R = \text{const } eI(1-\gamma)(V_{\text{ion}} - V_{\text{thres}})$$

$$R = \text{const } eI(1-\gamma) |V_{\text{dc}}| (1 + (V_p - V_{\text{thres}}) / |V_{\text{dc}}|)$$

$$R = \text{const } eP(1-\gamma) (1 + (V_p - V_{\text{thres}}) / |V_{\text{dc}}|), \quad (4)$$

где P – мощность разряда.

Из формулы (4) можно сделать выводы:

- 1) Скорость осаждения определена энергией ионов распыляющих мишень
- 2) Энергия отраженных атомов аргона более высока для постоянного питания, чем для ВЧ питания.

Распределение потенциала (рис. 1.9 (б) и 1.9 (в)) показывает, что положительные ионы (Ar^+ , O^+ , Zn^+) ускоряются в катодном падении ($V_p - V_{\text{dc}}$), приводя к распылению мишени. С другой стороны, электроны и отрицательные ионы (O^-) двигаются от мишени к подложке.

Вместе с отраженными нейтральными атомами аргона энергетичные отрицательные ионы могут достигать подложки и влиять на характеристики пленок. В случае ВЧ разряда область плотной плазмы распространяется к подложке [44], что вызывает более интенсивную ионную бомбардировку растущего покрытия (рис.1.9(б)). Плотность ионного тока на подложку почти не зависит от рабочего давления (ниже 1 Па) (рис.1.11).

Это означает, что перезарядка ионов в двойном слое перед подложкой не играет роли. Плотность тока в ВЧ разряде приблизительно в 2,5 раза выше, чем при постоянном токе. Только высокоэнергетичные электроны способны преодолеть потенциальный барьер, поэтому электронный ток на подложку низок по сравнению с обычным тлеющим разрядом. Нейтральные частицы и энергетичные отрицательные ионы способны бомбардировать подложку.

Для нанесения оксидных пленок в атмосфере чистого аргона требуется использование керамических (оксидных) мишеней. Хотя этот метод прост, он не очень хорошо подходит для применения в промышленных масштабах, т.к. керамические мишени дороги и механически хрупки. Другим способом нанесения пленок сложного состава (в нашем случае оксиды металлов) является так называемое реактивное распыление. При этом способе осаждения используются главным образом металлические мишени, которые распыляются в атмосфере аргона и химически активного газа (в нашем случае кислорода). Процесс реактивного магнетронного распыления очень привлекательный метод ввиду того, что можно осаждать покрытия различного химического состава, изменяя парциальное давление реактивных газов. Кроме того, скорость осаждения покрытий при использовании этой технологии обычно выше, чем при

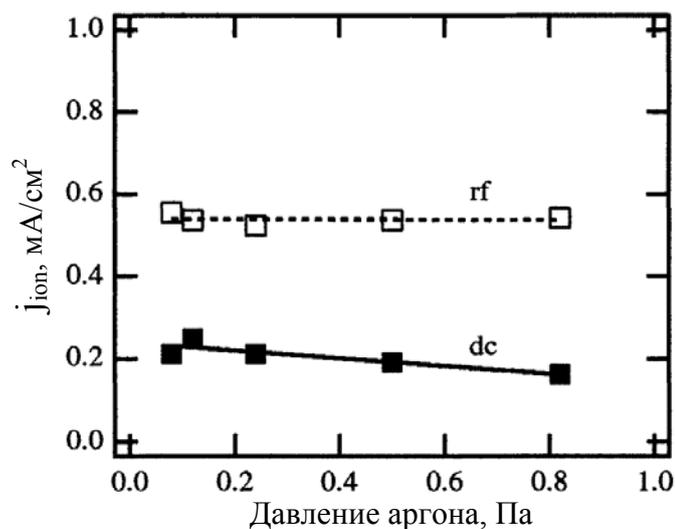


Рис. 1.11. Зависимость плотности ионного тока на подложку от рабочего давления для ВЧ разряда (rf) и разряда на постоянном токе (dc) [45].

распылении керамических мишеней. Другим преимуществом является возможность использования источников питания постоянного тока. Однако реактивное магнетронное распыление часто требует тщательного контроля процесса напыления, т.к. заданные свойства покрытия могут быть получены только в узком диапазоне рабочих параметров. На рис. 1.12(а) изображена зависимость напряжения разряда от парциального давления кислорода при распылении керамической и металлической мишеней в ВЧ и постоянном режиме. В случае распыления на постоянном токе (кривая 1) металлической мишени напряжение разряда демонстрирует ступенчатое изменение при определенном парциальном давлении кислорода.

Видно, что в соответствии с изменением напряжения на мишени уменьшается скорость осаждения покрытия (рис.1.12(б)). Это может быть объяснено изменением состояния поверхности мишени в зависимости от парциального давления кислорода. При низких давлениях поверхность мишени является металлической с относительно низкой вторичной электронной эмиссией и высокой скоростью распыления. С увеличением расхода кислорода поверхность мишени окисляется. Для цинка это характеризуется более высокой вторичной электронной эмиссией и снижением скорости распыления. Именно переход из металлического к оксидному режиму мишени определяет рабочий режим процесса реактивного магнетронного распыления.

На рис. 1.12(в) приведена зависимость удельного сопротивления ZnO:Al пленки от парциального давления кислорода. Видно, что когда расход кислорода мал (металлический режим) удельное сопротивление и прозрачность в видимом диапазоне также низки. Увеличение парциального давления кислорода приводит к требуемой прозрачности ZnO:Al пленки с низким удельным сопротивлением. При дальнейшем увеличении давления увеличивается прозрачность, но при этом значительно возрастает удельное сопротивление из-за почти полного окисления цинка до ZnO и алюминия до Al₂O₃. При ВЧ питании не происходит ступенчатого изменения напряжения разряда по причине того, что ВЧ разряд практически не зависит от вторичной электронной эмиссии с поверхности мишени (кривая 2).

При реактивном распылении могут иметь место режимы гистерезиса и стабильного процесса, когда расход кислорода изменяется во время напыления. Часть химически активного газа расходуется во время процесса в результате включения его в растущую пленку. Этот процесс можно рассматривать как внутренний насос для кислорода, который уменьшает его парциальное давление в рабочей камере. Когда скорость откачки (S_i) этого

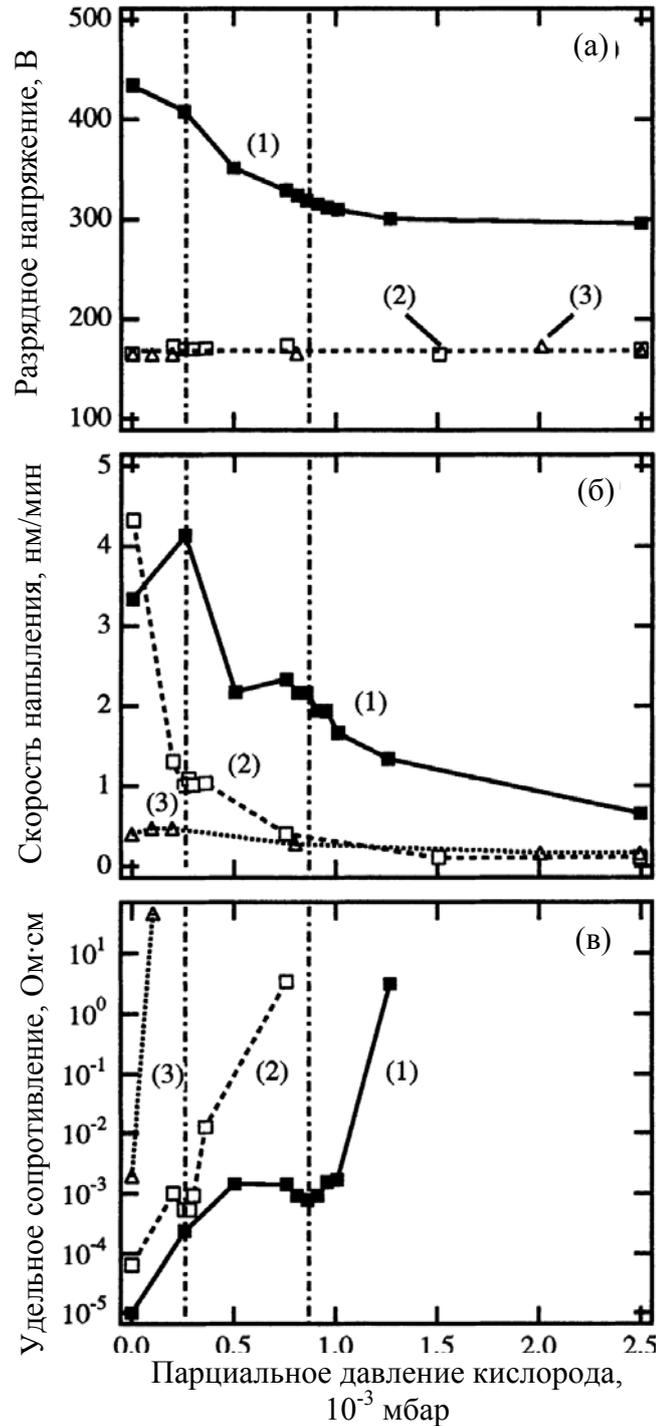


Рис. 1.12. Зависимость напряжения на мишени (а), скорости напыления (б) и удельного сопротивления пленок (в) от парциального давления кислорода для распыления Zn:Al мишени на постоянном токе (кривая 1), ВЧ распыления Zn:Al мишени (кривая 2) и ВЧ распыления керамической мишени ZnO:Al₂O₃ (кривая 3) [9].

внутреннего насоса (состоящего из площади мишени и общей площади осажденного материала) становится сопоставима скорости откачки внешнего вакуумного насоса (S_e), тогда наблюдается явление гистерезиса. Для стабильной работы магнетрона в процессе

реактивного распыления необходимо использовать вакуумные насосы с высокой скоростью откачки ($Se/Si > 10$) [46].

Для промышленного осаждения покрытий используется напыление в переходном (между металлическим и оксидным) режиме, т.к. он характеризуется наибольшими скоростями напыления. В промышленности для стабилизации парциального давления химически активных газов часто используется управление процессом с обратной связью.

В качестве обратной связи используются различные физические принципы:

- масс-спектрометрия,
- оптическая эмиссионная спектроскопия,
- датчик кислорода (λ -зонд),
- контроль напряжения разряда.

Это меняет зависимость парциального давления кислорода (P_{O_2min}) от скорости роста, т.е. мощности разряда, как показано на рис. 1.13(a). Для реактивного распыления на постоянном токе необходимо более высокое P_{O_2min} по сравнению с ВЧ распылением, благодаря тому, что в ВЧ разряде более высокое содержание активного (атомарного и возбужденного) кислорода. Когда полное давление увеличивается, парциальное давление кислорода, которое необходимо для нанесения пленки с минимальным удельным сопротивлением так же увеличивается, хотя скорость напыления остается постоянной и минимальное удельное сопротивление составляло $3,5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см (рис.1.13(б)) [47].

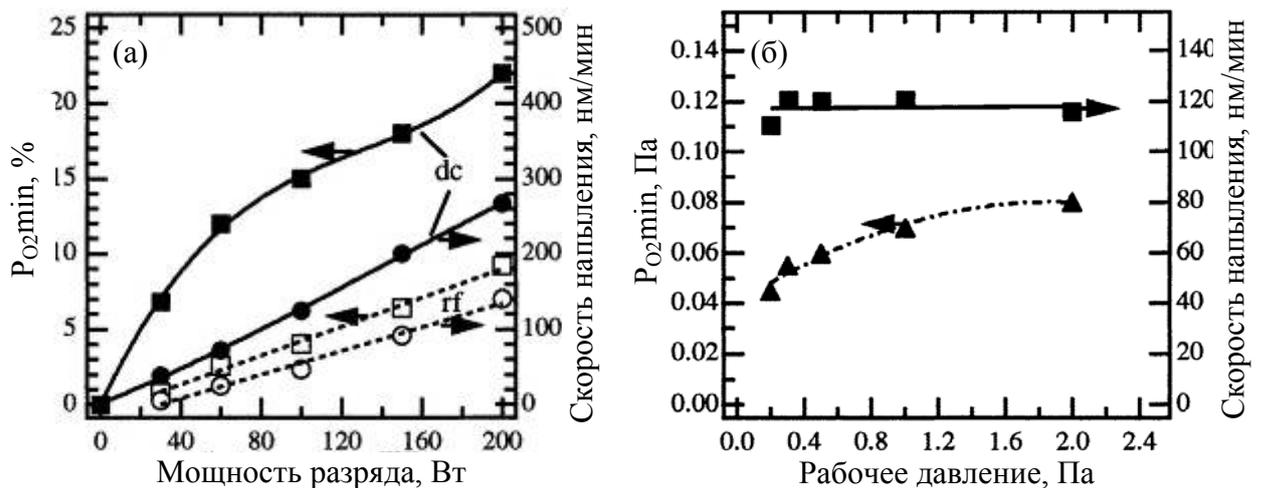


Рис. 1.13. Зависимости парциального давления кислорода при минимальном удельном сопротивлении (P_{O_2min}) и скорости напыления покрытия от мощности разряда (а) и рабочего давления (б) [47].

Вероятное объяснение этого эффекта связано с известной моделью зонной структуры Торнтона (Thornton) [9]. Согласно этой модели высокое давление аргона во время напыления приводит к покрытию с “клиновидными кристаллами, разделенными свободными границами” из-за низкой энергии распыляемых частиц, которые вносят вклад в рост пленки. Также энергия распыляемых частиц влияет на эффективность окисления растущего покрытия. При низких давлениях (0,2 Па) частицы (Zn, Al, O) имеют длину свободного пробега (4 см) сопоставимую с расстоянием между мишенью и подложкой.

В результате высоких энергий частицы обладают повышенной поверхностной подвижностью и поэтому большим шансом сформировать ZnO с адсорбированными атомами кислорода. При более высоких давлениях длина свободного пробега уменьшается (4 мм при 2 Па), что приводит к термализации частиц формирующих пленку. Поэтому, поверхностная подвижность этих частиц уменьшается. Следовательно, уменьшается возможность окисления. Это компенсируется более высокими парциальными давлениями кислорода для достижения минимального удельного сопротивления.

1.3. Нанесение прозрачных проводящих оксидов методом магнетронного распыления: связь между параметрами напыления и электрофизическими свойствами.

Для получения высококачественных пленок с заданными свойствами необходимо регулировать параметры плазмы. Поэтому очень важным вопросом при нанесении TCO пленок методом магнетронного распыления является влияние параметров плазмы на свойства покрытий. Используемый для нанесения TCO метод магнетронного распыления позволяет контролировать изменение условий осаждения покрытия, определяющих электрофизические и структурные свойства пленок.

1.3.1. Влияние энергетического воздействия на свойства TCO покрытий.

При магнетронном распылении кроме напыляемого материала подложку бомбардируют ионы и электроны, как схематично показано на рис. 1.14. Кроме того, должно приниматься во внимание излучение от плазмы, а иногда и от горячей поверхности мишени. Результаты воздействия высокоэнергетичных частиц на поверхность твердого тела приведены на рис. 1.14 [48]. Из этого рисунка ясно, что энергия частиц значительно влияет на процесс роста покрытия.

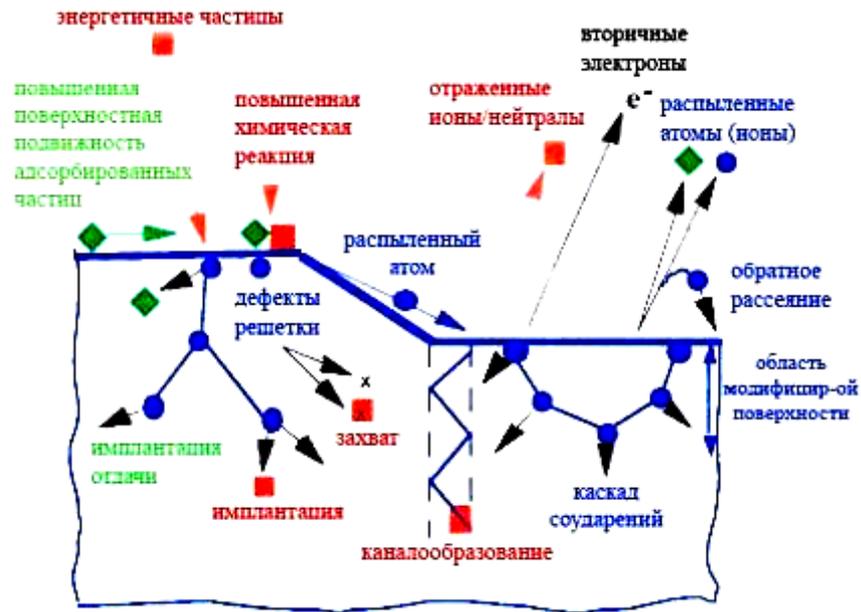


Рис. 1.14 Воздействие высокоэнергетических частиц на поверхность твердого тела [48]

Хотя многие авторы сообщают о зависимости свойств покрытий от параметров осаждения, например, рабочего давления, мощности разряда и температуры подложки, недостаточно данных о прямой корреляции между параметрами плазмы, такими как энергия ионов, температура электронов, отношение ионов к нейтралам на подложке и характеристиками ТСО пленок.

Важным параметром при нанесении покрытий является тепловая мощность или энергия, подводимая магнетроном, которая определяет равновесную температуру подложки и растущей пленки. В то время как тепловая мощность для высокочастотного магнетронного разряда почти не зависит от рабочего давления, в разряде на постоянном токе происходит существенное уменьшение тепловой мощности подложки при увеличении давления с 0,08 до 0,8 Па (рис.1.15). В большинстве случаев тепловое воздействие на подложку в ВЧ разряде больше, чем в разряде на постоянном токе (при одинаковой средней мощности).

Энергия, подводимая к подложке (и растущей пленке), является результатом воздействия различных частиц:

- электронов и ионов из плазмы (P_e и P_i)
- нейтральных частиц, которые формируют пленку (P_n^f)
- (быстрые) нейтральные частицы рабочих газов (P_n)

Подробный анализ воздействия частиц при ВЧ распылении и распылении на постоянном токе керамической мишени приведен в таблице 1.1 [45]. Видно, что энергия, подводимая к подложке ионами во время ВЧ напыления намного выше (примерно в пять раз) по сравнению с распылением на постоянном токе. С другой стороны, разница между измеряемой полной энергией ($P_{\text{полная}}$) и вкладом от ионов, электронов и нейтральных частиц (P_{Σ}) более высока для постоянного режима по сравнению с ВЧ возбуждением. Это различие может быть приписано высокоэнергетичным частицам (преимущественно отраженным от мишени и нейтрализованным ионам аргона) [38].

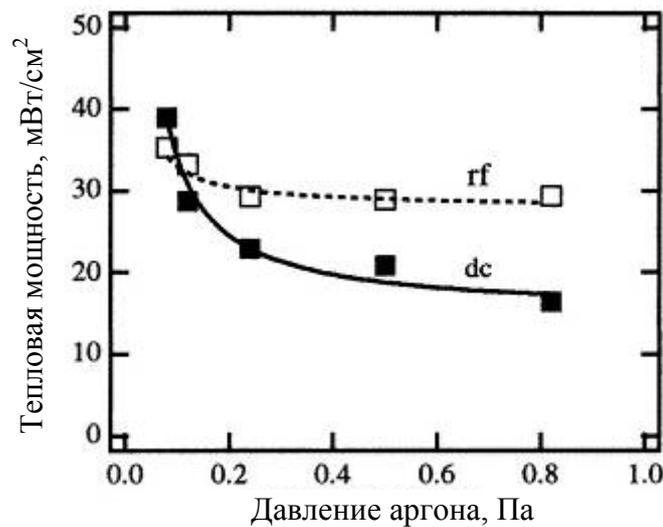


Рис. 1.15 Зависимость тепловой мощности от давления аргона для разряда на постоянном токе (dc) и ВЧ разряда (rf) [45].

Таблица 1.1. Вклад частиц в тепловую мощность, подводимую к подложке.

Источник энергии	P_i (Ar^+)	P_e (e^-)	P_n^f (Zn, O)	P_{Σ}	$P_{\text{полная}}$	$P_{\text{полная}} - P_{\Sigma}$
P/S (мВт/см²) DC	5,3	1,9	2,3	9,5	15,6	6,1
P/S (мВт/см²) ВЧ	23,2	5,5	0,7	29,4	32,0	2,6

где P_i — энергия ионов, P_e — энергия электронов, P_n^f — энергия нейтралов, P_{Σ} — сумма P_i , P_e и P_n^f .

Эти частицы ответственны за поперечное распределение удельного сопротивления по подложке во время нанесения ZnO [49]. Из-за более высокого катодного падения, в разряде на постоянном токе, доля полной энергии подводимой к подложке выше по сравнению с ВЧ разрядом. Энергетичные частицы, двигаясь от мишени к подложке, соударяются с атомами рабочего газа, что приводит к их термализации. Поэтому, полная энергия в постоянном режиме существенно зависит от давления (рис.1.15). С другой стороны, ионный ток насыщения не зависит от давления, т.к. двойной слой перед подложкой, который ионы должны преодолеть, намного меньше и таким образом столкновений не происходит в диапазоне давлений меньше приблизительно 5 Па. Кроме более высокой ионной плотности тока насыщения, ВЧ разряд также характеризуется более высокими энергиями ионов, бомбардирующих подложку, находящуюся под плавающим потенциалом.

Важным параметром, который влияет на рост и характеристики покрытия, является отношение ионов к атомам j_i/j_n бомбардирующих подложку. Экспериментально [50] и теоретически [51] показано, что высокое отношение ионов к атомам выгодно для (эпитаксиального) роста покрытия при низких температурах. На рисунке 1.16 показана зависимость отношения ионов к атомам от мощности разряда и давления аргона.

ВЧ разряд характеризуется более высоким отношением j_i/j_n (примерно в 4-10 раз) по сравнению с разрядом на постоянном токе. Также принимая во внимание более высокие энергии ионов в ВЧ разряде, можно сказать, что энергия, подводимая к подложке ионами аргона выше, чем в постоянном режиме.

Отношение атомарных и молекулярных ионизованных частиц (O^+/O_2^+ и Zn^+/ZnO^+) на подложке намного выше для ВЧ возбуждения по сравнению с распылением на постоянном токе. Это указывает на более высокую электронную температуру и плотность плазмы в ВЧ разряде, приводя к более высокому шансу на диссоциацию молекулярных частиц. Более низкая энергия диссоциации ZnO (2,9 эВ) по сравнению с O_2 (5,1 эВ) приводит к более высокому отношению Zn^+/ZnO^+ по сравнению с O^+/O_2^+ . Из-за ионизации, диссоциации и возбуждения кислорода в плазме происходит формирование химически активных частиц, таких как атомарный и возбужденный кислород. Эти частицы способствуют окислению атомов металла в растущей пленке. Поэтому, необходимо добавлять небольшое количество кислорода при ВЧ распылении для получения пленок с заданной прозрачностью.

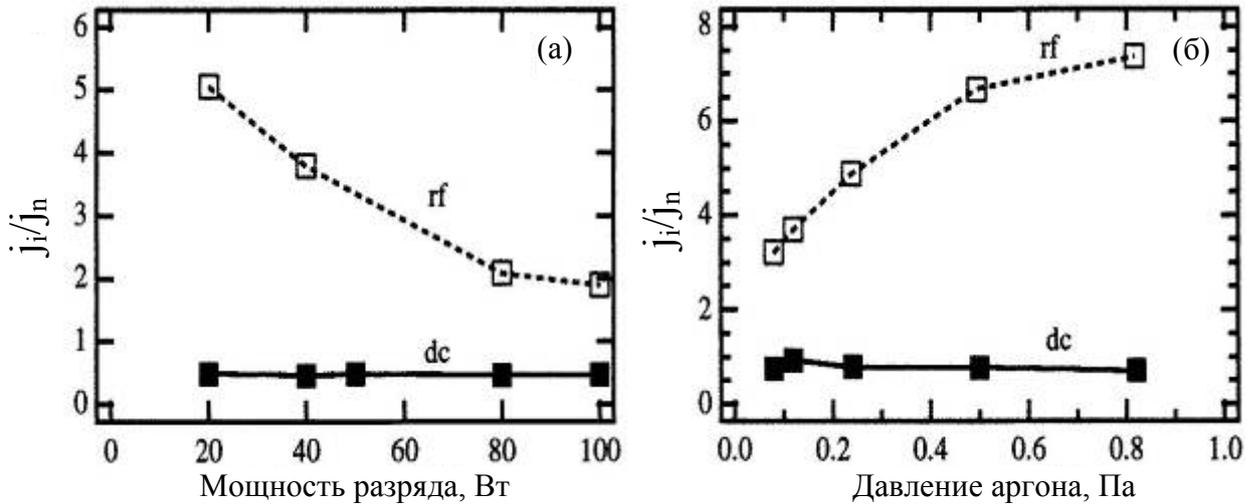


Рис. 1.16. Зависимость отношения ионов к атомам на подложке от мощности разряда (а) и давления аргона (б) для разряда на постоянном токе и ВЧ разряда [43].

1.3.2. Свойства пленок прозрачных проводящих оксидов

Прозрачные проводящие оксиды принадлежат к классу полупроводников с широкой запрещенной зоной. Прозрачность в видимой области длин волн определяется широкой запрещенной зоной $E_g > 3\text{эВ}$. Как типичные представители полупроводниковых соединений эти оксиды могут быть проводящими за счет собственных (дефекты) или примесных (легирующие добавки) носителей заряда. Некоторые из свойств оксида цинка приведены в таблице 1.2 вместе со свойствами других важных материалов ТСО: In_2O_3 и SnO_2 . Если эти полупроводники наносятся без внутренних дефектов кристаллической решетки или легирующих добавок их удельное сопротивление очень высоко (порядка $>10^7$ Ом·см).

Таблица 1.2. Свойства ТСО материалов

Характеристика	In_2O_3	SnO_2	ZnO
Ширина запрещенной зоны E_g (эВ)	3,75	3,7	3,4
Температура плавления ($^{\circ}\text{C}$)	~2000	>1930	1975
Теплота образования (эВ)	9,7	6,0	3,6
Плотность ($\text{г}/\text{см}^3$)	7,12	6,99	5,67
Диэлектрическая постоянная	9	9	8,1
Эффективная масса электрона m/m_e	0,3	0,28	0,28
Легирующие добавки	Sn, Ti, Zr, F, Cl	Sb, F, (As, P), Cl	B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl
Кристаллическая структура	Кубическая	Тетрагональная	Гексагональная
Параметр решетки (нм)	a: 1,012	a: 0,474 c: 0,319	a: 0,325 c: 0,5207
Тепловое расширение α (300 К) (K^{-1})	6,7	\parallel C: 3,7 \perp C: 4,0	\parallel C: 2,92 \perp C: 4,75
Температура плавления металла ($^{\circ}\text{C}$)	157	232	420

Низкое сопротивление может быть достигнуто двумя способами.

- Созданием внутренних дефектов в кристалле (например, кислородные вакансии или металлические атомы замещения в узлах кристаллической решетки)
- Введением легирующих добавок (металлы с одним дополнительным электроном проводимости в узлах кристаллической подрешетки цинка или галогены с одним недостающим электроном в узлах кристаллической подрешетки кислорода)

Первая возможность может быть реализована во время осаждения за счет тщательной регулировки парциального давления кислорода и скорости нанесения. Другим способом является процесс восстановления оксида после напыления, например, отжиг в вакууме или в атмосфере, содержащей водород [52]. Однако было обнаружено, что такие пленки демонстрируют свойства, которые не очень хорошо подходят для практического применения. Недостатком этих методов является, во-первых, высокое удельное сопротивление (приблизительно $10^{-2} - 10^{-3}$ Ом·см), во-вторых, эти пленки не устойчивы в условиях окружающей среды (особенно при повышенных температурах) из-за повторного окисления пленок с дефицитом кислорода. Поэтому, в большинстве случаев для нанесения ТСО покрытий используются легирующие добавки (таблица 1.2).

В действительности, во время осаждения легированных оксидных пленок методами реактивного и неактивного распыления происходят оба механизма легирования. При увеличении парциального давления кислорода во время (или после) осаждения легирующие добавки в узлах металлической подрешетки окисляются и теряют свой легирующий эффект. Другая сложность возникает из-за изменения фазового состава, структуры и морфологии покрытия при изменении параметров осаждения, особенно парциального давления кислорода.

1.3.2.1. Электрофизические свойства.

Когда используется реактивное магнетронное распыление металлической мишени, зависимость удельного сопротивления от парциального давления кислорода имеет характерный минимум (рис.1.12(в)). При измерении холловской подвижности (μ), концентрации носителей заряда (N) и удельного сопротивления (ρ) пленок оксида цинка, легированного алюминием (ZnO:Al), было обнаружено, что этот минимум вызван зависимостью подвижности носителей заряда от давления кислорода (рис. 1.17) [47].

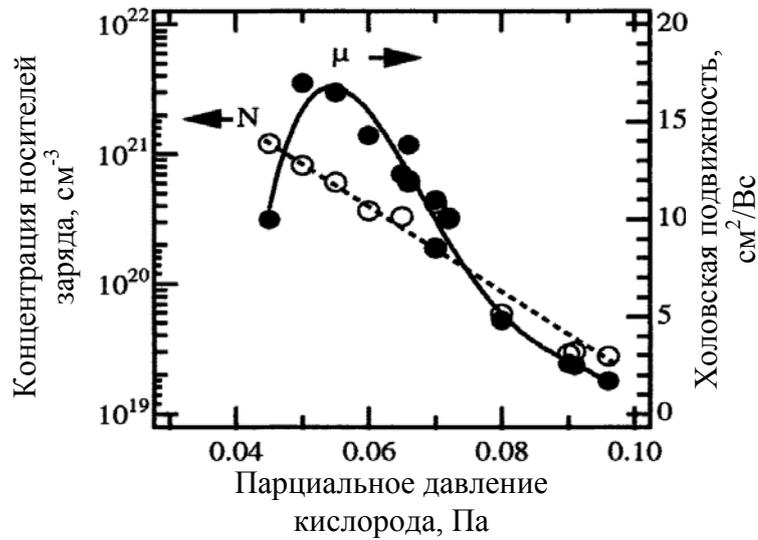


Рис. 1.17. Зависимость концентрации носителей заряда (N) и холловской подвижности (μ) от парциального давления кислорода для реактивного магнетронного распыления Zn:Al мишени на постоянном токе [47].

При давлениях кислорода меньше примерно 0,06 Па в пленках наблюдается существенный дефицит кислорода, что приводит к их низкой прозрачности. Содержание алюминия в пленке составляет приблизительно 2 ат.% (соответствует 2 вес.% Al в мишени) в области парциальных давлений кислорода, где пленки прозрачны. Преимущественное встраивание Al в покрытие (увеличивается примерно в 3 раза) наблюдается при низких давлениях кислорода. Это можно объяснить более сильным сродством кислорода к алюминию и более высокой вероятности перераспыления цинка по сравнению с алюминием из-за более низкой температуры плавления цинка [53]. Был оценен фазовый состав выращенных пленок, учитывая, что возникают только три фазы: ZnO, Al₂O₃ и Zn. Возникновение чистой алюминиевой фазы при низких парциальных давлениях кислорода не учитывалось, т.к. ZnO и Al₂O₃ имеют различную теплоту образования (3,6 эВ для ZnO и 8,5 эВ для Al₂O₃), благоприятствуя образованию оксида алюминия. Уменьшение давления кислорода приводит к уменьшению фазы ZnO и соответственно к увеличению не окисленного, т.е. металлического цинка. Именно этот металлический цинк приводит к затемнению пленок при низких парциальных давлениях кислорода. Однако только фаза гексагонального оксида цинка может быть обнаружена методом рентгеновской дифракции возле минимального значения удельного сопротивления из-за маленького размера зерна цинковой и алюминиевой фаз. С увеличением парциального давления кислорода уменьшается не только концентрация

носителей заряда, но и холловская подвижность (рис.1.17) в результате влияния границ зерен на перенос электронов. Уменьшение концентрации носителей зарядов увеличивает потенциальный барьер между зернами, что приводит к более низкой подвижности [54].

Интересные результаты получены при построении зависимости электрофизических параметров пленок от размера зерна. Оба параметра показывают сильную зависимость от размера зерна (рис.1.18). Это является доказательством значительного влияния характеристик кристаллической структуры (размера зерна, напряжений, дефектов) на электрофизические свойства пленок оксида цинка. Подобные зависимости обнаружены для ZnO, SnO₂ и ITO пленок [55-57].

Концентрация носителей зарядов уменьшается почти на два порядка при увеличении парциального давления кислорода с 0,04 до 0,1 Па, что соответствует 8-20% общего рабочего давления. Наибольшая концентрация носителей заряда ($1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) наблюдается при электрической активации 60% алюминия. Очевидно, что только часть алюминия в пленках находится в узлах подрешетки цинка, где он может действовать как легирующая добавка. При увеличении парциального давления кислорода концентрация носителей заряда уменьшается из-за окисления алюминия в пленке до оксида алюминия (Al₂O₃) и таким образом алюминий перестает быть легирующей добавкой.

Важность ионного ассистирования во время процесса осаждения покрытия была исследована в работе [43]. Используя метод комбинированного ВЧ и постоянного магнетронного распыления, бомбардировка растущей пленки может изменяться

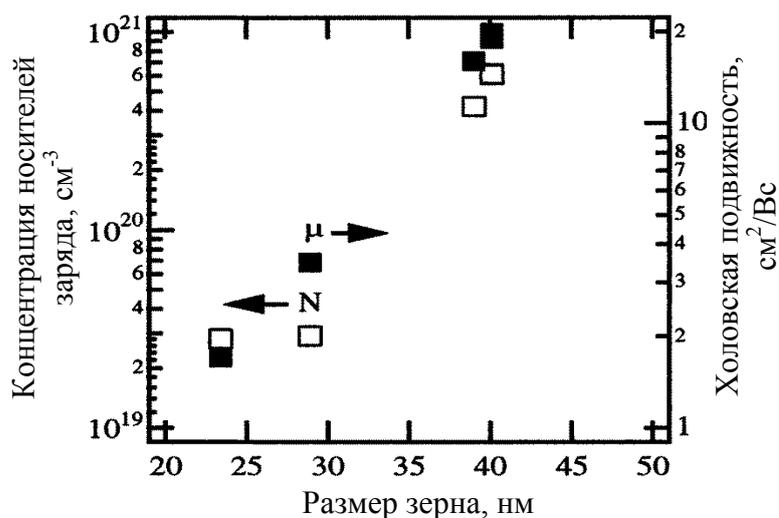


Рис. 1.18. Зависимость концентрации носителей заряда (N) и холловской подвижности (μ) от размера зерна ZnO:Al пленок [47].

непрерывно. Зависимость μ , N и ρ для ZnO:Al пленок при различных отношениях $P_{dc}/(P_{dc}+P_{rf})$ показана на рисунке 1.19. Видно, что пленки, полученные при ВЧ разряде, обладают более низким удельным сопротивлением, чем при разряде на постоянном токе (примерно в 2,5 раза) из-за увеличения холловской подвижности и концентрации носителей заряда. Структурный анализ показал, что увеличение N и μ вызвано более низкими механическими напряжениями в пленках при ВЧ распылении. Высокие энергии частиц (выше приблизительно 50 эВ [58]), бомбардирующих подложку, приводят к возникновению дефектов в кристаллической решетке, что вызывает уменьшение подвижности носителей зарядов и увеличение удельного сопротивления [49]. Используя низкие разрядные напряжения или высокие рабочие давления можно уменьшить проблему с бомбардировкой растущей пленки.

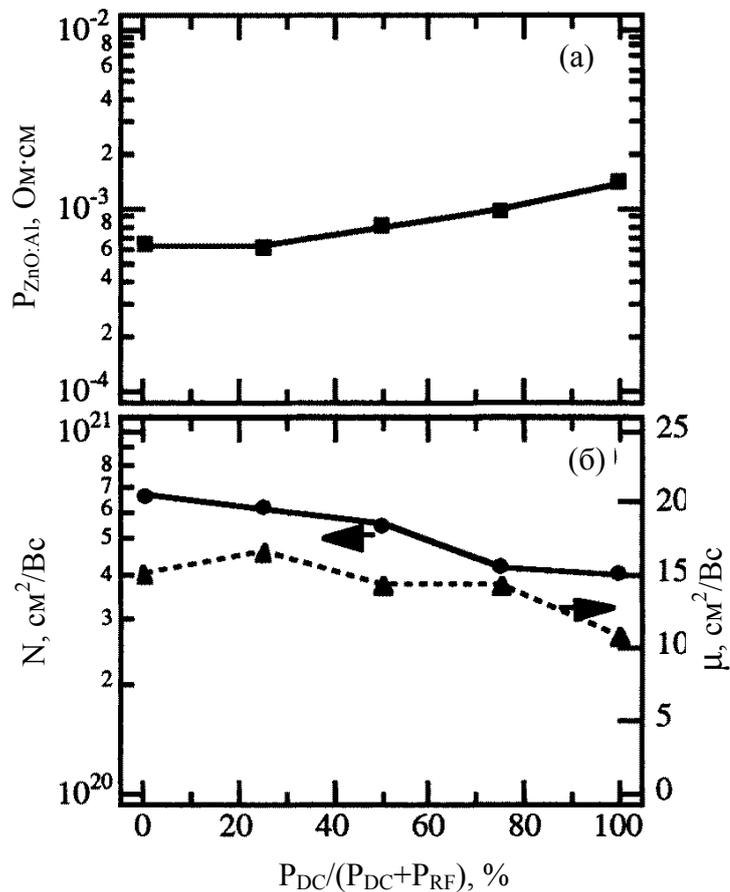


Рис. 1.19. Зависимость удельного сопротивления (а), концентрации носителей заряда и холловской подвижности (б) ZnO:Al пленок от отношения мощностей разряда на постоянном токе и ВЧ разряда [43].

Из анализа литературных данных магнетронного осаждения ZnO пленок (таблица 1.3) могут быть сделаны следующие выводы:

- Для оксида цинка в качестве легирующего элемента чаще всего используется алюминий. Однако использование других легирующих элементов (B, Ga, In, Si) приводит к значениям удельных сопротивлений, сопоставимым с ZnO:Al.
- Наименьшее удельное сопротивление для поликристаллических пленок оксида цинка составляет приблизительно $2 \cdot 10^{-4}$ Ом·см.
- Удельное сопротивление обратно пропорционально концентрации носителей заряда.
- Холловская подвижность составляет от 10 до 60 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ без корреляции с концентрацией носителей заряда.
- Холловская подвижность демонстрирует тенденцию к увеличению с ростом температуры подложки.

Наименьшие значения удельного сопротивления ZnO пленок ($\sim 1,9 \cdot 10^{-4}$ Ом·см) осаждаемых при комнатной температуре получены при использовании специального метода осаждения, когда подложки устанавливались не параллельно, а перпендикулярно мишени магнетрона [49]. Такая конфигурация позволяет избежать бомбардировки пленок высокоэнергетичными частицами, например, отрицательными ионами кислорода и нейтралами аргона, отраженными от поверхности мишени.

Фундаментальные физические ограничения удельного сопротивления ТСО пленок были исследованы в работе [59]. В ней был проведен анализ литературных данных удельного сопротивления для ITO, SnO₂ и ZnO пленок и его сравнение с теоретическим ограничением, рассчитанным для рассеяния на ионизованных примесях (рис.1.20).

Все три оксида демонстрируют похожее поведение: удельное сопротивление обратно пропорционально концентрации носителей заряда и теория рассеяния на ионизованных примесях устанавливает нижний предел его величины. При высоких концентрациях носителей заряда подвижность не ограничена потенциальными барьерами между зернами [60]. Среди трех оксидов ITO пленки приближаются к теоретически возможным значениям вследствие того, что они демонстрируют самую высокую подвижность.

Таблица 1.3. Данные электрических параметров пленки оксида цинка, нанесенные магнетронным напылением [9]

ZnO:Al	(1998)	Zn:Al	$4,2 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{20}$	57	300	0,21	DCRMS
		Zn:Al	$4,0 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{20}$	32	300	0,15	ACRVS
ZnO:Al	(1998)	Zn:Al ₂ O ₃	$7,7 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{20}$	19,5	RT	0,5	DCMS
ZnO:Ga	(1998)	Zn:Ga ₂ O ₃	$5,9 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{20}$	20	RT	0,5	DCMS
ZnO:Al	(1998)	ZnO:Al	$6,5 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{20}$	15	RT	0,8	RFMS
		ZnO:Al	$1,4 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{20}$	10	RT	0,8	DCMS
ZnO:Al	(1998)	ZnAl ₂ 2wt%	$2,7 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{20}$	28	270	0,5	DCRMS
ZnO:Al	(1998)	Zn:Al ₂ O ₃ 2 wt%	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{21}$	30	250	0,75	DCRMS
ZnO:Al	(1997)	Zn:Al ₂ O ₃	$4,7 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{20}$	15	150	0,2	RFMS
ZnO:Al	(1997)	Zn:Al ₂ O ₃	$2,8 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{20}$	39	270	0,38	RFMS
ZnO:Al	(1994)	Zn:Al 2wt %	$4,5 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{20}$	17	RT	0,5	DCRMS
ZnO:Al	(1994)	Zn: Al ₂ O ₃ 2wt %	$3,6 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{20}$	37	350	1,5	DCMS
ZnO:B		ZnO+B ₂ H ₆	$4,0 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{20}$	60	200	1,5	DCMS
ZnO:Al	(1993)	Zn:Al	$2,7 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{20}$	53	450	0,8	DCRMS
ZnO:Al	(1992)	ZnO:Al 1,3 wt %	$5,3 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{20}$	20	200	0,1	DCRMS
ZnO:Al	(1991)	Zn:Al	$2,5 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{20}$	36	350	1,0	DCRMS
ZnO:Al	(1991)	Zn:Al	$5,0 \times 10^{-4}$	-	-	180	0,2	DCRMS ^b
ZnO:In		ZnIn	$1,4 \times 10^{-3}$	-	-	220	0,2	DCRMS ^b
ZnO:Al	(1991)	Zn:Al ₂ O ₃ 2 wt%	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{21}$	34	150	1,33	RFMS ^b
ZnO:Ga	(1991)	Zn:Ga ₂ O ₃ 5 wt %	$5,9 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{21}$	7	30	0,38	RFMS
ZnO:Al	(1988)	ZnO+Al 2 at %	$5,4 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{20}$	26	30	0,38	RFMS
ZnO:Al	(1989)	ZnO:Al ₂ O ₃ 2 wt%	$3,3 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{20}$	22,5	200	0,8	RFMS ^b
ZnO:Si		ZnO:SiO ₂ 2 wt%	$3,9 \times 10^{-4}$	-	-	200	0,8	RFMS ^b
ZnO:In	(1987)	ZnO:In ₂ O ₃ 2 wt%	$3,0 \times 10^{-4}$	-	-	30	0,38	RFMS ^b
ZnO:Al	(1985)	Zn:Al ₂ O ₃ 2 wt%	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{21}$	22	30	0,5	RFMS ^b

DCRMS – реактивное магнетронное распыление на постоянном токе,
 ACRMS – реактивное магнетронное распыление,
 DCMS – магнетронное распыление керамической мишени на постоянном токе,
 RFMS – ВЧ магнетронное распыление.

^b – Подложка расположена перпендикулярно мишени.

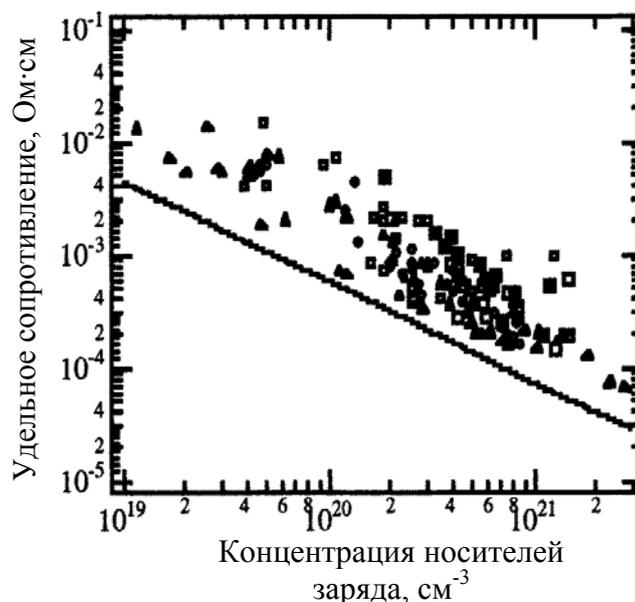


Рис. 1.20. Зависимость удельного сопротивления ТСО пленок от концентрации носителей заряда по данным литературы для ITO (Δ), SnO₂ (\circ) и ZnO (\square). Линия – теоретический нижний предел удельного сопротивления [59].

Подвижность в ТСО пленках легированных металлом должна быть более высокой по сравнению с созданием кислородных вакансий. Однако в случае оксида индия легированного оловом этого не наблюдалось [61]. Можно сделать вывод, что добавление металлических примесей делает ТСО пленки более устойчивыми к окислению в атмосферных условиях, особенно при повышенных температурах. Принимая во внимание этот факт следует отметить, что примеси (например, Al, В, Ga, In и Si в ZnO) действуют как геттеры для кислорода через образование соответствующего оксида, создавая, таким образом, кислородные вакансии в решетке ТСО.

Подводя итог можно сделать вывод, что почти достигнуто теоретическое ограничение удельного сопротивления ТСО пленок и различия между тремя типами оксидов являются не очень большими. Дальнейшее увеличение концентрации носителей заряда ограничено уменьшением прозрачности в видимой области спектра за счет поглощения свободными носителями. Поэтому, единственной возможностью улучшить электрофизические свойства пленок является увеличение подвижности. Это может быть достигнуто за счет осаждения пленок с лучшими кристаллографическими свойствами (низкими механическими напряжениями, более крупными зернами). Однако, в однородно легированных ТСО пленках подвижность также ограничена значением приблизительно $90 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ из-за рассеяния на ионизованных примесях. Перспективным способом

улучшения подвижности в пленках ТСО может являться модулированное легирование, которое используется с 1970х годов для увеличения подвижности в структуре GaAs-Al_xGa_{1-x}As [62]. В основе этой идеи лежит использование многослойных полупроводящих пленок с различным содержанием легирующих добавок. В то время как сильнолегированные слои являются источником носителей заряда, транспортировка электронов происходит в низколегированных слоях, подвижность в которых не ограничена рассеянием на ионизованных примесях [63].

1.3.2.2. Структурные и механические свойства.

Из литературы известно, что структура пленок ZnO строго зависит от условий нанесения. Оксид цинка имеет явную (001) текстуру, которая означает, что почти все его кристаллиты (гексагональные) перпендикулярны поверхности подложки [64]. Однако, степень текстуры, размер зерна и механические напряжения в пленках существенно зависят от условий их роста.

На рис. 1.21 (а) изображены (002) дифракционные пики для различных парциальных давлений кислорода. С повышением давления кислорода уменьшается интенсивность пиков, а их ширина увеличивается, и положение пиков смещается в меньшие значения по сравнению со справочными данными пиков порошка оксида цинка. Эти изменения происходят по причине, во-первых, отличия в размерах зерна (расширение и уменьшение интенсивности) во-вторых, внутренних сжимающих напряжений (сдвиг пиков).

На рис. 1.21 (б) приведена зависимость размеров зерна и напряжений в пленках от парциального давления кислорода. Покрытия с наименьшими удельными сопротивлениями имеют наибольший размер зерна и самые низкие внутренние напряжения. Это может объясняться замещением алюминия в узлах подрешетки цинка, приводя к самому эффективному легированию пленок. При больших и меньших концентрациях кислорода формируется корунд (Al₂O₃), который представляет собой отдельную фазу, что приводит к возникновению сжимающих напряжений в пленках. Для определения влияния условий осаждения на структурные свойства ZnO были измерены механические напряжения в легированных и нелегированных пленках. В микроэлектронике и тонкопленочных технологиях известно, что механические напряжения влияют не только на адгезию тонкопленочных структур, но также и на их электрофизические параметры [65].

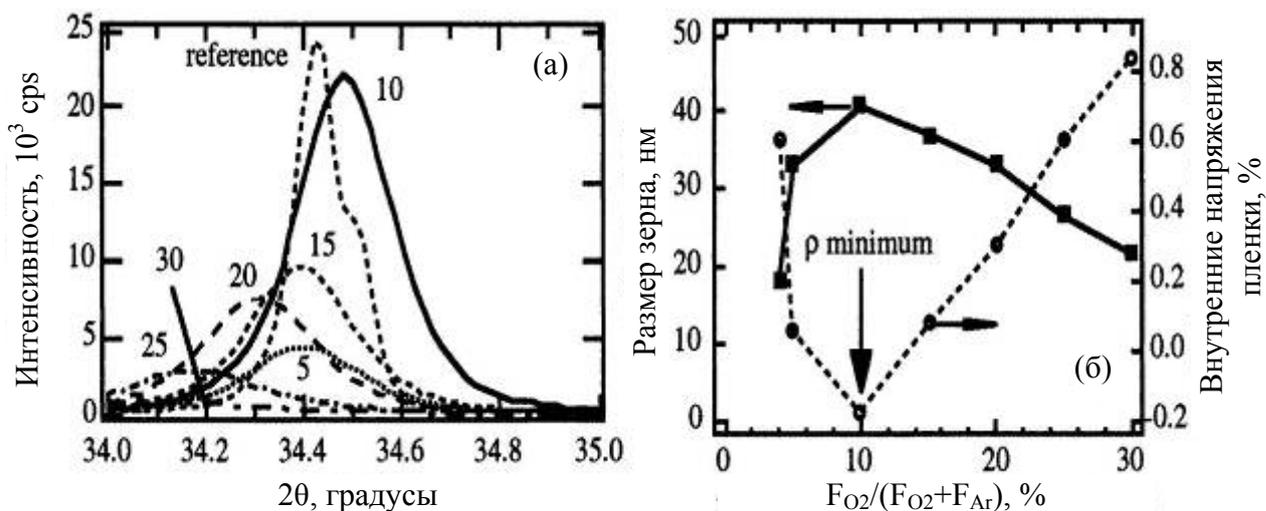


Рис. 1.21. Изображения (002) дифракционных пиков при различных парциальных давлениях кислорода (а) и зависимость размера зерна и внутренних напряжений от удельного расхода кислорода (б) [64].

На рис. 1.22 приведена зависимость величины внутренних напряжений от рабочего давления. Все пленки испытывают сжимающие внутренние напряжения (отрицательные значения напряжений), которые уменьшаются при увеличении давления.

Подводя итог можно сказать, что осаждение прозрачных проводящих покрытий является сложной задачей, состоящей из подбора структуры и фазового состава тонких поликристаллических полупроводящих пленок. Из-за взаимосвязи между стехиометрией и структурой необходим тщательный подбор параметров нанесения покрытий для того, чтобы получить прозрачные пленки с низким удельным сопротивлением.

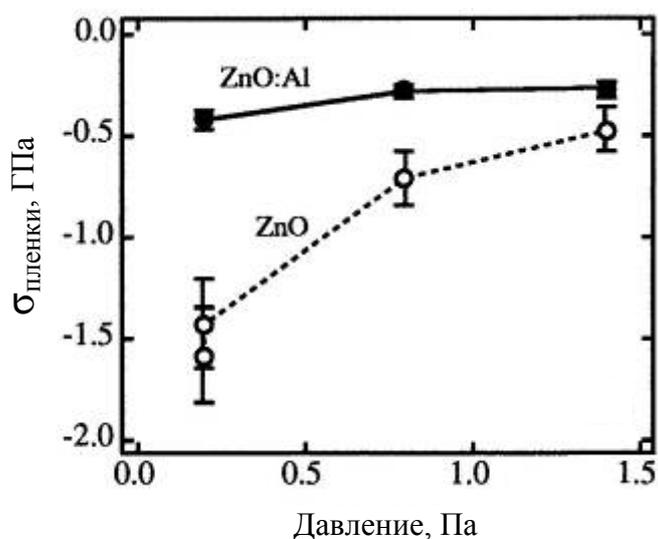


Рис. 1.22. Зависимость размера зерна и внутренних напряжений от рабочего давления для ZnO:Al и ZnO пленок [43].

В последнее время, наряду с постоянным и ВЧ разрядом, привлек большое внимание для получения оксидных пленок метод импульсного магнетронного распыления, в частности биполярного, т.к. он имеет более высокую скорость осаждения бездефектных пленок по сравнению с магнетронным ВЧ распылением. Кроме того, среднечастотный импульсный магнетронный разряд препятствует дугообразованию и обеспечивает устойчивость реактивного распыления. Корректный выбор параметров, таких как частота, режима работы и обратного напряжения может приводить к расширению рабочих параметров без дугообразования и улучшению структурных и оптических свойств ZnO:Al пленок.

В работе [66] ZnO:Al пленки наносились на стеклянные подложки методом биполярного импульсного магнетронного распыления керамической мишени (99 ат.% ZnO и 1 ат.% Al₂O₃). Частота импульсов изменялась от 10 до 50 кГц при температуре подложки 400⁰С и давлении аргона 5 мТорр.

Рентгеновские дифрактограммы показали, что все пленки имеют преимущественную ориентацию кристаллов в плоскости (002). При этом максимальное значение интенсивности этих пиков наблюдалось, когда частота импульсов составляла 30 кГц. На рис. 1.23 показана зависимость замера зерна ZnO:Al пленок от частоты импульсов. Наибольший размер кристаллитов наблюдался при частоте следования импульсов 30 кГц и уменьшался при увеличении частоты.

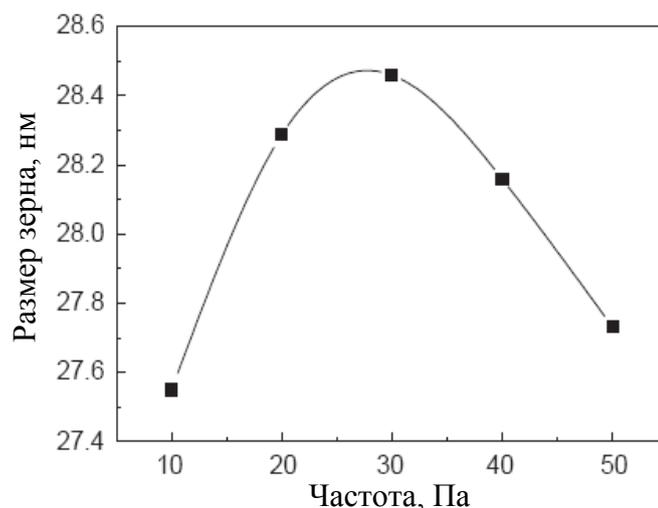


Рис. 1.23. Зависимость размера зерна от частоты импульсов при биполярном питании магнетрона [66].

Увеличение размера кристаллитов выгодно с точки зрения уменьшения удельного сопротивления из-за уменьшения дефектов на границах зерен [67]. Исследования шероховатости поверхности ZnO:Al пленок, полученных при различной частоте импульсов питания, показали, что все покрытия имеют плотную упаковку зерен и относительно гладкую поверхность. Наименьшая величина среднеквадратичной шероховатости поверхности составила 3,25 нм и была получена при частоте 30 кГц. Уменьшение шероховатости приводит к увеличению пути тока в пленках, что уменьшает их удельное сопротивление. Удельное сопротивление ZnO:Al пленок уменьшалось с увеличением частоты импульсов с 10 до 30 кГц и составило $7,4 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при 30 кГц. При дальнейшем увеличении частоты удельное сопротивление увеличивалось.

Эти результаты соответствовали результатам измерения шероховатости поверхности и размера зерен. Таким образом, увеличение частоты позволяет напыляемым атомам занимать энергетически выгодные положения во время напыления, что приводит к увеличению размера зерен и уменьшению рассеяния носителей зарядов на границах зерен. Это является причиной уменьшения удельного сопротивления при увеличении частоты до 30 кГц.

Дальнейшее увеличение частоты приводит к росту энергии распыляемых частиц, и следовательно, к увеличению плотности дефектов в пленках. Прозрачность пленок в видимом диапазоне длин волн составила 85-90 % и не зависела от кристаллографических свойств покрытий.

1.4. Вакуумные технологические установки для нанесения покрытий

Одной из задач работы было создание магнетронной распылительной системы для нанесения прозрачных проводящих покрытий (ZnO:Al, ZnO:Ga) на подложки большой площади путем масштабирования результатов экспериментов, полученных на небольшой лабораторной МРС. Результатом работы должна стать вакуумная напылительная установка с интеллектуальной системой управления технологическим процессом.

Поэтому в этом разделе работы проведен обзор современного состояния технологических установок, используемых для нанесения покрытий методом магнетронного распыления.

Одним из критериев совершенства вакуумных установок является непрерывность технологического процесса обработки изделий, при котором рабочие и холостые

операции совмещены во времени, а непроизводительные потери рабочего времени отсутствуют.

Рабочее время, затрачиваемое на выполнение технологических операций нанесения покрытия в вакуумных установках, складывается из времени, отведенного на основные (нанесение покрытия) и вспомогательные рабочие операции (нагрев, очистку, травление, охлаждение и т.д.). Кроме того, существуют холостые операции: напуск воздуха в камеры; загрузка и выгрузка изделий; откачка камер; перемещение изделий, между шлюзовыми и рабочими камерами, а также между источниками обработки изделий.

Непрерывность технологического процесса может быть сохранена при постоянном воздействии на изделия источника обработки (т.е. при непрерывном нанесении покрытия). В этом случае достаточно непрерывно или периодически удалять одно или несколько изделий из зоны групповой обработки и дополнять ее необработанными. В вакуумных установках непрерывность технологического процесса можно обеспечить только с помощью шлюзовой системы.

Вакуумные установки для нанесения покрытий ионно-плазменными методами по степени совмещения рабочих и холостых операций можно разделить на три вида:

- установки периодического (циклического) действия;
- установки полунепрерывного действия;
- 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 полунепрерывного действия характеризуются прерывистостью технологического процесса, при котором рабочие и холостые операции частично совмещены во времени; 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.

1.4.1. Установки периодического действия

В установках периодического действия наибольшее распространение получили закрытые шлюзовые системы, которые обычно выполняют в виде одной шлюзовой

камеры, отделяемой от рабочей герметичным затвором. При загрузке изделий в шлюзовую камеру в рабочей камере поддерживается готовность источника нанесения покрытия и определенное давление. При нанесении покрытий в рабочей камере шлюзовая остается пустой (в ожидании возвращения обработанных изделий). Откачивают шлюзовую камеру обычно до давления, равного давлению рабочей камеры или более низкого; для того, чтобы уменьшить загрязнение газовой среды рабочей камеры при сообщении ее со шлюзовой.

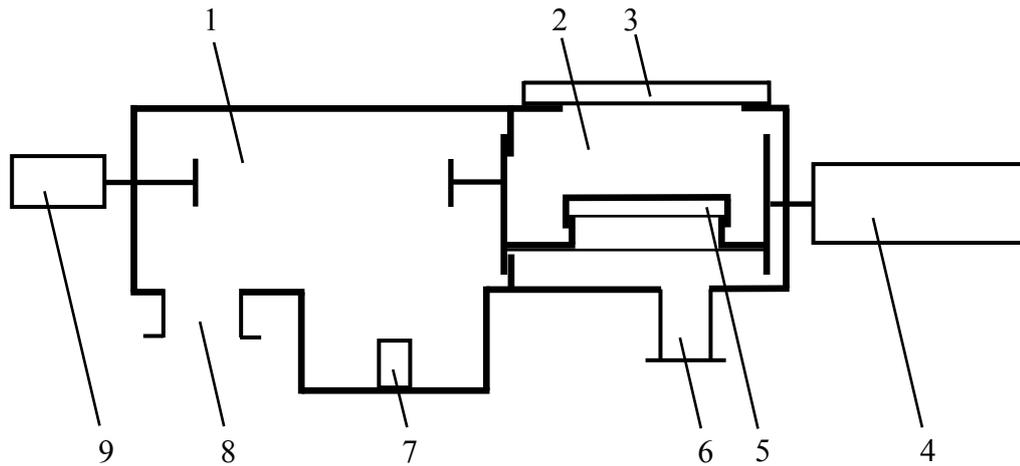
Иногда с целью упрощения вакуумной системы шлюзовую камеру откачивают только форвакуумным насосом. В этом случае ограничения вноса загрязнений в рабочую камеру достигают уменьшением размеров шлюзовой камеры, несмотря на то, что при этом уменьшается количество загружаемых изделий и снижается производительность.

Загрязнения в рабочую камеру могут попадать с обрабатываемых изделий, их держателей, а также в результате газыделения элементов конструкции рабочей и шлюзовой камер. Поэтому часто процесс обезгаживания (прогрев) изделий с держателями и самих шлюзовых камер совмещают. Время охлаждения изделий после нанесения покрытия уменьшают напуском в шлюзовые камеры инертных или других химически неактивных газов.

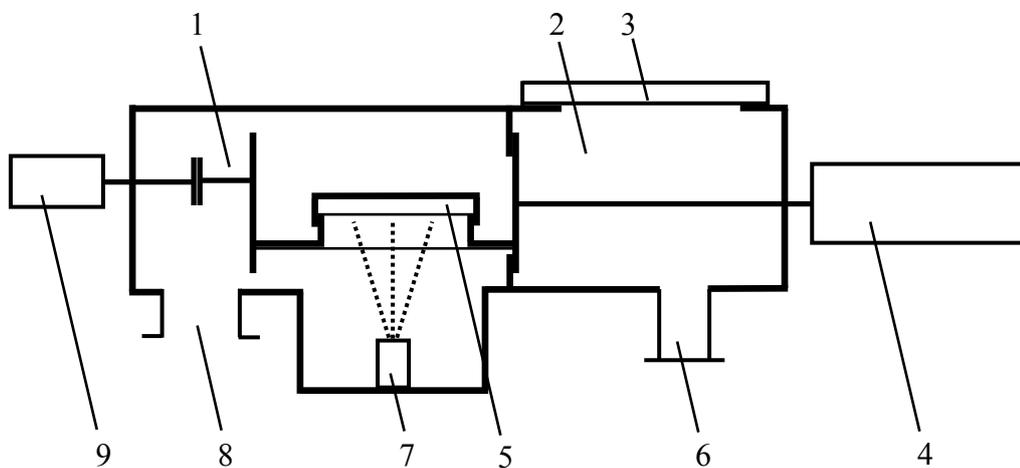
На рис. 1.24 показана установка периодического действия с закрытой шлюзовой системой и своеобразным исполнением транспортирующего устройства и шлюзовых затворов, объединенных общим приводом [68].

Установка оснащена плоским держателем изделий (5), который вращается в зоне осаждения покрытия, что способствует равномерному нанесению пленки. В рабочей камере поддерживают постоянное рабочее давление и готовность технологического источника. Шлюзовая камера (2) периодически сообщается с атмосферой для загрузки и выгрузки изделий. Транспортирующее устройство переносит держатель изделий из шлюзовой камеры в рабочую и обратно. Однако установка может обеспечить лишь периодическую обработку изделий и не совмещает рабочие и холостые операции.

Достоинствами установки периодического действия являются малое изменение газовой среды в рабочей камере и готовность к нанесению покрытия. Повысить производительность подобных установок можно, увеличив количество одновременно загружаемых и обрабатываемых изделий.



(a)



(б)

Рис.1.24. Установка периодического действия с закрытой шлюзовой системой во время загрузки и выгрузки изделий (а) и нанесения покрытия (б):

1 – рабочая камера, 2 – шлюзовая загрузочно-выгрузочная камера, 3 – крышка шлюзовой камеры, 4 – привод транспортирующего устройства и затворов, 5 – держатель изделий, 6 – откачной патрубков шлюзовой камеры, 7 – испаритель, 8 – откачной патрубков рабочей камеры, 9 – привод вращения держателя изделий.

Примером установки периодического действия может служить установка серии «ВНУК», разработанная в Институте сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) для нанесения покрытий на архитектурное стекло [69]. 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. 1.25.

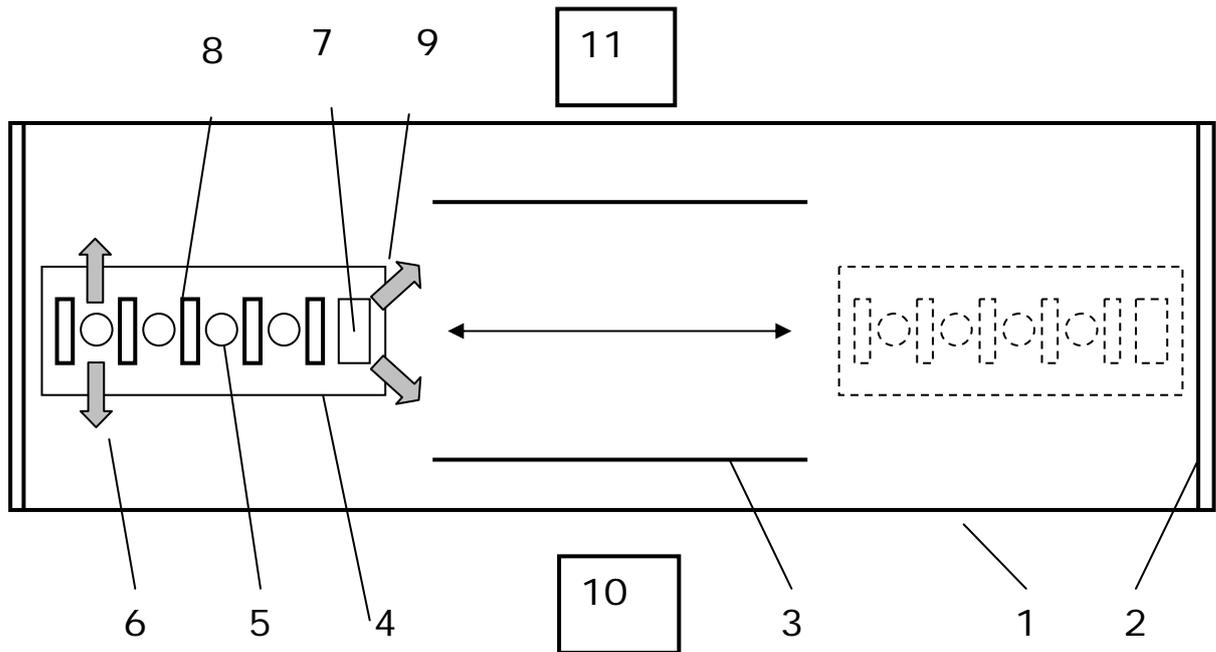


Рис.1.25. Схема установки периодического действия «ВНУК»
 1 – вакуумная камера, 2 – дверь, 3 – стекла, 4 – каретка, 5 – магнетроны, 6 – потоки распыленных атомов, 7 – ионный источник, 8 – аноды, 9 – ионный пучок, 10 – источник света, 11 – оптическая система регистрации.

Вертикально расположенная камера имеет размеры $2.5 \times 4.5 \times 0.4 \text{ м}^3$, 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 круглосуточной работе).

1.4.2. Установки полунепрерывного действия

Применяют различные установки полунепрерывного действия, в которых так же, как в установках периодического действия, используют одну шлюзовую камеру [68]. Для частичного совмещения рабочих и холостых операций в шлюзовой камере размещают два

и более держателя изделий. Например, в установке, приведенной на рис.1.26, в шлюзовой камере (2) можно разместить два групповых держателя (3) изделий. Одновременно с нанесением покрытия на держатель в рабочей камере (7) в шлюзовой обезгаживают нагревателем (8) другой держатель изделий.

Перед выгрузкой держателя изделий из рабочей камеры держатель снимают с транспортирующих роликов подъемным устройством (4), установленным на съемной крышке (5) шлюзовой камеры (2), освобождая место для транспортирования держателя изделий из рабочей камеры. Далее этот держатель опускают на ролики (1), транспортируют в рабочую камеру (7) и закрывают затвор (6). Одновременно с нанесением покрытия в рабочей камере из шлюзовой камеры выгружают держатель с нанесенным покрытием и затем загружают и обезгаживают необработанный держатель изделий.

Если время загрузки и выгрузки держателей, откачки шлюзовой камеры и предварительной обработки будет меньше или равно времени нанесения покрытия в рабочей камере, производительность установки значительно повысится. Недостаток установки заключается в том, что из-за большого объема шлюзовой камеры увеличивается непроизводительное время ее вакууммирования.

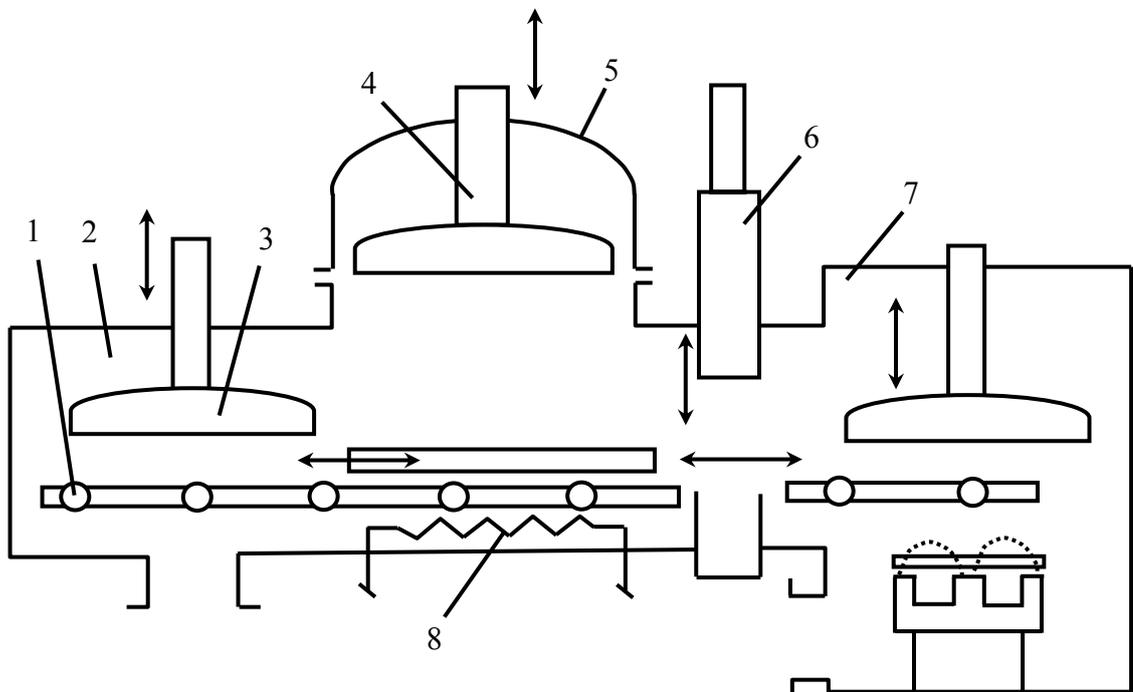


Рис.1.26. Установка полунепрерывного действия с закрытой шлюзовой системой и с двумя групповыми держателями в шлюзовой камере.

1 – транспортирующие ролики, 2 – шлюзовая камера, 3 – держатель изделий, 4 – подъемное устройство, 5 – съемная крышка, 6 – затвор, 7 – рабочая камера, 8 – нагреватель.

Для увеличения производительности установок используют также две загрузочно-выгрузочные шлюзовые камеры и магазины держателей изделий. Во время съема обработанных изделий, загрузки новой партии, откачки воздуха и нагрева изделий в шлюзовой камере из второй шлюзовой камеры изделия транспортируют в рабочую камеру для нанесения покрытия. Одновременно с герметизацией второй шлюзовой камеры происходит разгерметизация первой шлюзовой камеры и рабочей камеры, после чего процесс нанесения покрытия возобновляется.

Время, затрачиваемое на выгрузку обработанных изделий, загрузку нового магазина и откачку шлюзовой камеры, меньше времени, затрачиваемого на обработку изделий в рабочей камере. Нанесение покрытия прерывается во время смены держателя изделий в рабочей камере.

Установки полунепрерывного действия, рассмотренные выше, имеют линейную компоновку. Кроме того, в вакуумном оборудовании применяют установки с двумя шлюзовыми камерами круговой компоновки, которые более компактны по сравнению с аналогичными установками линейной компоновки.

Так, в установке, приведенной на рис. 1. 27, над рабочей камерой находится закрытая шлюзовая система, состоящая из двух шлюзовых камер (1) и (2) с магазинами держателей изделий [68]. Держатель изделий подается на карусель (3) рабочей камеры, под которой расположен источник (4) нанесения покрытия.

В установках полунепрерывного действия также используют комбинированные «шлюзовые» системы, в которых рабочая и высоковакуумные шлюзовые камеры разделены между собой каналами, а на загрузочной и выгрузочной шлюзовых камерах имеются затворы. Разность давлений в рабочей и высоковакуумных шлюзовых камерах поддерживается за счет щелевых каналов, расположенных между транспортирующим устройством изделий и стенками межкамерных каналов. При достаточно низких давлениях щелевые каналы создают значительное сопротивление перетеканию газа между камерами. Высоковакуумную шлюзовую камеру используют для нагрева изделий, а вторую камеру – для охлаждения.

Кроме того, высоковакуумные шлюзовые камеры блокируют более низким давлением рабочую, что способствует уменьшению проникновения загрязнений в нее из шлюзовых камер после их сообщения с атмосферой.

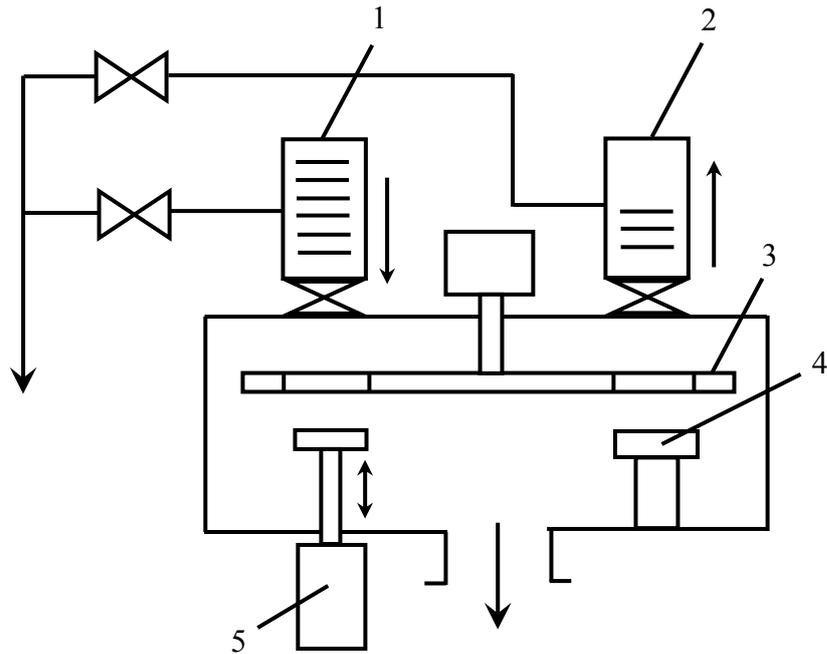


Рис.1.27. Установка полунепрерывного действия круговой компоновки с закрытой шлюзовой системой:

1 и 2 – шлюзовые загрузочная и выгрузочная камеры, 3 – транспортирующее устройство (карусель), 4 – источник нанесения покрытия, 5 – подъемное устройство держателя изделий.

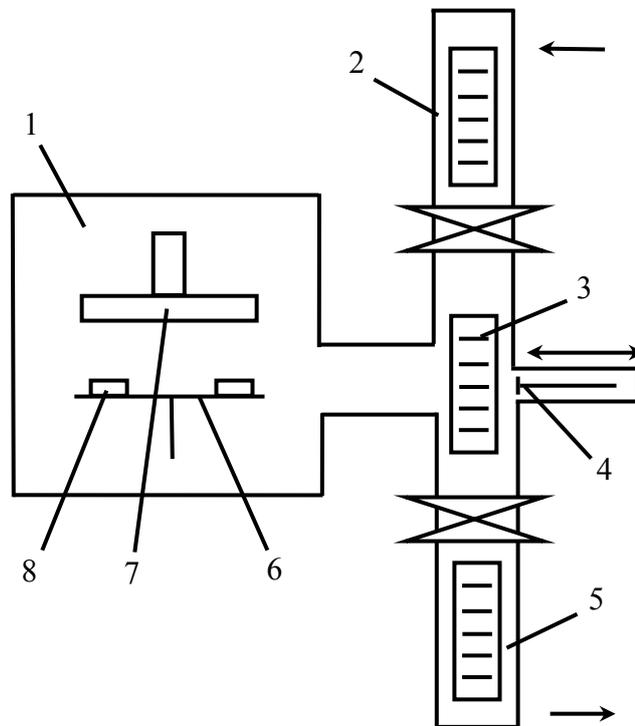


Рис.1.28. Установка непрерывного действия с закрытой шлюзовой системой:
 1 – рабочая камера, 2 и 5 – загрузочная и выгрузочная шлюзовые камеры,
 3 – магазин держателей изделий, 4 – возвратно-поступательный механизм,
 6 – карусель, 7 – источник нанесения покрытия, 8 – держатель изделия.

1.4.3. Установки непрерывного действия.

На рис.1.28 представлена установка непрерывного действия. Установка имеет шлюзовые камеры загрузки (2) и выгрузки (5). Первый магазин (3) с держателями изделий загружают сначала в шлюзовую камеру загрузки (2). После откачки этой камеры магазин перемещают в рабочую камеру (1), последовательно перегружая держатели изделий (8) к источнику (7) нанесения покрытия возвратно-поступательным механизмом (4). На карусели 6 одновременно можно обрабатывать несколько изделий.

После заполнения изделиями всех позиций на карусели при каждом ходе возвратно-поступательного механизма (4) необработанное изделие из магазина перемещается на карусель 5, а обработанные – возвращается в ячейку магазина.

При выходе первого магазина из загрузочной шлюзовой камеры (2) ее герметизируют от рабочей камеры, напускают воздух, загружают второй магазин с необработанными изделиями и откачивают. В это же время первый магазин из рабочей камеры постепенно перемещают в шлюзовую камеру выгрузки (5). После откачки загрузочной шлюзовой камеры (2) второй магазин перемещают в рабочую камеру до совмещения с первым магазином. Обработав все изделия в первом магазине, его выгружают через шлюзовую камеру выгрузки (5). Таким образом, обеспечивают постоянный ритм загрузки и выгрузки изделий на карусель (6).

На рис.1.29 представлена схема конвейерной установки «Опал 3 Про» [70]. Установка разработана в НИИ ЯФ (г. Томск). Установка «Опал-3 Про» предназначена для нанесения на стекло многослойных низкоэмиссионных покрытий со структурой типа "оксид - защитная пленка - серебро - защитная пленка - оксид" и покрытий, поглощающих или отражающих свет, т.е. способна наносить зеркальные и тонирующие покрытия. В качестве оксидной пленки могут быть использованы оксиды металлов типа SnO_2 , TiO_2 и т.д. Установка снабжена автоматической системой управления на базе программируемых логических контроллеров и персонального компьютера. Компьютер визуализирует технологический процесс, обеспечивает оператору удобный интерфейс управления параметрам установки, протоколирует режимы выполнения операций установки, содержит справочные материалы, инструкции и другие технические документы к установке. Установка содержит специальную загрузочную камеру, которая позволяет в одном операционном цикле производить как загрузку, так и выгрузку. В таблице 1.4 представлены основные технические характеристики установки «Опал-3 Про».

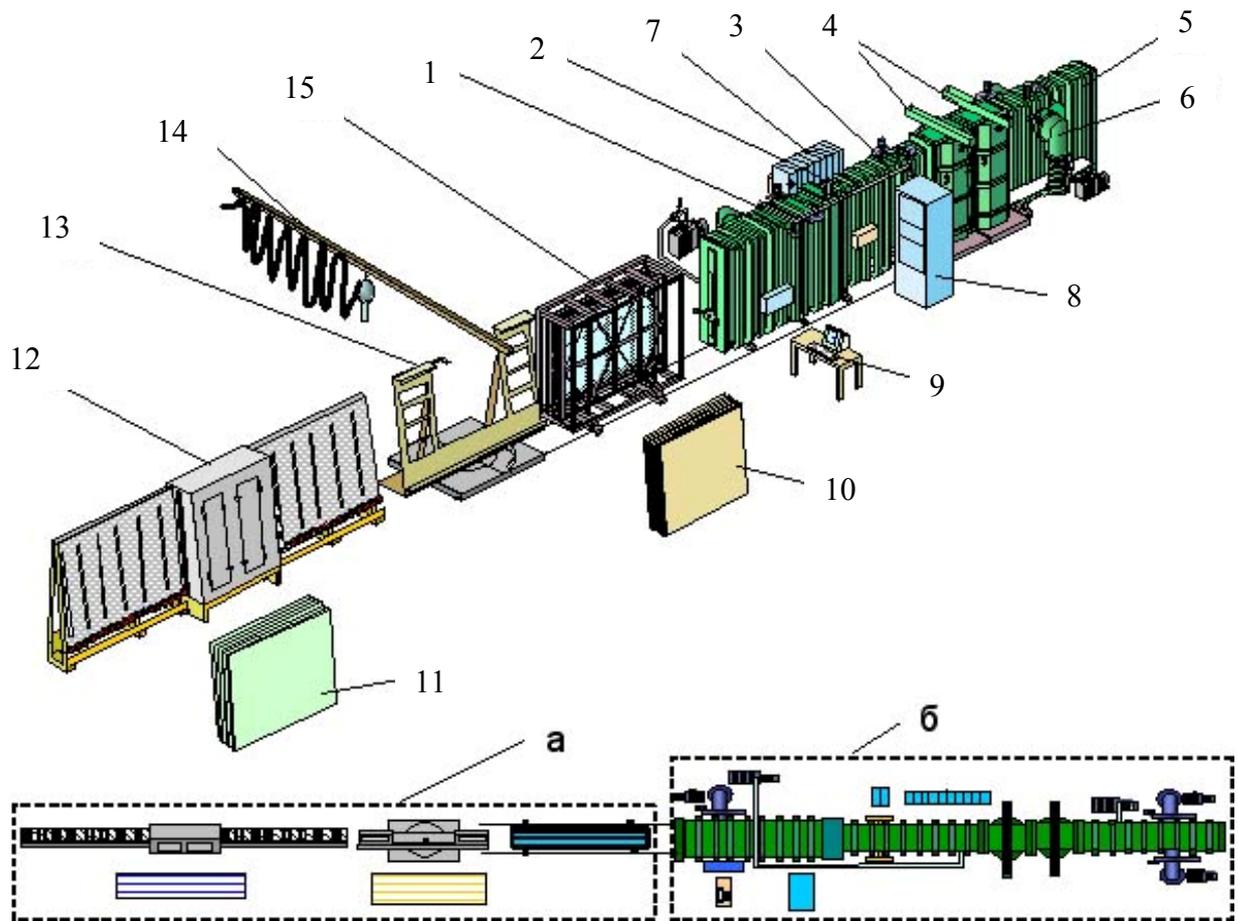


Рис. 1.29. Конвейерная установка «Опал 3 Про».

1 – шлюз; 2 – щелевой затвор; 3 – реверсивная камера I; 4 – рабочая камера; 5 – реверсивная камера II; 6 – диффузионный насос; 7 – источники электропитания; 8 – пульт управления; 9 – рабочее место оператора; 10 – стекло, прошедшее обработку; 11 – стекло необработанное; 12 – моечная машина; 13 – разворотное устройство; 14 – грузоподъемное устройство; 15 – каретка с кассетами; а – зона подготовки стекла; б – зона плазменной обработки

Таблица 1.4. Основные технические характеристики установки "Опал-3 Про"

Максимальный размер стекла, м	2,134 x 3,050
Число магнетронов, штук	10
Число ионных источников, штук	2
Система управления	полуавтоматическая, на базе ПЛК и ПК
Напряжение питания ионного источника	1 - 3,5 кВ
Ток ионного источника	0,1 - 2,0 А
Максимальная потребляемая мощность, кВт	150

Поскольку конвейерные установки, как правило, занимают очень большие площади, в некоторых случаях наиболее оптимальным является использование установок кластерного типа. В работе [71] 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.1.30. 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

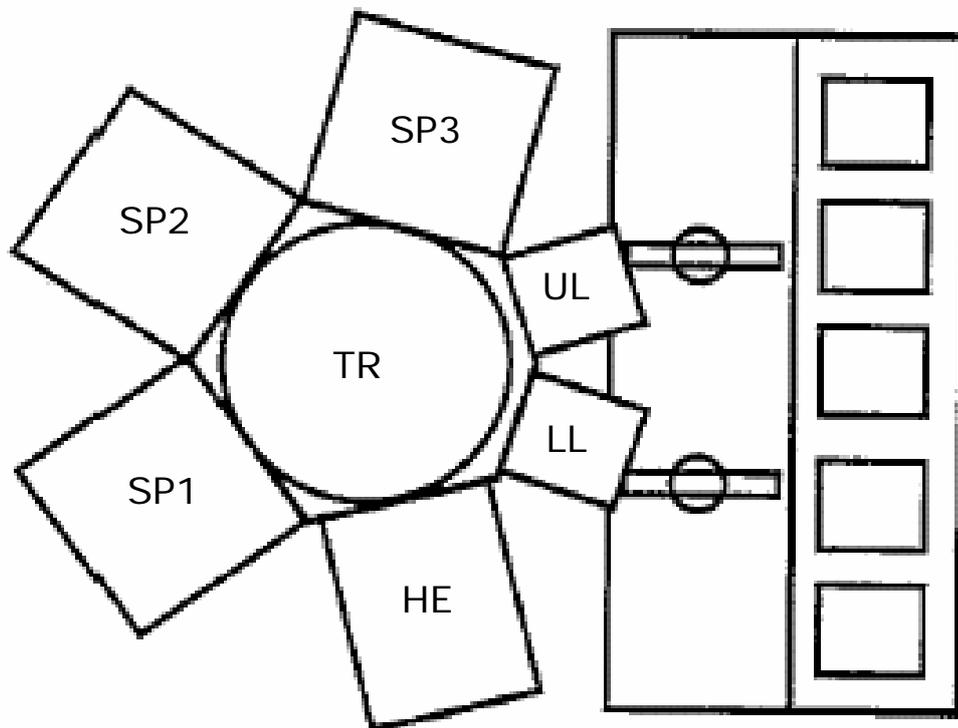


Рис.1.30. Схематическое изображение кластерной установки Anelva C-3500.

TR, LL, UL, HE, SP1-SP3 – транспортная, загрузочная, разгрузочная, нагревательная и три напылительные камеры, соответственно.

производительности не превышает $1/3-1/2$ производительности конвейерной машины, отношение производительности к площади, занимаемой установкой у кластерной машины в 2-3 раза больше.

В последние годы развивается технология нанесения различных покрытий на пластиковые рулонные материалы с антибликовыми, антистатическими, низкоэмиссионными покрытиями. Потребность в такого рода материалах возрастает из-за их свойств, таких как простота транспортировки, гибкость, удобство раскроя в нужный размер и т.д.

На рис.1.31 представлена базовая конструкция вакуумной установки для нанесения покрытий на рулонные материалы FOSA 1300D10 фирмы VON ARDENNE [72]. Гибкая пленка поступает из камеры размотки (1) в камеру предварительной обработки (2). В камере (1) происходит дегазация пленки, которая продолжается в камере (2), кроме того в ней имеет место процесс активации поверхности тлеющим разрядом. При необходимости там же может устанавливаться нагреватель для удаления воды с ее поверхности. Промежуточная камера (3) оснащена двумя охлаждаемыми барабанами, вокруг которых размещены напылительные отделения (4). Промежуточная камера (3) откачивается диффузионными насосами, а каждое из напылительных отделений отдельно турбомолекулярными насосами. После процесса нанесения покрытия пленка поступает в камеру маркировки (5), в которой могут устанавливаться до трех магнетронов для напыления маркировочных рисунков. Наконец, в камере 6 пленка с покрытием наматывается на вал. Камеры 1, 2 и 6 откачиваются вакуумными насосами Рутса, а камеры 4 и 5 турбомолекулярными насосами. Для вакуумной развязки между камерами используются так называемые роликовые замки. В установке могут обрабатываться гибкие пленки шириной 1400 мм и толщиной от 25 до 200 мкм. Система напыления на рулонные материалы VON ARDENNE FOSA 1300D10 позволяет использовать для осаждения покрытий до десяти дуальных магнетронов с косвенным охлаждением металлических или керамических мишеней. Для управления процессами реактивного распыления вдоль каждого дуального магнетрона установлены три плазменных эмиссионных спектрометра. Это позволяет наносить покрытия с однородностью $\pm 2\%$ по толщине. В зависимости от технологического процесса напряжение на магнетроны подается от среднечастотных источников питания или источников питания постоянного тока.

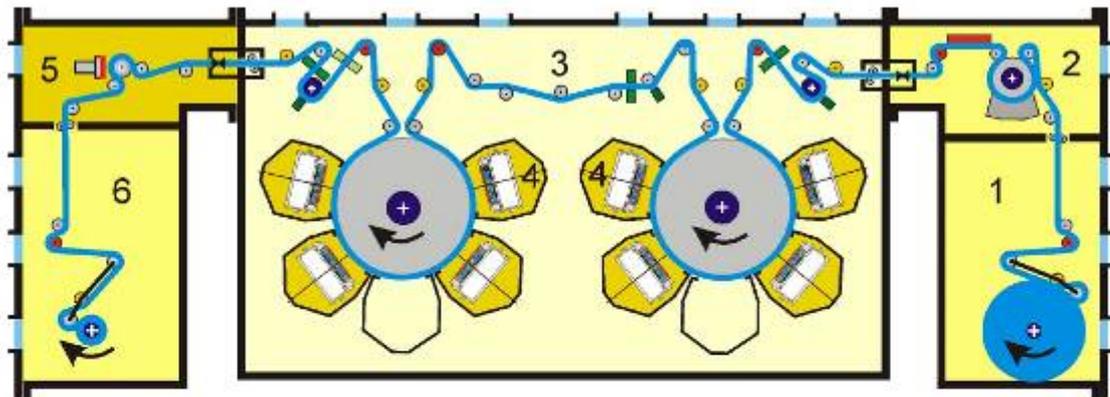


Рис. 1.31. Конструкция вакуумной установки FOSA 1300D10.

1 – камера размотки; 2 – камера предварительной обработки; 3 – промежуточная камера; 4 – напылительные отделения; 5 – камера маркировки; 6 – камера намотки

В камере 3 установлены система спектрального оптического измерения и система измерения сопротивления. Они позволяют контролировать и корректировать свойства наносимых покрытий. Управление установкой и визуализация технологического процесса осуществляется с помощью двух программируемых логических контроллеров и двух персональных компьютеров.

1.4.4 Современные технологические установки для нанесения покрытий с интеллектуальной системой управления.

Качество изделий в процессе их изготовления является одним из основных критериев, характеризующих пригодность оборудования для крупносерийного и массового производства изделий.

Так как технологический процесс нанесения покрытия является одним из основных при изготовлении изделий, воспроизводимость их параметров в значительной степени будет зависеть от постоянства уровня рабочего давления, состава газовой среды, эмиссионных характеристик источников нанесения покрытий и вспомогательных рабочих операций до и после процесса нанесения покрытий.

Нестабильность давления, изменение состава газовой среды в рабочей камере и эмиссионных характеристик источников нанесения покрытий в основном вызваны следующими факторами:

- взаимодействием (особенно пульсацией) потоков газов, возникающих между рабочей и шлюзовыми камерами в стационарном и нестационарном состоянии;
- «всплесками» потоков газов, десорбирующихся с поверхности держателей и транспортирующих устройств;
- колебаниями скоростей откачки вакуумных систем длительной и непрерывной эксплуатации, особенно в установках полунепрерывного и непрерывного действия;
- изменением газового состава при непрерывной работе источника нанесения покрытия и длительном осаждении материала на поверхности рабочей камеры;
- колебаниями тока и напряжения в системе питания источника нанесения покрытия.

Таким образом, во время технологического процесса напыления необходимо контролировать большое количество параметров и оперативно реагировать на их изменения, что невозможно, если оператором является человек. Из вышесказанного можно сделать вывод, что для получения покрытий заданных параметров и хорошей повторяемости в процессе массового производства, необходима интеллектуальная система управления технологическим процессом, основанная на использовании компьютера и программного продукта для контроля и управления процессом напыления.

В настоящее время ни одна установка для крупносерийного и массового производства не обходится без применения интеллектуальной системы управления.

Установка серии Integrity® является флагманом для нанесения оптических покрытий. Размер камер в этих установках варьируется от 65 см до 2 м. Подавляющее большинство вакуумных напылительных систем серии Integrity® поставляется с источниками для напыления с ассистированием ионным пучком и оптическими мониторами, что позволяет их применять в самых ответственных приложениях.

Высокие требования к конечному продукту выдвигают высокие требования к уровню автоматизации. Типичные приложения для данной установки: противоотражающие покрытия, фильтры с узким пропусканием спектра, специальные отражающие покрытия, зеркала с корректировкой спектра отраженного света. Принимая во внимание факт, что напыление оптических покрытий является одним из самых прецизионных приложений, где необходимо строго выдерживать параметры технологического процесса, напылительная установка Integrity предлагает один из наиболее совершенных программных продуктов управления процессом. Детальное задание техпроцесса и сохранение «рецепта» напыления для многократного

последующего использования, отслеживание и анализ всего цикла напыления, несколько уровней доступа к программе.

Напылительная установки Discovery 785 имеет в своем составе до шести распыляемых катодов (размер катода может быть до 300 мм в диаметре). Каждый катод может быть независимо настроен для обеспечения наиболее оптимального распыления и обеспечения параметров техпроцесса и напыляемой плёнки. Загрузочная камера способна транспортировать подложки диаметром до 75 см, при этом процесс может быть полностью автоматический. Транспортировочный механизм может аккуратно перемещать подложки общим весом до 25 кг. В стандартной комплектации магнетронная напылительная установка Discovery 785 поставляется с программным обеспечением ProcessPro, обеспечивающим запуск установки нажатием одной кнопки старт с последующим автоматическим выполнением всех технологических операций, точное выполнение «рецепта» напыления путём точного выставления и отслеживания технологических параметров, их запись в журнал, дистанционный мониторинг напылительной системы.

Выводы к Главе 1.

Из проведенного обзора современного состояния технологии и техники нанесения прозрачные проводящих оксидов (TCO) на различные материалы с помощью магнетронных распылительных систем можно сделать следующие основные выводы:

1. Несмотря на многочисленные исследования в области нанесения полупроводниковых покрытий, каковыми являются прозрачные проводящие оксиды, задача по созданию технологий с высокой степенью однородности и достаточно высокой скоростью напыления пленок на подложки большой площади, при этом с малыми энергозатратами и стоимостью процесса напыления, не решена.

При анализе возникающих проблем по нанесению TCO на подложки большой площади ионно-плазменным способом можно выделить три задачи. Во-первых, для получения качественных покрытий с необходимыми свойствами нужна высокая плотность ионов, бомбардирующих подложку при низкой энергии частиц, которая не должна превышать 50 эВ. Во-вторых, для достижения приемлемой с технологической точки зрения производительности процесса необходимо максимально увеличивать скорость роста покрытий и/или площадь обрабатываемой за один вакуумный цикл поверхности. Этого можно добиться, в частности, повышением рабочего давления и

мощности, вкладываемой в разряд, а также созданием пространственно-развитых ионно-плазменных потоков и больших объемов плазмы. В-третьих, в процессе напыления использовать технологии с приемлемыми для производства энергозатратами и стоимостью.

2. Из проведенного обзора магнетронных распылительных систем следует, что наиболее перспективными для масштабирования напыления ТСО, являются МРС с использованием несбалансированного магнетрона и импульсной биполярной системой питания. Использование этих методов позволит увеличить ионную бомбардировку растущего покрытия, что благотворно скажется на характеристиках ТСО пленок. При этом сохраняется объемный характер горения магнетронного разряда, что позволит наносить пленки на подложки большой площади.

3. Для магнетронного нанесения ТСО пленок с высокой прозрачностью в видимом диапазоне и низким удельным сопротивлением необходимо тщательно регулировать различные параметры осаждения, такие как давление, мощность/скорость напыления, температуру подложки, энергию частиц, бомбардирующих растущую пленку. Эта необходимость возникает из-за сложного состава (металл, кислород, легирующий элемент) и поликристаллического характера тонких пленок. Поэтому необходимо создать установку с автоматической системой управления процессом напыления на базе персонального компьютера.

На основании вышесказанного является актуальным проведение исследований, направленных на разработку ионно-плазменных методов и изучение процессов осаждения ТСО пленок на подложки большой площади с высокой прозрачностью в видимом диапазоне и низким удельным сопротивлением, а также высокими скоростями роста. При этом можно выделить следующие направления исследований:

- вакуумно-плазменные методы осаждения ТСО пленок, позволяющие получить пространственно-развитые ионно-плазменные потоки и большие объемы плазмы;
- свойства ТСО пленок, полученных при магнетронном распылении.

С целью придания исследованиям прикладного характера поставленные задачи были конкретизированы следующим образом:

1. Исследование характеристик плазмы магнетронного разряда низкого давления в режимах ионно-ассистированного осаждения ТСО пленок. Изучение влияния параметров разряда на свойства ТСО пленок.

2. Исследование пространственного распределения и динамики плазмы, образующейся при магнетронном распылении. Изучение влияния параметров импульсного питания магнетрона на свойства образующихся пленок.

3. Создание на основе проведенных исследований вакуумной напылительной установки с автоматической (интеллектуальной) системой управления для нанесения ТСО пленок на различные подложки большой площади.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

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

Экспериментальная установка для исследования разработанной магнетронной распылительной системы с электромагнитной катушкой, а также для нанесения с ее 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 турбомолекулярного насоса АВ-1500-004 (2). Предельное остаточное давление в камере может составлять $6 \cdot 10^{-3}$ Па. Вакуумная камера оснащена вращающимся столом (3), на котором крепится подложкодержатель с нагревательным элементом (4), питание которого обеспечивается источником постоянного тока (5). Измерения температуры подложек производится с помощью термопары. На стенке вакуумной камеры устанавливается планарная магнетронная распылительная система с электромагнитной катушкой (6). Питание магнетрона осуществляется от источника питания (7), позволяющего работать в режиме постоянного тока и в импульсном униполярном режиме. Электропитание катушки обеспечивается источником постоянного тока (8). Цилиндрический магнетрон (9) укрепляется на фланце, расположенном сверху камеры. Питание магнетрона осуществляется от источника (7), а также от биполярного импульсного источника питания (10). Для визуального наблюдения за процессами, происходящими в камере, на ее стенках установлены прозрачные окна (11). Давление рабочего газа в камере устанавливается и регулируется с помощью регуляторов расхода газа РРГ-9 (12) и вакуумметра ВИТ-3 (13). Для измерения параметров плазмы в камере используется перемещаемый электрический зонд (14).

2.1.1. Магнетронная распылительная система с электромагнитной катушкой.

Конструкция разработанной планарной магнетронной распылительной системы с электромагнитной катушкой приведена на рис.2.2. Конструкция магнетрона предусматривает его наружную установку на вакуумную камеру посредством крепежного фланца (9), что позволяет сэкономить пространство внутри рабочего объема. Устройство состоит из следующих основных узлов: распыляемого катода диаметром 100 мм (12), крепежного фланца (9) (анода) и магнитной системы. Распыляемый катод изготавливается из электрически проводящего материала. Крепежный фланец выполняется из

немагнитного материала для беспрепятственного прохождения линий магнитного поля в сторону подложки. Для того чтобы обеспечить высокое значение составляющей магнитного поля, параллельной поверхности катода в зоне распыления и иметь возможность изменять степень несбалансированности магнитного поля, используется магнитная система комбинированного типа на основе постоянных магнитов (17, 18) из сплава NdFeB, электромагнитной катушки (2) и магнитопровода (7, 8). Катушка имеет 3500 витков медного провода и рассчитана на протекание тока до 1 А. Изоляция катода от крепежного фланца и других элементов конструкции осуществляется с помощью капролоновых изоляторов (3-6). В изоляторах (3) и (4) имеются канавки с вакуумными уплотнителями (14). Конструкция магнетрона позволяет использовать катоды, как с прямым, так и косвенным охлаждением. Мишень уплотняется резиновыми кольцами (15) и (16) с помощью прижимного кольца (11).

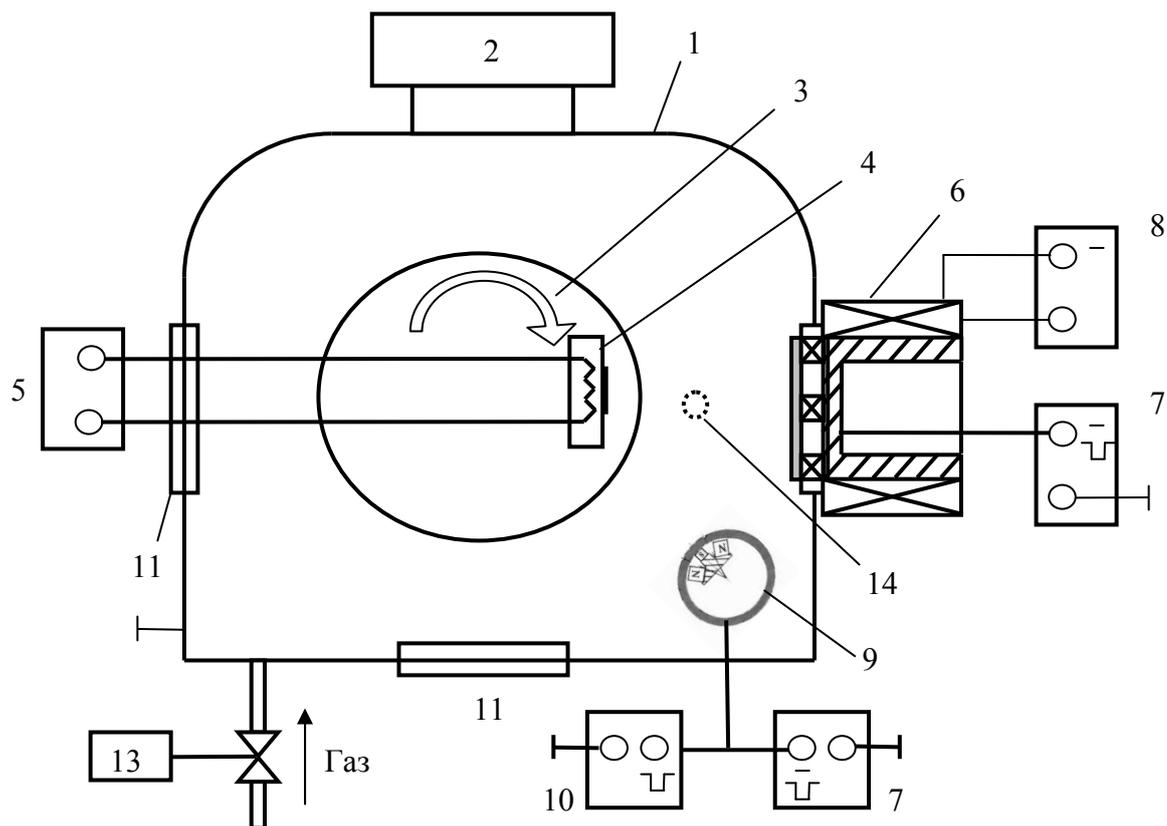


Рис. 2.1. Схематическое изображение экспериментальной установки (вид сверху):
 1 – вакуумная камера; 2 – турбомолекулярный насос; 3 – вращающийся стол;
 4 – подложкодержатель с нагревателем; 5 – источник питания нагревателя;
 6 – магнетрон с электромагнитной катушкой; 7 – униполярный импульсный источник питания магнетрона; 8 – источник питания электромагнитной катушки;
 9 – цилиндрический вращающийся магнетрон; 10 – биполярный импульсный источник питания магнетрона; 11 – окна камеры; 12 – регулятор расхода газа;
 13 – вакуумметр; 14 – электрический зонд.

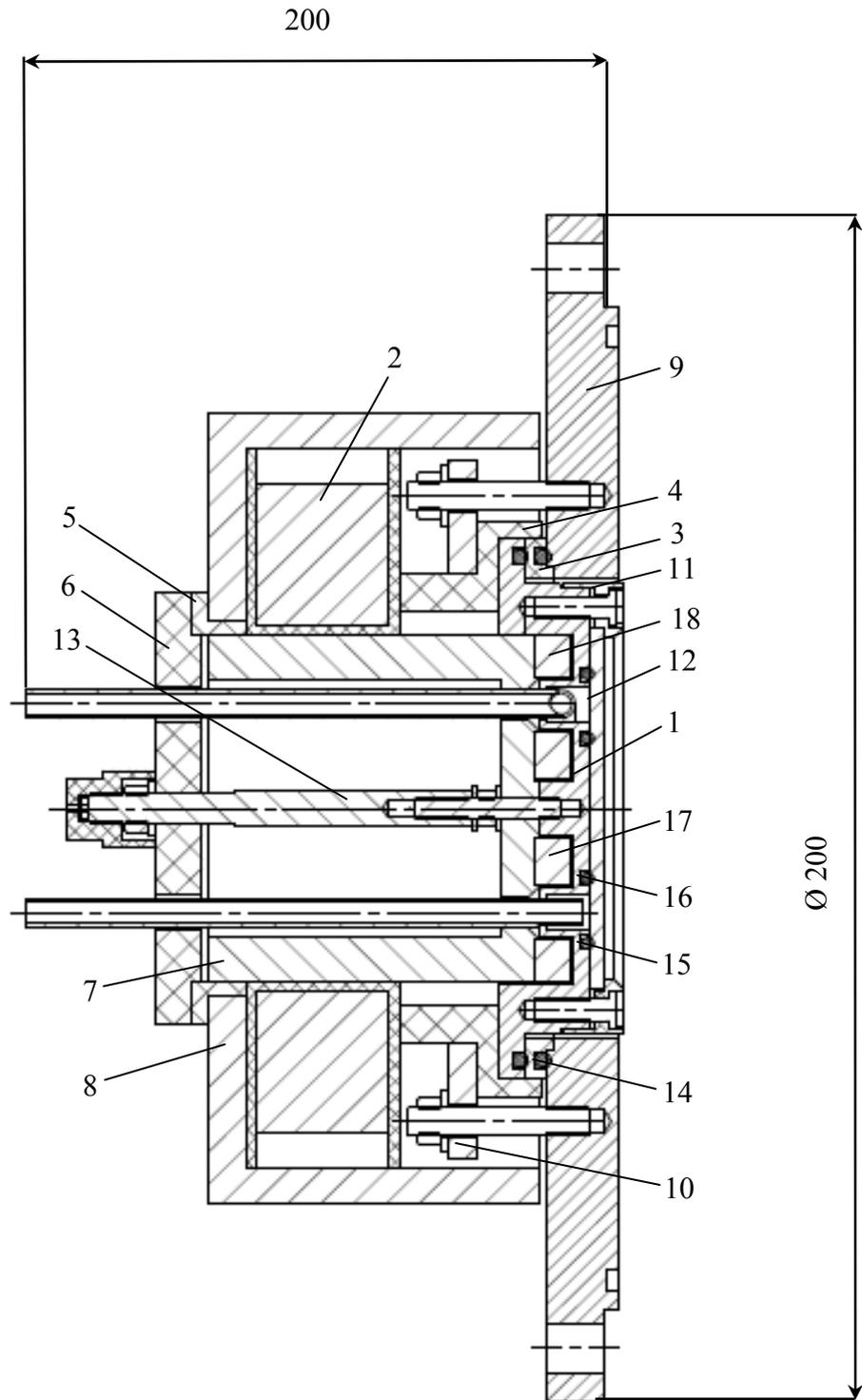


Рис.2.2. Конструкция планарного магнетрона с электромагнитной катушкой.
 1 – Катододержатель с охлаждением; 2 – Катушка; 3, 4, 5, 6 – Изоляторы;
 7, 8 – Магнитопроводы; 9 – Фланец крепежный; 10 – Фланец; 11 – Прижимное
 кольцо; 12 – Мишень; 13 – Шпилька токоподводящая; 14, 15, 16 – Прокладки
 резиновые; 17, 18 – Постоянные магниты.

2.1.2. Импульсный униполярный источник питания магнетрона.

На рис.2.3 приведена блок-схема источника питания магнетрона. Входная цепь коммутирует 3-х фазное напряжение на блок выпрямителя источника, запитывая блоки управления и систему охлаждения. Включение проходит в 2 этапа для плавной зарядки входной емкости инвертора через сетевой фильтр и выпрямитель. Инвертор представляет собой транзисторный мост, преобразующий постоянное напряжение на входных емкостях в переменное синусоидальное. Это напряжение передается через резонансную цепь на повышающий трансформатор, который также выполняет функцию гальванической развязки между входом и выходом источника. Выходной ключ передает энергию в выходную цепь, и служит для защиты источника питания от короткого замыкания, а также для реализации импульсного режима работы. Выходная цепь состоит из 2-х дросселей, переключение между которыми позволяет менять выходную индуктивность, тем самым адаптируя источник под нужный режим работы (постоянный или импульсный).

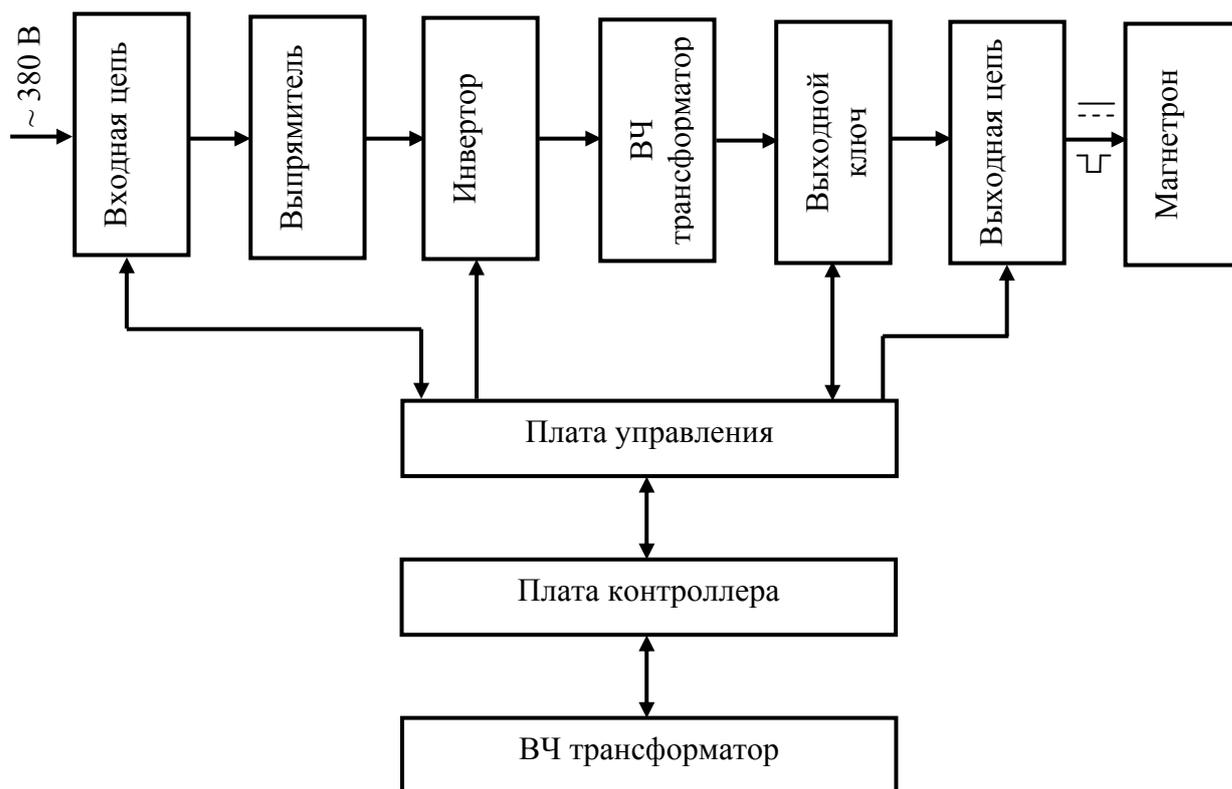


Рис. 2.3. Блок-схема источника питания магнетрона.

Работа всех блоков контролируется платой управления, от которой подаются задающие импульсы на инвертор (с максимальной частотой равной частоте резонансного контура) и выходной ключ. Кроме того эта плата принимает и преобразует сигнал обратной связи для осуществления стабилизации по току и напряжению и сигнал защиты с выходного ключа для приостановки работы инвертора и последующим выведением на панель индикации через плату контроллера. Плата контроллера выдает сигналы для платы управления, обеспечивая интерактивное управление источником при помощи пульта (повышение выходных параметров, переключение режимов работы) и осуществляет индикацию. В таблице 2.1 приведены технические параметры и характеристики источника питания магнетрона.

Таблица 2.1. Технические параметры и характеристики источника питания магнетрона.

Параметр	Значение	
Входное напряжение	3-х фазная сеть 380/220 В, 50 Гц	
Максимальная мощность	5 кВт	
Диапазон регулирования выходного напряжения	65 ÷ 650 В	
Диапазон регулирования выходного тока	1 ÷ 8 А	
Амплитуда поджигающего импульса	900 В	
Тип выходного напряжения	Постоянное	Импульсно-периодическое с регулируемой частотой и скважностью
Диапазон регулирования частоты импульсов	–	5 – 50 кГц с шагом 1 кГц
Коэффициент заполнения	–	10 – 80%
Режимы стабилизации	Напряжения, тока	
Точность стабилизации	3%	
Время срабатывания дугозащиты	Не более 0,3 мкс	

2.1.3. Магнетронная распылительная система с цилиндрическим вращающимся катодом.

Конструкция магнетронной распылительной системы [73, 74] предусматривает ее вертикальное расположение в вакуумной камере. Поперечное и продольное сечение магнетрона упрощенно представлено на рис.2.4. Для того чтобы увеличить длину распыляемой части катода все узлы магнетрона, отвечающие за вращение, охлаждение, уплотнение и т.д. (7) были вынесены за пределы вакуумной камеры и расположены на внешней стороне крепежного фланца (6). Постоянные магниты (5) размещены на магнитопроводе (4), который крепится к профильной трубе квадратного сечения (3). Труба (1), состоящая из сплава 98 вес.% цинка и 2 вес.% алюминия, плотно посажена на нержавеющую трубу (2). Патрубки (8) служат для прокачки охлаждающей воды. Внешний диаметр Zn:Al катода составляет 85 мм, а его длина 400 мм. Это позволяет получать однородные по толщине пленки на подложках с размерами до 30×30 см².

2.1.4. Биполярный импульсный источник питания магнетрона.

На рис.2.5 приведена упрощенная схема биполярного импульсного источника, используемого для питания цилиндрического магнетрона. Каждый модуль содержит: регулировочный автотрансформатор, разделительный повышающий трансформатор и выпрямительный мост. На выходе каждого модуля включена батарея конденсаторов. Обе батареи имеют общую точку, соединенную с нагрузкой, а второй вывод нагрузки с помощью двух коммутаторов может подключаться к батарее заряженной либо положительно, либо отрицательно.

В качестве коммутаторов служат полумосты на транзисторах IGBT (VT1 – VT2). Для управления полумостами, регулировки частоты и скважности используется плата управления. Соединение с нагрузкой осуществляется отрезком коаксиального кабеля длиной 1 м. Для регистрации тока и напряжения, на выходе кабеля, непосредственно у нагрузки расположены шунт с сопротивлением $R1 = 3,9$ Ом и делитель напряжения (R2, R3) с коэффициентом деления $n = 100$.

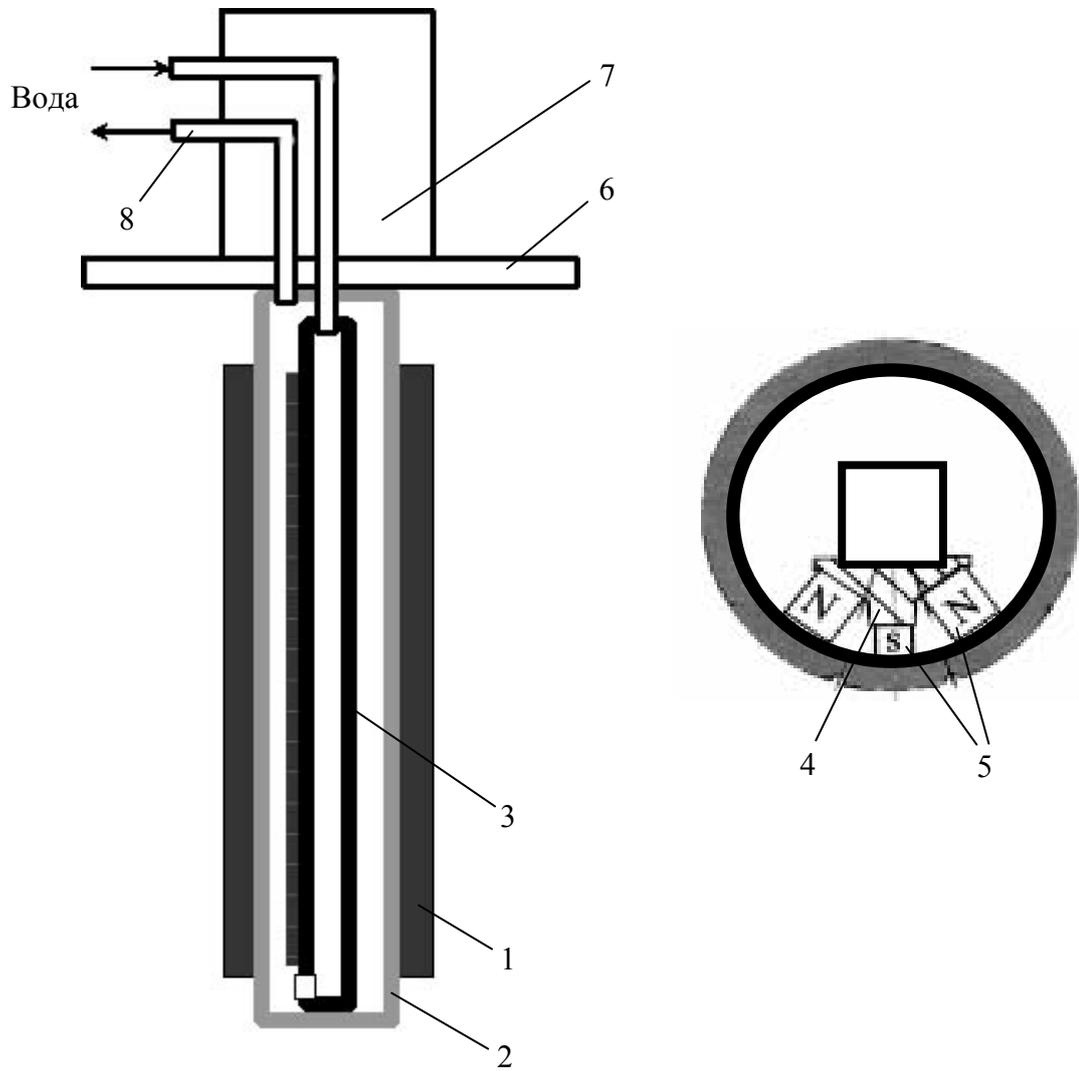


Рис.2.4. Схематическое изображение протяженного цилиндрического магнетрона (продольное и поперечное сечения).

- 1 – Цинковая труба; 2 – Нержавеющая труба; 3 – Профильная труба;
 4 – Магнитопровод; 5 – Постоянные магниты; 6 – Фланец; 7 – Узел вращения;
 8 – Патрубки водяного охлаждения.

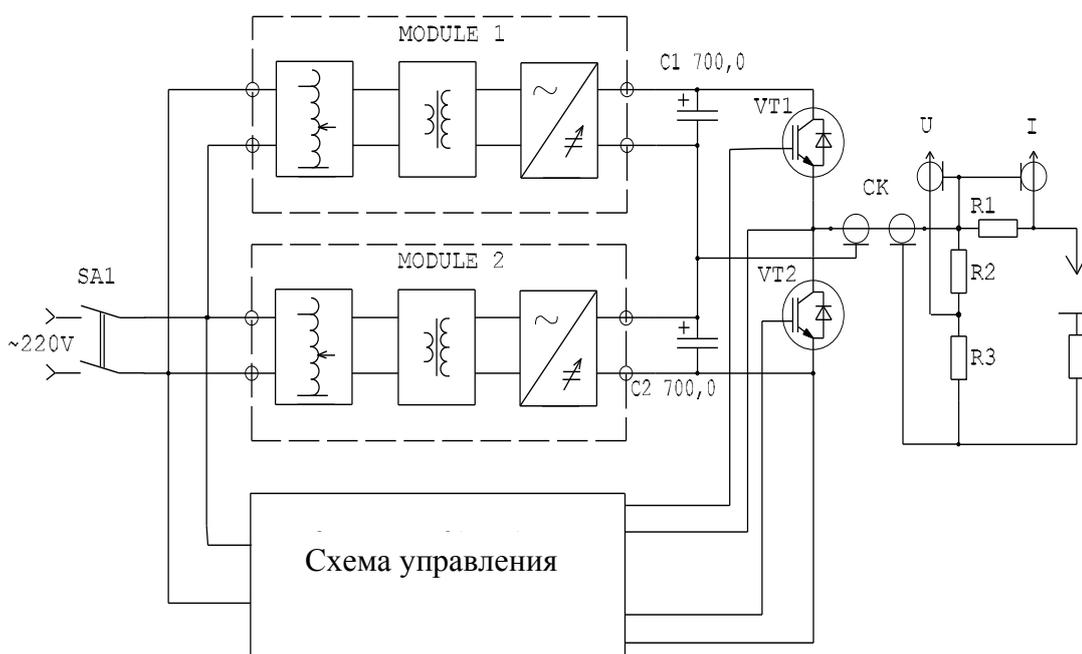


Рис.2.5. Электрическая схема биполярного импульсного источника питания.

При работе генератора, к нагрузке оказывается подключенной либо положительно заряженная батарея C1, либо отрицательно заряженная батарея C2. При достижении тока в любом из транзисторов VT1 или VT2 его порогового значения, устанавливаемого отдельно, происходит его выключение. При этом нагрузка отключается от батареи конденсаторов C1, либо C2. Повторное подключение нагрузки произойдет при смене полярности.

Генератор имеет следующие технические характеристики:

- плавную регулировку соотношения длительностей положительных и отрицательных импульсов;
- отдельную плавную регулировку амплитуды положительных (0-600 В) и отрицательных (0 – 600 В) импульсов;
- среднюю мощность 2 кВт;
- частоту биполярных импульсов 25 кГц;
- отдельную для каждой полярности регулируемую защиту по току.

На рис.2.6 приведены осциллограммы тока разряда и напряжения на магнетроне при использовании биполярного импульсного источника питания.

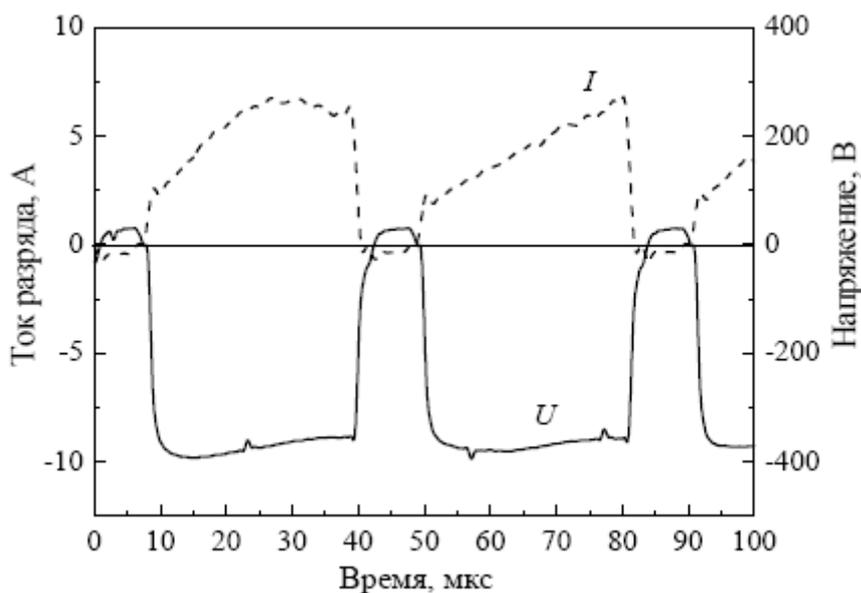


Рис.2.6. Осциллограммы тока и напряжения биполярного импульсного магнетронного разряда.

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 магнетронного разряда регистрировались с помощью осциллографа Tektronix TDS 3032. Измерения потенциала плазмы, плотности ионного тока и потока ионов на подложку проводились с помощью эмиссионного зонда, плоского зонда и коллектора, соответственно. Энергетические спектры ионов Ag^+ в магнетронном разряде измерялись с помощью электростатического анализатора HIDEN EQP. Создаваемое в пространстве над поверхностью катода магнитное поле рассчитывалась методом конечных элементов с помощью программы ELCUT, а также экспериментально измерялось с помощью измерителя магнитной индукции РШ 1-10, который имеет стандартную погрешность измерения $\pm 1.5\%$. Температура подложек контролировалась с помощью термопар с точностью $\pm 5^\circ C$. Оптические свойства

полученных покрытий исследовались в видимом и инфракрасном диапазонах с помощью спектрофотометров USB 2000-VIS-NIR и ИКС-29. Толщина полученных пленок измерялись с использованием интерференционного микроскопа МИИ-4 с погрешностью измерений ± 25 нм. Удельное сопротивление, подвижность и концентрация носителей зарядов в пленках измерялось методом Ван-дер-Пау. Для этого использовалось планарное размещение прижимных контактов, т.е. на поверхности исследуемой проводящей пленки. Кроме этого производился контроль морфологии покрытий с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47 и сканирующего электронного микроскопа Philips SEM 515. Микроструктура полученных пленок изучалась с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000.

2.2.2. Методика определения плотности ионного тока.

Для измерения плотности ионного тока J_i и величины плавающего потенциала V_f 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 [75]. 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:

$$F_i = \frac{I_i}{eS}, \quad (2.1)$$

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

2.2.3. Методика определения потенциала плазмы.

Измерения потенциала плазмы V_p проводились с помощью эмиссионного зонда по методике, представленной в работе [76]. Суть метода заключается в измерении плавающего потенциала зонда нагретого до состояния, в котором он способен эмитировать достаточное количество электронов. При увеличении тока накала, плавающий потенциал зонда увеличивается до тех пор, пока не достигнет величины потенциала плазмы. В этом случае ток электронов из плазмы на зонд становится равным току эмиссии. С помощью зондов проводились измерения радиального распределения параметров плазмы на различном расстоянии от катода.

Эмиссионный зонд представляет собой одиночный зонд, выполненный в виде петли из вольфрамовой проволоки диаметром 0,1 мм и длиной 8 мм (рис. 2.7). В качестве изолятора использовалась керамическая трубка с наружным диаметром 5 мм и длиной 50 мм. Зонд нагревался постоянным током до температур, обеспечивающих термоэмиссию электронов. Конструкция системы перемещения зонда позволяла позиционировать его в аксиальном и радиальном направлении от магнетрона.

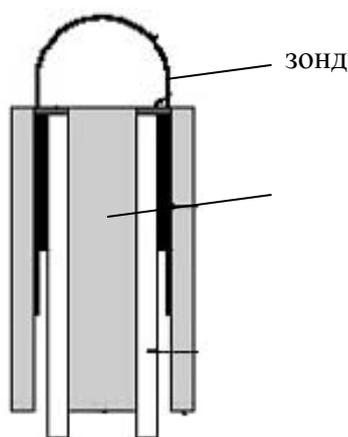


Рис. 2.7. Конструкция эмиссионного зонда.

2.2.4. Методика определения потока ионов.

Для измерения потока ионов на подложку использовался коллектор площадью 330 см^2 , расположенный на расстоянии 23 см от магнетрона. При этом на него подавалось импульсное отрицательное напряжение смещения амплитудой -100 В с частотой 18 кГц и скважностью импульсов 50 %. Ионный ток измерялся осциллографом Tektronix TDS 3032.

2.2.5. Методика измерения распределения ионов по энергиям.

Для наилучшего понимания эффектов ионной бомбардировки при магнетронном осаждении покрытий необходимо иметь как можно больше информации о распределении по энергиям ионов, бомбардирующих поверхность при различных условиях осаждения. Поэтому с помощью 45-градусного электростатического квадрупольного анализатора плазмы HIDEN EQP были измерены энергетические спектры положительных ионов в магнетронном разряде. Измерительное устройство располагалось на оси магнетрона на расстоянии 13,5 см от его катода. Отверстие, через которое извлекались ионы из плазмы разряда, имело диаметр 0,1 мм. Корпус анализатора находился под потенциалом земли.

EQP анализатор оборудован собственным турбомолекулярным насосом, который обеспечивает откачку до давлений порядка $10^{-7} - 10^{-6}$ Торр при этом рабочее давление в камере составляет $10^{-4} - 10^{-3}$ Торр. Отбор ионов из плазмы осуществлялся за счет подачи отрицательного напряжения смещения на экстрактор. Величина этого напряжения составляла около 300 В.

2.2.6. Методика измерения распределения параметров пленок по поверхности подложек.

На рисунке 2.8 показана геометрия процесса напыления ТСО пленок магнетроном с цилиндрическим катодом (а) и планарным магнетроном с электромагнитной катушкой (б). На поверхности распыляемой мишени (1) магнитной системой (2) формируются две зоны распыления мишени (3) шириной около 8 мм. Стрелками обозначены проекции центров этих зон на плоскость подложки. Нулевое положение соответствует оси симметрии мишени магнетрона. Подложками служили стеклянные пластины (4) размером 150×100 мм², которые устанавливались параллельно поверхности мишени на расстояниях от 50 мм до 100 мм.

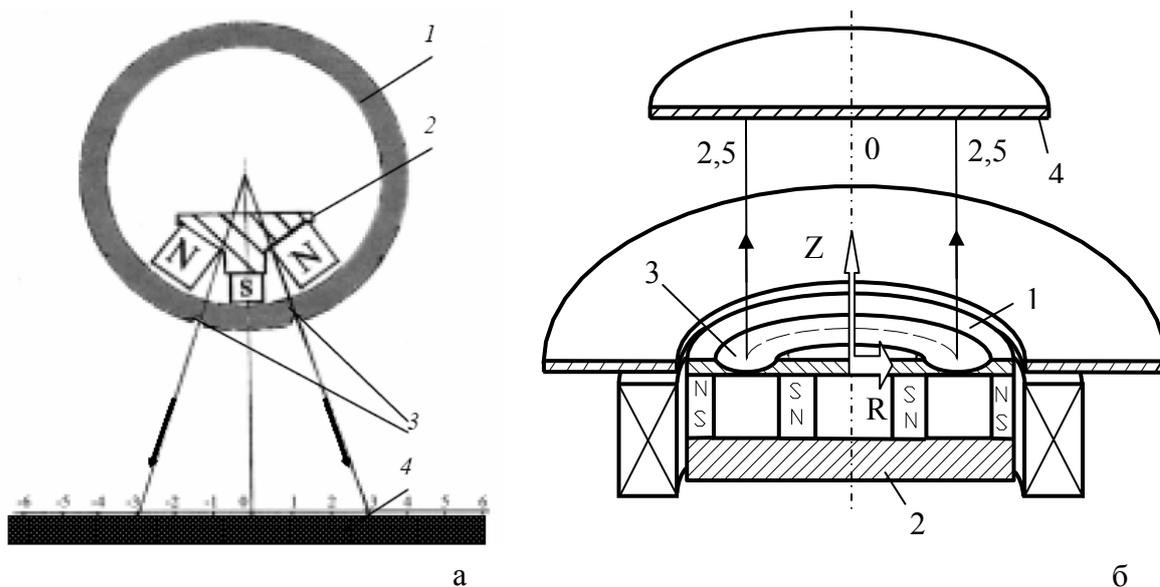


Рис. 2.8. Геометрия процесса напыления пленок магнетроном с цилиндрическим катодом (а) и планарным магнетроном с электромагнитной катушкой (б).

1 – катод; 2 – магнитная система; 3 – зона распыления; 4 – подложка

2.2.7. Методика измерения электрофизических характеристик пленок.

Удельное сопротивление, подвижность и концентрация носителей заряда пленок измерялись методом Ван-дер-Пау. Для этого использовалось планарное размещение прижимных контактов, т.е. на поверхности исследуемой пленки (рис. 2.9). 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:

$$\rho_{14,23} = \frac{U_{23}d}{fI_{14}} \quad (2.2)$$

где U_{23} - падение напряжения между контактами 2 и 3, I_{14} - ток, подводимый к контактам 1 и 4, d - толщина пленки, f - 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:

$$\rho = \frac{\rho_{14,23} + \rho_{12,34}}{2} \quad (2.3)$$

При определении подвижности и концентрации носителей заряда ток I подводится через зонды 1 и 3, между другой парой контактов (2 и 4) измеряют падение напряжения. Для этой конфигурации контактов постоянная Холла равна:

$$R_{H13,24} = \frac{\Delta U_{24}d}{kBI_{13}}, \quad (2.4)$$

где ΔU_{24} - изменение напряжения между зондами 2 и 4 после включения магнитного поля, B – значение магнитной индукции (в нашем случае 0,64 Тл), k – поправочный

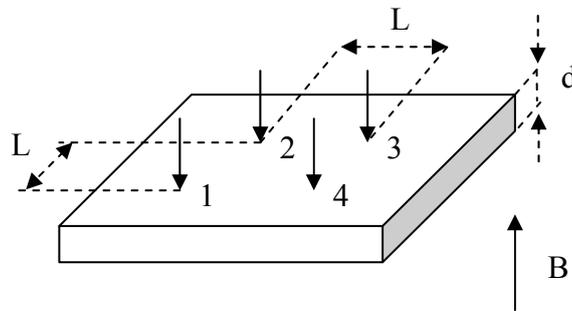


Рис. 2.9. Размещение зондов в планарном варианте метода Ван-дер-Пау.
1-4 - зонды, L - расстояние между зондами, d- толщина пленки.

множитель, учитывающий геометрию образца и конфигурацию зондов. Затем повторяют измерения, изменив назначение контактов: через 2 и 4 подают ток I_{24} , а с 1 и 3 снимают разность напряжений ΔU_{13} . По этим данным определяют $R_{H24,13}$. Истинная постоянная Холла находится как среднее арифметическое $R_{H13,24}$ и $R_{H24,13}$:

$$R_H = \frac{R_{H13,24} + R_{H24,13}}{2} \quad (2.5)$$

Холловская подвижность носителей зарядов определялась по формуле:

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (2.6)$$

Концентрация носителей зарядов вычислялась по формуле:

$$N = \frac{1}{R_H e}, \quad (2.7)$$

где e – заряд электрона

2.2.8. Методика исследования структурных свойств пленок.

Исследования фазового состава и структурных параметров пленок оксида цинка на стекле проводились на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении в геометрии скользящего пучка. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проводился с использованием баз данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью атомного силового микроскопа Solver P47 с разрешающей способностью 1 нм по вертикали и 10 нм по горизонтали, а также сканирующего электронного микроскопа Philips SEM 515 с разрешающей способностью 4 нм и микроанализатором. Размер образцов составлял $15 \times 15 \text{ мм}^2$.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНЕТРОННОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СТЕПЕНЬЮ НЕСБАЛАНСИРОВАННОСТИ.

В главе 1 было отмечено, что магнетронные распылительные системы широко применяются для нанесения тонких пленок различного функционального назначения. Одним из наиболее важных аспектов в магнетронном распылении является возможность изменять и контролировать в широком диапазоне параметры плазмы в процессе нанесения покрытий. Для достижения оптимальной структуры и свойств покрытий необходимо иметь возможность регулировать плотность ионного тока на подложку J_i от, примерно, 0,2 до 2 мА/см² и энергию бомбардирующих ионов E_i от единиц до сотен эВ [5]. Поток ионов ограничен плотностью плазмы вблизи подложки, которая в обычных магнетронных распылительных системах экспоненциально спадает при удалении от катода. Эта задача может быть решена с помощью магнетронов, оснащенных электромагнитными катушками, которые позволяют гибко управлять величиной и конфигурацией магнитного поля [77,78]. Однако на сегодняшний день такие магнетроны не получили широкого распространения из-за сложности их изготовления и отсутствия исчерпывающей информации о влиянии конфигурации магнитного поля на рабочие характеристики магнетронного разряда. К сожалению, имеется небольшое количество информации о пространственных распределениях параметров плазмы, особенно в магнетронах с несбалансированной конфигурацией магнитного поля [79-83]. Однако эти исследования проводились в ограниченных областях пространства и не позволяют составить полную картину о пространственных распределениях параметров плазмы.

В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований магнетронной распылительной системы, позволяющей реализовывать различные конфигурации магнитного поля над поверхностью катода. В целях изучения процесса формирования и переноса носителей заряда в магнетронном разряде с несбалансированной конфигурацией магнитного поля были проведены зондовые измерения характеристик плазмы и энергии ионов в области, простирающейся от магнитной ловушки у поверхности катода до подложки. Основные результаты проведенных исследований были опубликованы в работах [84,85].

3.1. Распределение магнитного поля.

Расчитанные картины магнитного поля над поверхностью катода показаны на рис.3.1. Так как расчетная модель была симметрична относительно оси Z (рис. 2.8(б)), то на рис. 3.1 изображены только левые половины картин магнитного поля. Видно, что в зависимости от величины и направления тока I_c в электромагнитной катушке над поверхностью катода может реализовываться как сбалансированная, так и несбалансированная (тип 1 или 2), согласно общепринятой классификации [86], конфигурации магнитного поля. Несбалансированная конфигурация магнитного поля 1-го типа не получила широкого распространения, т.к. в ней несбалансированные силовые линии направлены в сторону стенок камеры в результате чего плотность плазмы у подложки низкая. Поэтому для генерации ионов в области подложки наиболее подходит 2-й тип несбалансированной конфигурации магнитного поля. Она реализуется в том случае, когда магнитное поле соленоида совпадает по направлению с магнитным полем, создаваемым внешними магнитами магнетрона ($I_c = 1$ А).

Для оценки степени несбалансированности магнитного поля использовался коэффициент геометрической несбалансированности K_G , который рассчитывался по формуле:

$$K_G = Z_0 / 2R, \quad (3.1)$$

где Z_0 – расстояние до нулевой точки (область на оси магнетрона, где магнитное поле меняет свое направление на противоположное), R – средний радиус зоны эрозии [87].

Для данной конструкции магнетрона в зависимости от тока в электромагнитной катушке K_G может изменяться в пределах 0.3 – 3.3. В дополнение к расчетам магнитного поля были проведены непосредственные его измерения при различных токах в электромагнитной катушке. Результаты измерений приведены на рис. 3.2. При $I_c = 1$ А тангенциальная составляющая магнитного поля над поверхностью катода минимальна (550 Гс) и минимален радиус зоны распыления. Это объясняется тем, что в сильно несбалансированном режиме (тип 2) магнитная ловушка над поверхностью катода поджимается несбалансированными линиями магнитного поля к его центру. Неоднородность магнитного поля над поверхностью катода (рис. 3.2(а)) приводит к локализации плазмы в области максимального магнитного поля и формированию узкой эрозионной канавки. Арочная форма магнитного поля приводит к тому, что коэффициент использования катода равняется, как правило, 25-30 %. Для его увеличения часто используют перемещение магнитов вдоль поверхности плоских катодов или вращение

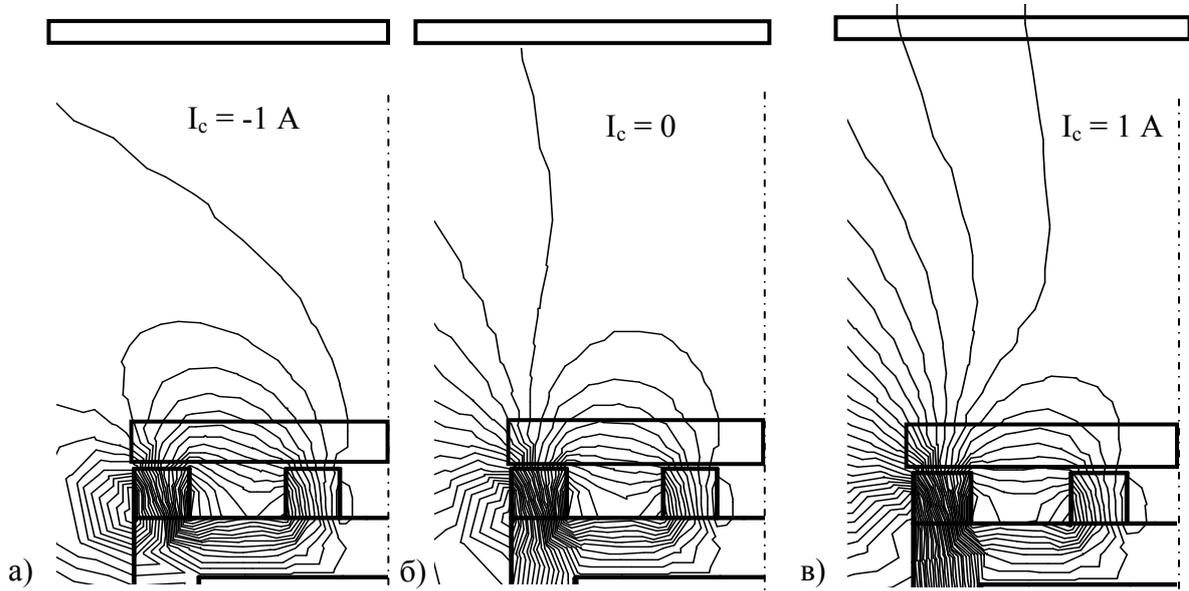


Рис. 3.1. Конфигурации магнитного поля над поверхностью катода в зависимости от величины и направления тока I_c в электромагнитной катушке. а – несбалансированный магнетрон (тип 1); б – слабо несбалансированный магнетрон (тип 2); в – сильно несбалансированный магнетрон (тип 2).

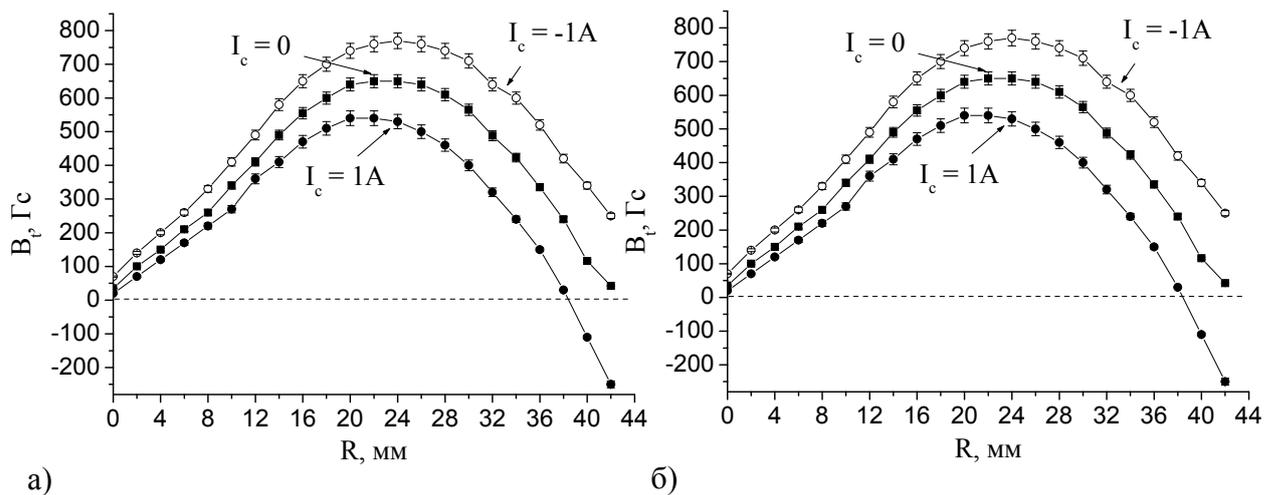


Рис. 3.2. Распределения тангенциальной (а) и нормальной (б) компоненты магнитного поля в радиальном R (а) направлении (над поверхностью катода) и аксиальном L (б) направлении (в центре магнетрона) при разных токах электромагнитной катушки.

цилиндрических катодов вокруг неподвижных магнитных систем с целью увеличения распыляемой площади катода. Однако данные методы значительно усложняют конструкцию магнетрона. Поэтому в некоторых случаях более простым решением будет использование питания электромагнитной катушки переменным током для перемещения зоны распыления по поверхности катода, вместо механического перемещения магнитов или катода. В этом случае зона распыления будет изменять свой радиус в пределах, зависящих от конкретной магнитной системы, с частотой изменения тока в соленоиде.

В несбалансированном режиме 1-го типа ($I_c = -1$ А) нормальная составляющая магнитного поля на оси системы экспоненциально спадает до 0 (рис. 3.2(б)). При выключенной электромагнитной катушке магнетрон работает в слабо несбалансированном режиме (тип 2). Увеличение тока в соленоиде до 1 А увеличивает степень несбалансированности силовых линий магнитного поля, а максимальная величина поля на оси магнетрона достигает 180 Гс.

3.2. Вольтамперные характеристики магнетронного разряда.

Одной из основных характеристик магнетронного разряда является вольтамперная характеристика (ВАХ). Существенное влияние на нее оказывают рабочее давление (P) и индукция магнитного поля (B). Ток магнетронного разряда зависит от многих факторов, например от рабочего напряжения, давления рабочего газа, индукции магнитного поля, конфигурации магнетронной системы, распыляемого материала, и определяется мощностью источника питания.

На рис. 3.3 представлены вольтамперные характеристики разряда, измеренные при различных давлениях аргона в камере. В диапазоне величин токов разряда от 0.1 до 5 А напряжение горения разряда составляло 300-520 В. С уменьшением давления ВАХ сдвигаются в область больших рабочих напряжений. При включении электромагнитной катушки напряжение горения разряда возрастает, а ВАХ сдвигаются в область больших рабочих напряжений, как и при уменьшении давления (рис. 3.4). Это объясняется тем, что в несбалансированном режиме искажается форма магнитной ловушки у поверхности катода. При увеличении тока в электромагнитной катушке магнитное поле в магнитной ловушке у катода уменьшается (рис. 3.2(а)), а разрядное напряжение увеличивается. Поэтому электроны будут покидать ловушку с большей энергией.

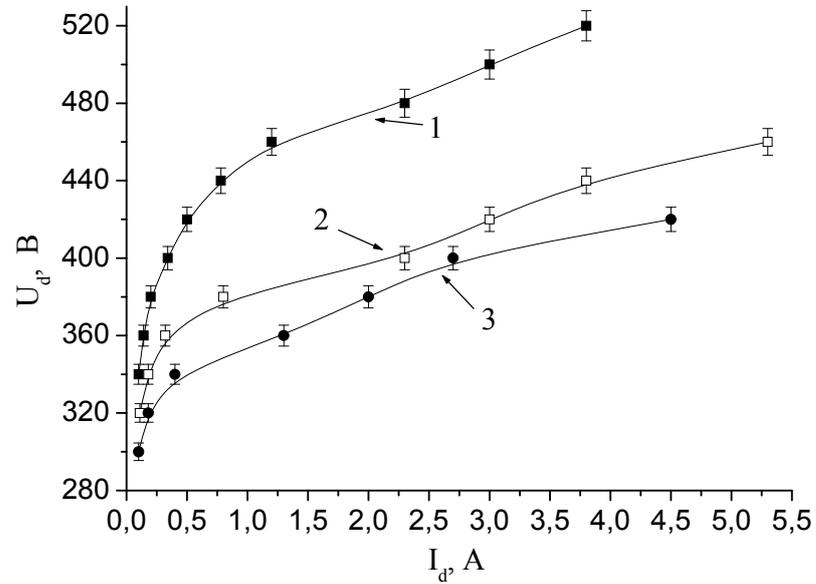


Рис. 3.3. Вольтамперные характеристики разряда при различных давлениях рабочего газа (электромагнитная катушка выключена).
1 - $P_{Ar} = 0.08$ Па, 2 - $P_{Ar} = 0.2$ Па, 3 - $P_{Ar} = 0.3$ Па.

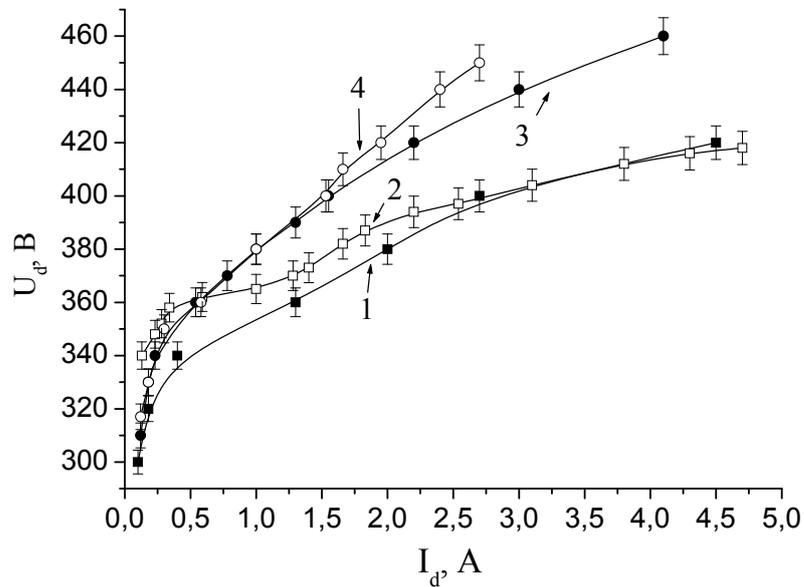


Рис. 3.4. Вольтамперные характеристики разряда при различных токах катушки ($P_{Ar} = 0.08$ Па).
1 - $I_c = 0$ А, 2 - $I_c = 0.3$ А, 3 - $I_c = 0.6$ А, 4 - $I_c = 0.9$ А.

При подаче отрицательного напряжения на коллектор на него начинают извлекаться ионы. Напряжение, при котором ионный ток выходит в насыщение, составляет около 60 В. При увеличении тока магнетронного разряда от 1 до 4 А, происходит пропорциональное увеличение ионного тока на коллектор от 80 до 250 мА. Включение электромагнитной катушки значительно повышает ионный ток, извлекаемый на коллектор (рис. 3.5). Это связано, главным образом, с удлинением траектории ионизирующих электронов в аксиальном магнитном поле.

3.3. Распределение параметров плазмы в газоразрядном промежутке.

Результаты измерения плотности ионного тока насыщения на зонд, проводимого на расстоянии $L = 150$ мм от катода, при разных токах в электромагнитной катушке приведены на рис. 3.6. Мощность разряда поддерживалась постоянной и составляла 0.6 кВт. Увеличение тока в электромагнитной катушке сопровождается значительным увеличением плотности ионного тока, наиболее выраженным на оси системы. Это объясняется увеличением степени несбалансированности магнитного поля, силовые линии которого, направляясь в сторону подложки, ограничивают поперечную подвижность электронов и заставляют их двигаться по оси системы. При этом электроны перемещаются совместно с ионами из-за необходимости поддержания электронейтральности плазмы [88]. Визуально, увеличение тока в соленоиде сопровождается уменьшением радиуса светящейся области на катоде и появлением на оси системы потока плазмы, направленного на подложку (рис. 3.7).

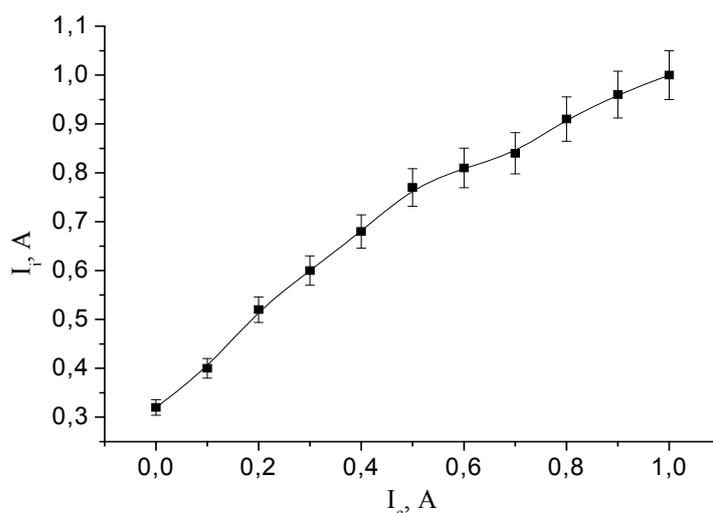


Рис. 3.5. Зависимость ионного тока на коллектор I_i от тока в электромагнитной катушке I_c ($P_{Ar} = 0.3$ Па, $U_{cm} = -100$ В, $f_{cm} = 18$ кГц, мощность разряда – 2 кВт).

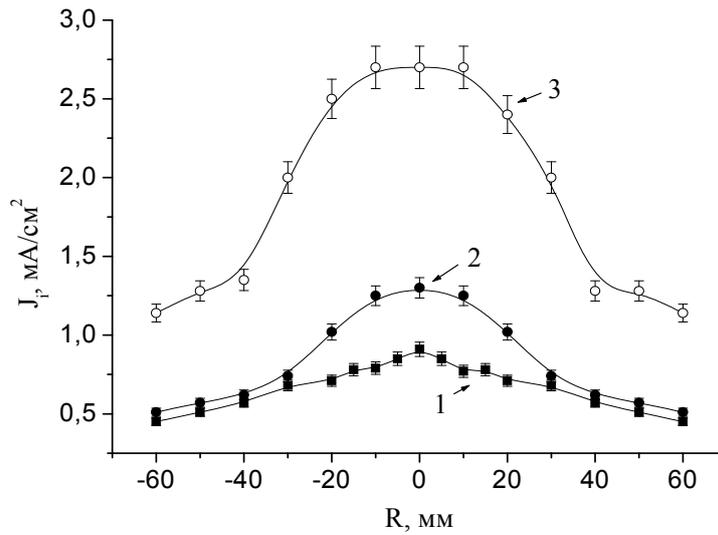


Рис. 3.6. Радиальные распределения плотности ионного тока на расстоянии 150 мм от катода при различных токах соленоида (мощность разряда 0.6 кВт).
1 - $I_c = 0$ А, 2 - $I_c = 0.5$ А, 3 - $I_c = 1$ А.

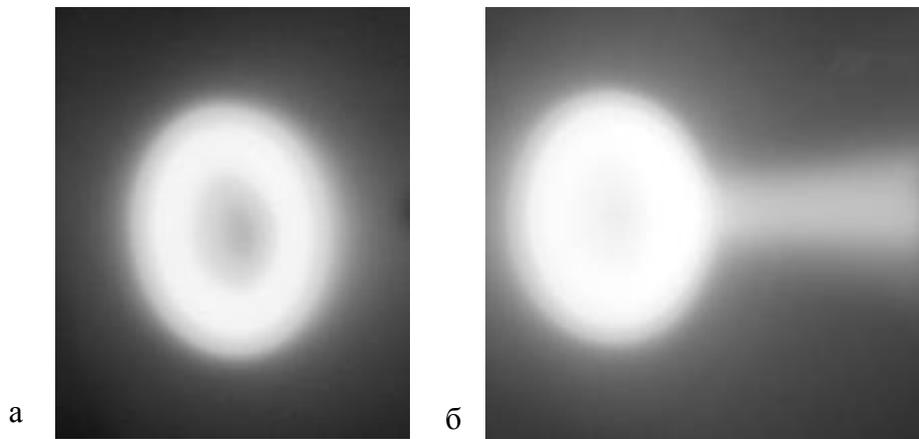


Рис. 3.7. Свечение плазмы на катоде при выключенной (а) и включенной (б) на максимальном токе (1 А) электромагнитной катушке.

Измерения плавающего потенциала и потенциала плазмы в максимально несбалансированном режиме ($I_c = 1$ А) на разных расстояниях от катода показали, что данные параметры изменяются в пространстве крайне неравномерно (рис. 3.8 и 3.9). При удалении от катода радиальные распределения V_{pl} и V_{pl} становятся более плоскими без ярко выраженных экстремумов на оси системы.

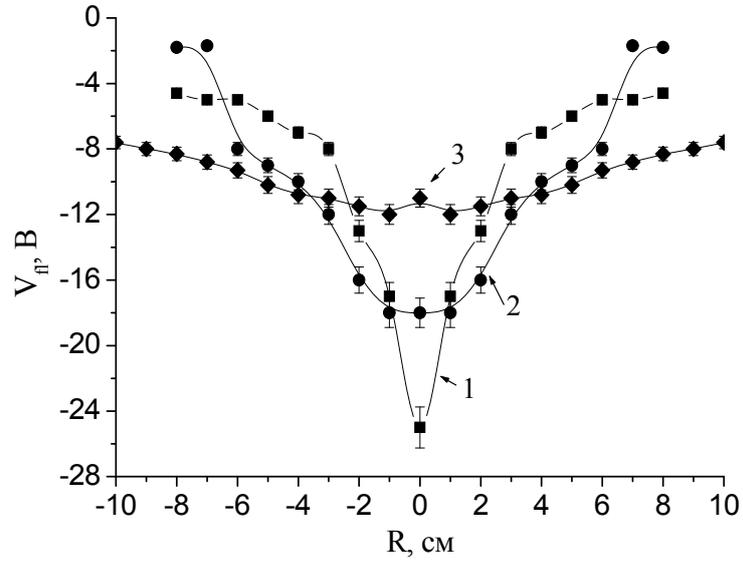


Рис. 3.8. Радиальные распределения плавающего потенциала на разных расстояниях от катода ($P_{Ar} = 0.2$ Па, $I_c = 1$ А, мощность разряда – 0.5 кВт).
1 - $L = 6$ см, 2 - $L = 10$ см, 3 - $L = 22$ см.

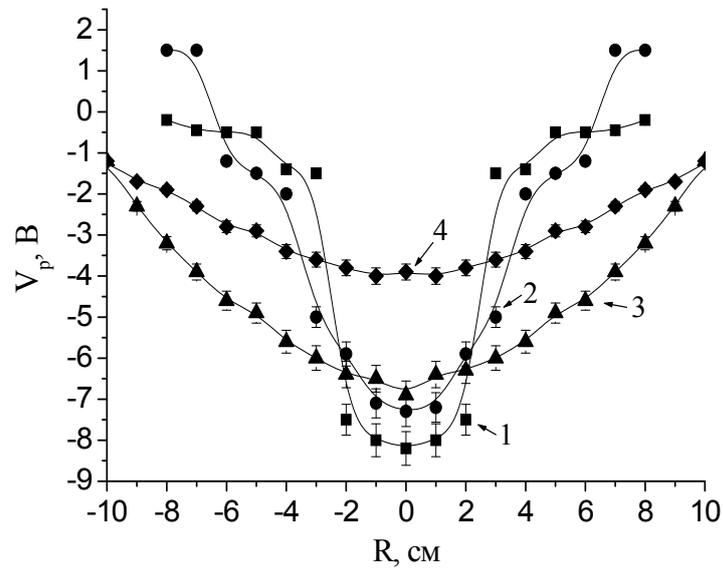


Рис. 3.9. Радиальные распределения потенциала плазмы на разных расстояниях от катода ($P_{Ar} = 0.2$ Па, $I_c = 1$ А, мощность разряда – 0.5 кВт).
1 - $L = 6$ см, 2 - $L = 10$ см, 3 - $L = 15$ см, 3 - $L = 22$ см.

Наибольшие значения плавающего потенциала наблюдаются вблизи катода и на оси системы (до -5 В). По мере удаления от катода и оси системы значения плавающего потенциала уменьшаются до единиц вольт. Плавающий потенциал, как известно, определяется потоком ионов и электронов на зонд, который в свою очередь зависит от плотности и энергии соответствующих частиц. Поскольку плазма считается квазинейтральной, а подвижность электронов значительно превышает подвижность ионов, то плавающий потенциал в основном зависит от энергии электронов. Так в работе [89] это было подтверждено измерением пространственных распределений плавающего потенциала и температуры электронов цилиндрическим Ленгмюровским зондом. Области с высокой температурой электронов соответствуют областям с высоким плавающим потенциалом. Было показано, что в сбалансированном магнетроне максимальная температура электронов наблюдается вблизи магнитной ловушки у поверхности катода, затем температура уменьшается по мере удаления от катода. Исходя из этого, можно предположить, что в нашем случае температура электронов максимальна вблизи катода, а также на оси магнетрона, и уменьшается в области слабого магнитного поля.

Вблизи катода и на оси системы наложение дополнительного магнитного поля ведет, во-первых, к понижению потенциала плазмы за счет магнитного удержания электронов, во-вторых, к образованию радиальной потенциальной ямы для ионов, препятствующей их уходу в радиальном направлении. Отрицательный потенциал плазмы в магнетронном разряде с несбалансированным магнитным полем объясняется ограничением плазмы силовыми линиями магнитного поля между катодом, находящимся под отрицательным потенциалом, и подложкой [90].

Электроны, покидающие магнитную ловушку у поверхности катода, двигаются затем к аноду для того, чтобы сбалансировать поток ионов на катод и поддерживать устойчивое горение разряда. В большинстве случаев транспортировку электронов в объемной плазме описывают с помощью классической модели диффузии, которая подразумевает наличие градиента потенциала плазмы для поддержания баланса между потоками электронов и ионов. Тогда поток электронов в направлении, параллельном магнитному полю, описывается выражением:

$$\Gamma_{ez} = -\mu_e n_e E_z - D_e \frac{\partial n_e}{\partial z}, \quad (3.2)$$

где μ_e и D_e – подвижность и коэффициент диффузии электронов, n_e – концентрация электронов, E_z – аксиальное электрическое поле ($E_z = -\partial V_p / \partial z$), V_p – потенциал плазмы.

Однако литературные источники содержат порой противоречивые данные о пространственных распределениях потенциала плазмы в магнетронном разряде. Так некоторые авторы говорят о больших аксиальных изменениях потенциала плазмы ΔV_p в пространстве между катодным слоем разряда и подложкой. Например, $\Delta V_p \sim 20$ В в [91] и ~ 40 В в работе [92]. С другой стороны, наблюдаются довольно пологие аксиальные распределения потенциала с ΔV_p , который равняется всего несколько вольт [93].

Помимо градиента потенциала и градиента концентрации электронов существует еще одна сила, обуславливающая аксиальное движение электронов в сторону подложки. Это аксиально расходящееся магнитное поле. В таком поле на электроны действует сила, описываемая выражением [94]:

$$F_z = -\frac{(1/2)m_e v_n^2}{B_z} \frac{\partial B_z}{\partial z}, \quad (3.3)$$

где v_n - компонента скорости электрона, перпендикулярная магнитному полю.

Сила F_z - выталкивает электроны в область более слабого поля. Однако электроны при этом не набирают энергию, потому что магнитное поле не совершает работы. В нашем случае, как видно из рис. 3.9, потенциал плазмы становится более положительным при движении к аноду и $\Delta V_p \sim 4$ В на расстоянии от 6 до 22 см от катода. Наложение внешнего магнитного поля за счет уменьшения ларморовского радиуса электронов, а, следовательно, более эффективного удержания электронов в объеме, приводит к снижению потенциала плазмы в целом. При достаточной величине индукции магнитного поля перемещение электронов поперек силовых линий поля на расстояние порядка ларморовского радиуса возможно лишь благодаря их многократным упругим столкновениям. Поэтому для эффективного удержания электронов и предотвращения их ухода на стенки камеры необходимо, чтобы ларморовский радиус электронов был много меньше характерных размеров камеры. В этом случае электроны оказываются "привязанными" к магнитному полю, а движение ионов определяется электрическим полем, создаваемым локальным разделением зарядов в плазме.

Таким образом, большое количество ионов в области подложки в магнетронном разряде с несбалансированной конфигурацией магнитного поля вызвано необходимостью поддержания квазинейтральности плазмы в условиях направленного движения электронов в сторону анода, которое обусловлено градиентом потенциала и концентрации электронов, а также аксиально расходящимся магнитным полем.

Если для извлечения ионов из плазмы на подложку подается отрицательный потенциал, то область распространения электронов, покинувших магнитную ловушку у катода, с одной стороны, ограничена относительно высоким отрицательным потенциалом на подложке, с других – областью с относительно сильным магнитным полем. Таким образом, электроны вынуждены совершать осцилляции вдоль силовых линий магнитного поля, что обеспечивает более эффективное использование их энергии.

3.4. Масс-зарядовый состав и распределение ионов по энергиям в плазме.

Большое значение для получения качественных прозрачных проводящих пленок на различных подложках имеет энергия и распределение энергии ионов в магнетронном разряде. Для проведения экспериментов по измерению энергетических параметров разряда была выбрана мишень из титана, поскольку она дешевле и технологичнее в изготовлении, чем мишень из керамики ($ZnO: Al$ или $ZnO: Ga$), а физическую картину не искажает.

На рис. 3.10-3.15 представлены распределения ионов аргона и титана по энергии при различных мощностях магнетронного разряда (0.5-2 кВт), давлении аргона (0.08-0.32 Па) и токах в электромагнитной катушке (0.2-0.6 А).

Энергетические спектры ионов аргона и титана имеют максимумы на энергии примерно 3.5 и 5 эВ, соответственно, а также высокоэнергетичные хвосты на энергии 5-30 эВ (рис. 3.10, 3.11). Максимум соответствует термализованным ионам, энергия которых равняется разнице между потенциалом плазмы и анодным потенциалом, которая, в свою очередь, в магнетронном разряде составляет единицы вольт [95]. Как видно из энергетических спектров, большинство ионов имеют именно такую энергию. Возникновение высокоэнергетичных хвостов не может быть объяснено большими потенциалами плазмы, поскольку такие потенциалы не наблюдаются в магнетронном разряде [78]. Существует большой отрицательный потенциал (обычно от -300 до -500 В) у поверхности распыляемой мишени, но этот потенциал ускоряет положительные ионы только по направлению к катоду. Наличие ионов с энергией до 20-30 эВ может быть объяснено либо отраженными от катода нейтрализованными ионами [78], либо атомами газа, которые приобрели энергию в соударениях с распыленными атомами катода. В обоих случаях нейтральные атомы с высокой энергией затем были ионизованы в плазме между магнитной ловушкой у поверхности катода и подложкой.

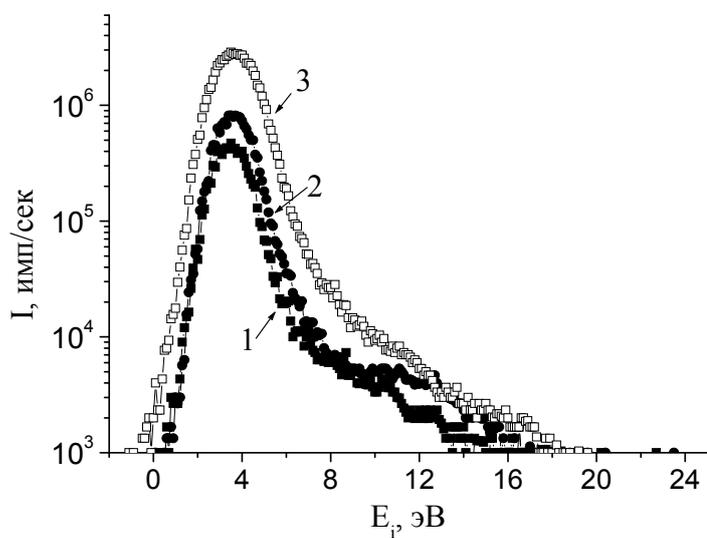


Рис. 3.10. Энергетические спектры ионов аргона при различных мощностях разряда ($P_{Ar} = 0.15$ Па, $I_c = 0$ А).
1 - $P = 0.5$ кВт, 2 - $P = 1$ кВт, 3 - $P = 1.5$ кВт.

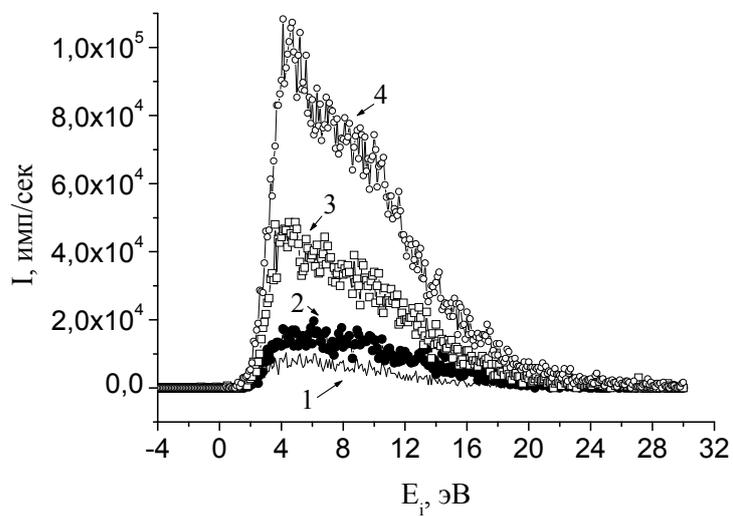


Рис. 3.11. Энергетические спектры ионов титана при различных мощностях разряда ($P_{Ar} = 0.15$ Па, $I_c = 0$ А).
1 - $P = 0.5$ кВт, 2 - $P = 1$ кВт, 3 - $P = 1.5$ кВт, 4 - $P = 2$ кВт.

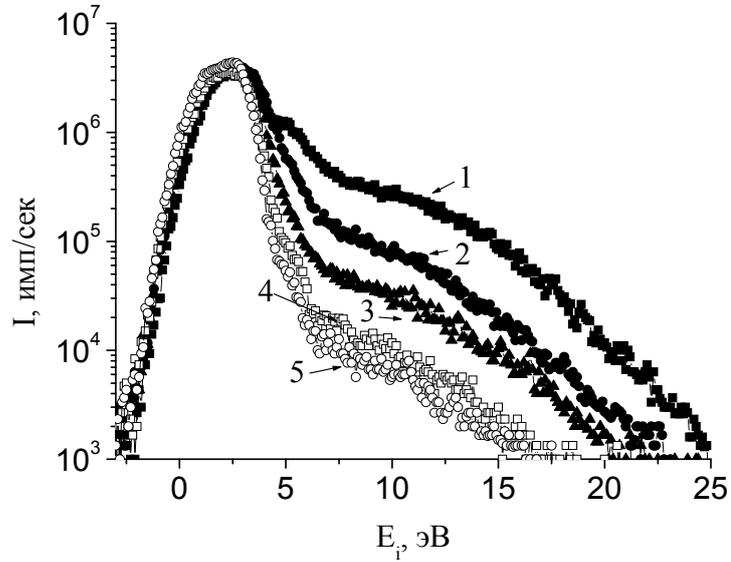


Рис. 3.12. Энергетические спектры ионов аргона при различных давлениях ($I_c = 0$ А, мощность разряда – 0.5 кВт).
 1 - $P_{Ar} = 0.08$ Па, 2 - $P_{Ar} = 0.14$ Па, 3 - $P_{Ar} = 2$ Па, 4 - $P_{Ar} = 2.6$ Па, 5 - $P_{Ar} = 3.2$ Па.

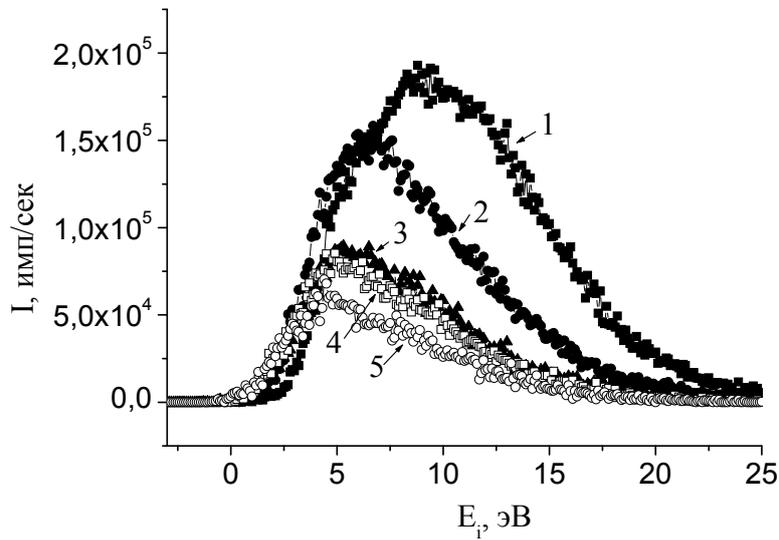


Рис. 3.13. Энергетические спектры ионов титана при различных давлениях ($I_c = 0$ А, мощность разряда – 0.5 кВт).
 1 - $P_{Ar} = 0.08$ Па, 2 - $P_{Ar} = 0.14$ Па, 3 - $P_{Ar} = 2$ Па, 4 - $P_{Ar} = 2.6$ Па, 5 - $P_{Ar} = 3.2$ Па.

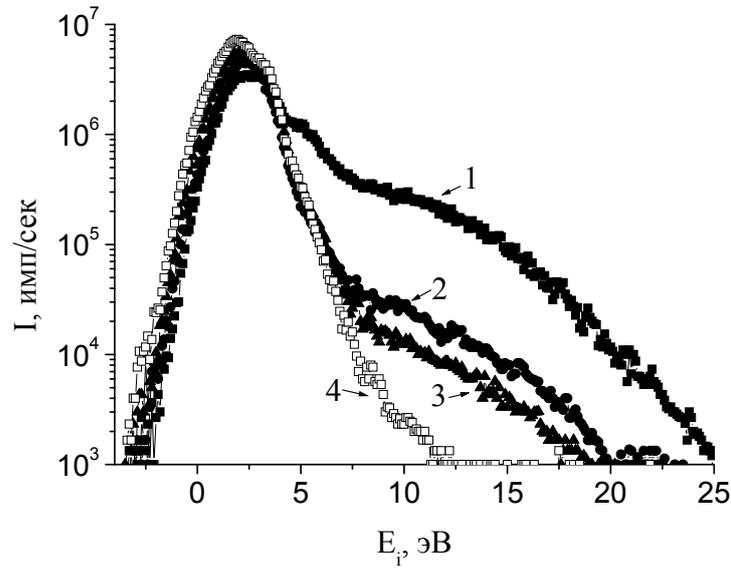


Рис. 3.14. Энергетические спектры ионов аргона при различных токах в электромагнитной катушке ($P_{Ar} = 0.08$ Па, мощность разряда – 0.5 кВт).
1 - $I_c = 0$ А, 2 - $I_c = 0.2$ А, 3 - $I_c = 0.4$ А, 4 - $I_c = 0.6$ А.

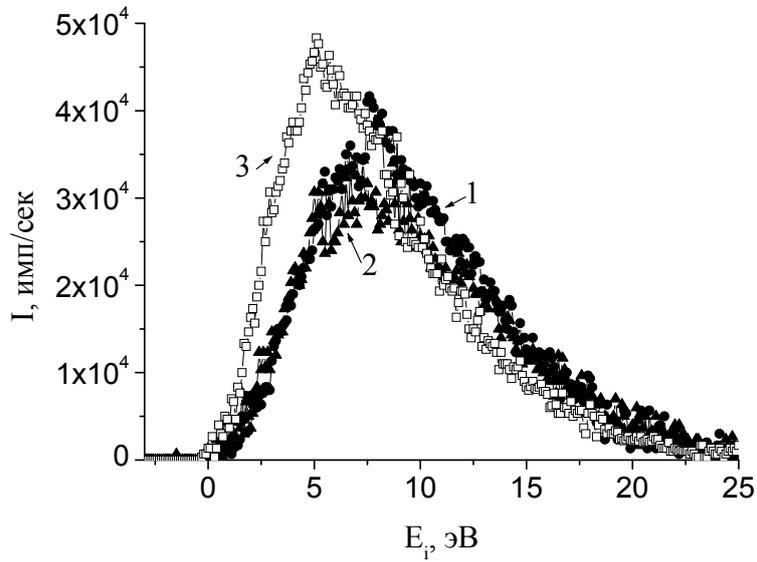


Рис. 3.15. Энергетические спектры ионов титана при различных токах в электромагнитной катушке ($P_{Ar} = 0.08$ Па, мощность разряда – 0.5 кВт).
1 - $I_c = 0.2$ А, 2 - $I_c = 0.4$ А, 3 - $I_c = 0.6$ А.

По интенсивностям пиков видно, что количество ионов титана составляет лишь 1-2 % от ионов аргона. Таким образом, степень ионизации распыленных с катода атомов металла невысока. Интенсивности пиков ионов увеличиваются с увеличением мощности разряда, что связано с увеличением концентрации плазмы в измеряемой области (рис. 3.10, 3.11).

Низкоэнергетический пик термализованных ионов Ag всегда наблюдается на энергетических спектрах, причем его интенсивность и положение не зависят от давления в камере (рис. 3.12). Однако интенсивность пика ионов Ag увеличивается в два раза при увеличении тока в электромагнитной катушке от 0 до 0.6 А (рис. 3.14). Высокоэнергетический хвост ионов Ag существенно уменьшается при увеличении давления и тока в электромагнитной катушке. В случае увеличения давления снижение количества высокоэнергетических ионов объясняется увеличением количества актов столкновения ионов Ag с нейтральными атомами.

Интенсивность и положение пика ионов Ti сильно зависит от давления Ag в камере (рис. 3.13). Интенсивность пика ионов Ti снижается в 4 раза при увеличении давления от 0.08 Па до 3.2 Па, а максимум распределения при этом сдвигается с 8 эВ до 5 эВ. Это связано с термализацией ионов Ti в плазме из-за столкновения с атомами рабочего газа. Ток в электромагнитной катушке слабо влияет на энергетические спектры ионов Ti (рис. 3.15), однако последние могут регулироваться подачей смещения на обрабатываемые изделия.

Выводы к Главе 3.

1. Получены пространственные распределения характеристик плазмы в магнетронной распылительной системе с электромагнитной катушкой, позволяющей реализовывать различные конфигурации магнитного поля. Показано, что для увеличения плотности плазмы в области подложки необходимо создать в пространстве между ней и магнетроном аксиальное магнитное поле достаточной величины для эффективного удержания электронов и предотвращения их ухода на стенки камеры. При этом потенциал плазмы может понижаться от 1,5 В до -8,2 В, а характеристики плазмы в пространстве магнетрон-подложка распределяются неравномерно. Область с наибольшей плотностью ионного тока находится на оси магнетрона, а при удалении от оси системы на расстояние 60 мм ток уменьшается с $2,7 \text{ мА/см}^2$ до $1,15 \text{ мА/см}^2$.

2. Показано, что энергетические распределения ионов в магнетронном разряде являются неравновесными, имеют максимум, соответствующий термализованным частицам, с энергиями определяемыми потенциалом плазмы, и высокоэнергетический хвост с энергиями до 20-30 эВ. Интенсивность высокоэнергетического хвоста в распределениях ионов по энергиям зависит от давления в камере и степени несбалансированности магнетрона.

3. Использование несбалансированной магнетронной распылительной системы позволяет убрать высокоэнергетичные хвосты ионов с энергиями от 5 эВ до 30 эВ и повысить интенсивность воздействия ионов с энергиями до 5 эВ на растущую пленку.

ГЛАВА 4. НАНЕСЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ.

В Главе 1 отмечалось, что прозрачные проводящие покрытия (ТСО) находят широкое применение в производстве плоских дисплеев, прозрачных электродов и нагревательных элементов. В последнее время в качестве замены дорогостоящим In-Sn пленкам (ITO) рассматриваются оксиды олова и цинка, для улучшения электрофизических свойств которых широко применяется легирование различными химическими элементами. Наибольшее распространение получило легирование оксида цинка алюминием либо галлием, а оксида олова фтором. Экспериментальные работы показали, что оксид цинка, легированный алюминием (ZnO:Al) или галлием (ZnO:Ga), обладает меньшим удельным сопротивлением и лучшими оптическими свойствами, по сравнению с оксидом олова, легированным фтором (SnO: F) [4].

Перспективным методом нанесения ТСО на подложки большой площади является магнетронное распыление, допускающее контролируемое изменение условий осаждения, которые определяют электрофизические и структурные характеристики наносимого покрытия. Вместе с тем, разработанные к настоящему времени способы магнетронного распыления обеспечивают получение ТСО с низким удельным сопротивлением только при температурах подложки выше 200 °С, что ограничивает области их возможного применения.

В данной главе описываются результаты экспериментов по нанесению прозрачных проводящих покрытий на основе легированного оксида цинка методом магнетронного распыления. Основное внимание уделено изучению зависимости свойств получаемых пленок от параметров процесса осаждения и поиску наиболее оптимальных режимов нанесения ТСО пленок. Основные результаты исследований опубликованы в работах [85, 96, 97].

4.1. Нанесение пленок легированного алюминием оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления Zn:Al мишени.

Задача получения покрытий с высокой проводимостью при низких температурах подложки (до 100 – 110 °С) и без последующей операции отжига является актуальной. Например, при изготовлении многослойных покрытий солнечных батарей [98], так как

при низкой температуре замедляются процессы взаимной диффузии слоев, что снижает эффективность работы батарей или при напылении проводящих покрытий на полимерные подложки возможно при температурах, не превышающих температуру размягчения материала [99,100]. При нанесении пленок ZnO:Al на архитектурное стекло низкая температура подложки позволяет существенно упростить технологию их нанесения.

Таким образом, целью работы, описанной в данном разделе, была отработка методики получения и исследование характеристик прозрачных, проводящих и обладающих высоким отражением в ИК-диапазоне пленок легированного алюминием оксида цинка, наносимых при низкой температуре подложки. Осаждение пленок осуществлялось методом реактивного магнетронного распыления мишени из сплава Zn с добавлением 2 вес.% Al. В экспериментах использовался протяженный цилиндрический магнетрон, конструкция которого была подробнее описана в Главе 2. Подача напряжения осуществлялась от источника питания постоянного тока и импульсного биполярного источника.

Одним из основных требований к низкоэмиссионным покрытиям является их высокое (>80%) отражение в инфракрасном диапазоне, что возможно при низком удельном сопротивлении [101]:

$$R = 1 - \frac{4\varepsilon_0 c \rho}{d}, \quad (4.1)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; c – скорость света; d – толщина пленки.

Удельное сопротивление покрытия, в свою очередь, зависит от произведения холловской подвижности носителей заряда μ и концентрации носителей заряда N :

$$\rho = \frac{1}{N\mu e}, \quad (4.2)$$

где e – заряд электрона.

4.1.1. Нанесение ZnO:Al покрытия с помощью питания постоянного тока.

На рис. 4.1 представлены зависимости концентрации N и холловской подвижности носителей зарядов μ от расхода кислорода при получении пленок TCO в трех режимах распыления на постоянном токе при температурах подложки 110 °С. В первом режиме постоянной являлась мощность разряда, а напряжение разряда при изменении расхода кислорода менялось от 450 до 475 В. Во втором и третьем режимах постоянным поддерживалось напряжение разряда, а его мощность зависела от расхода кислорода и

менялась в интервале 0,55 – 0,75 кВт и 1,6 – 3,1 кВт соответственно. Видно, что все режимы характеризовались узким диапазоном расхода кислорода (5-10 см³/мин), при котором достигаются высокие значения N и μ , а следовательно и низкие значения удельного сопротивления пленки ρ . Наименьшим значением $\rho=4,4\cdot 10^{-4}$ Ом·см обладали пленки ZnO:Al, полученные во втором режиме напыления при напряжении разряда 360 В и расстоянии мишени от подложки $L=5$ см. Скорость роста пленки в этом случае составляла 110 нм/мин, прозрачность пленок толщиной 1 мкм в видимом диапазоне достигала 75 %, а отражение в ИК диапазоне 83 – 85 %.

Вместе с тем была обнаружена существенная неоднородность характеристик пленки в зависимости от положения на подложке. Ширина области покрытия, обладающего удельным сопротивлением, достаточным для получения высокого отражения в ИК-области, составляла всего 1,5 – 2 см, но для реального применения важно обеспечить высокую однородность параметров покрытия по всей поверхности подложки.

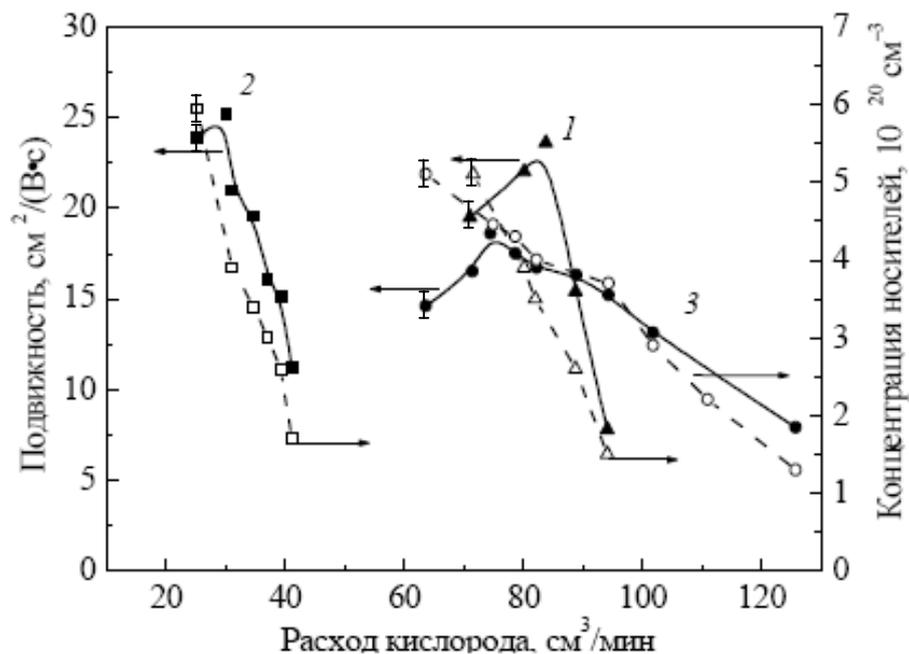


Рис. 4.1. Зависимость холловской подвижности и концентрации носителей зарядов от расхода кислорода
 1 – $P=1,9$ кВт, $L=10$ см; 2 – $U=360$ В, $L=5$ см; 3 – $U=460$ В, $L=10$ см.

На рис. 4.2 представлено распределение параметров покрытия, нанесенного на неподвижную подложку. Образец был получен при температуре $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ и расстоянии мишени от образца 5 см . Максимальные значения холловской подвижности и концентрации носителей заряда наблюдаются в центральной части подложки (рис. 2.8 (а)), концентрация плазмы перед которой максимальна, а бомбардировка ускоренными ионами и атомами кислорода практически отсутствует. В областях подложки, соответствующих проекции зоны эрозии мишени, значения N и μ уменьшаются, а на краях подложки вновь увеличиваются. Соответственно, удельное сопротивление в центре подложки минимально и возрастает в несколько раз в зонах проекции дорожки распыления. Причиной неоднородности является усиленная бомбардировка областей подложки, расположенных напротив зоны распыления мишени, высокоэнергетическими атомами и отрицательными ионами кислорода. Поступление избыточного количества атомов и ионов кислорода приводит к увеличению удельного сопротивления пленки за счет уменьшения подвижности и концентрации носителей заряда [6,102]. При увеличении расстояния мишень-подложка максимумы ρ сдвигаются к краям подложки, что связано с расхождением потоков ускоренных частиц, бомбардирующих поверхность.

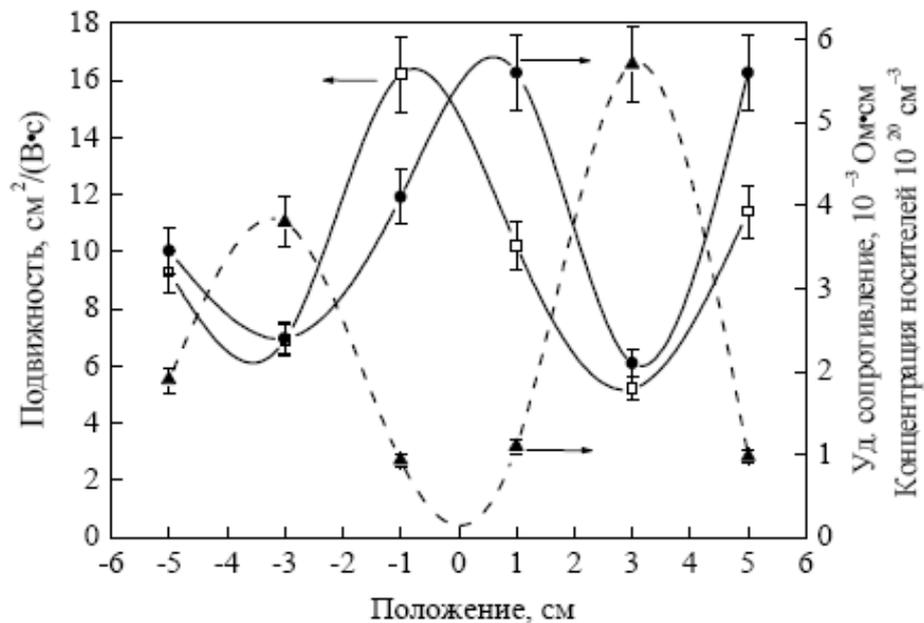


Рис. 4.2. Распределение электрофизических параметров пленки (ρ , μ и N) на поверхности подложки ($L=5\text{ см}$, $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f_{\text{O}_2}=30\text{ см}^3/\text{мин}$, $P=0,6\text{ кВт}$).

Также были проведены эксперименты по получению образцов с покрытиями однородными по поверхности образца, для чего в процессе нанесения осуществлялось сканирование подложки относительно магнетрона, что приводило к усреднению характеристик по подложке. Значения холловской подвижности покрытия при этом составляли $10-15 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, что почти вдвое ниже, чем на центральной части неподвижной подложки. Удельное сопротивление покрытия составляло $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Для получения высокого отражения в ИК-области при таких значениях удельного сопротивления необходимо существенно увеличить толщину напыления, что снижает его прозрачность в видимом диапазоне и уменьшает производительность оборудования.

4.1.2. Нанесение ZnO:Al покрытия с помощью импульсного биполярного питания.

Одним из способов уменьшения негативного влияния потока кислорода является увеличение температуры подложки до $250-300 \text{ }^\circ\text{C}$, однако это ограничивает области потенциального применения пленок. При повышении температуры подложки увеличивается подвижность атомов распыляемого материала по поверхности, улучшается кристалличность растущей пленки и усиливается десорбция кислорода с границ зерен. Другим способом уменьшения влияния зон эрозии на структуру и свойства пленок является увеличение низкоэнергетического потока ионов на подложку [103].

Использование импульсного биполярного источника питания магнетронов позволяет также существенно изменять характеристики наносимых покрытий и предупреждать дугообразование на поверхности катода [104]. На рис. 4.3 представлены данные по распределению удельного сопротивления и коэффициента отражения в ИК-диапазоне покрытия, полученного методом магнетронного распыления с использованием импульсного биполярного источника питания. Для сравнения там же приведены аналогичные характеристики пленок, полученных с использованием источника питания постоянного тока. Как видно из рисунка, удельное сопротивление и коэффициент отражения в центральной и периферийных областях подложки в обоих случаях примерно одинаковы. Однако в пленках, полученных с использованием биполярного источника питания, однородность распределения свойств покрытий существенно выше.

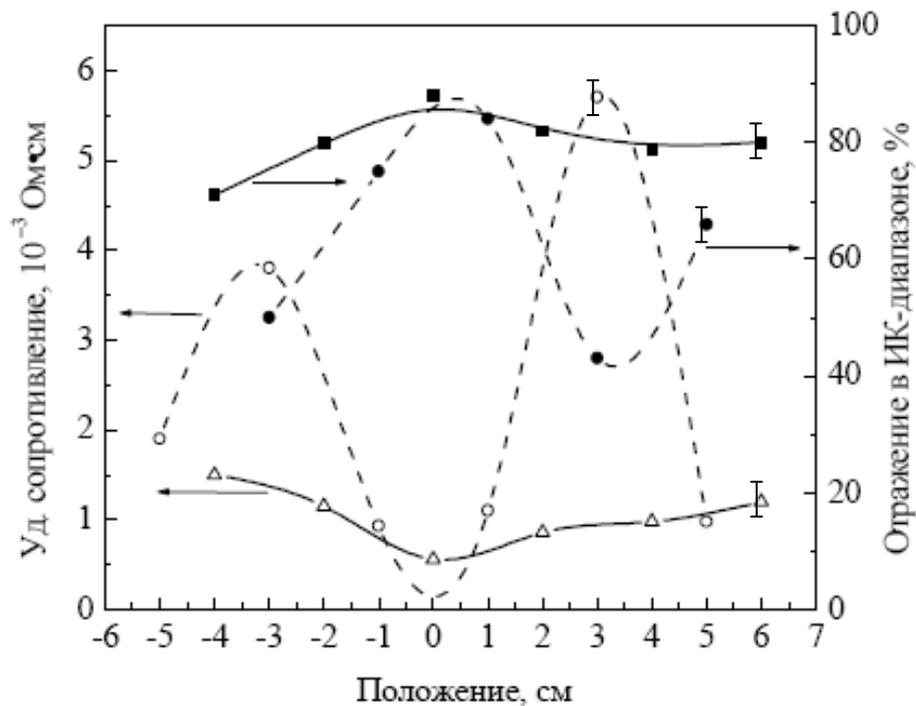


Рис. 4.3. Распределение удельного сопротивления и коэффициента отражения в ИК-диапазоне на поверхности подложки для пленок, полученных с использованием биполярного источника питания (сплошные линии) и источника питания постоянного тока (пунктирные линии).

Электрофизические характеристики покрытия определяются его структурой и морфологией. Так, величина холловской подвижности зависит от размеров зерна, шероховатости поверхности, величины микронапряжений и наличия дефектов в пленке. Исследования показали, что на всех рентгенограммах таких покрытий наблюдаются пики, соответствующие структуре цинкита. Угол дифракции 2θ составлял $33,9-34,27^\circ$ для образцов, полученных распылением на постоянном токе, и $34,04-34,36^\circ$ для покрытий, полученных с использованием импульсного питания магнетрона. На образцах, полученных распылением на постоянном токе, обнаружено ухудшение кристалличности покрытия в области, соответствующей проекции зоны распыления мишени. Сдвиг положения пиков от угла $34,42^\circ$ (ZnO) позволяет сделать вывод о более высоком уровне остаточных внутренних напряжений в пленках, полученных распылением на постоянном токе. Оценки среднего размера зерна d в пленке ZnO:Al по формуле Шерера [105] показали, что он практически не зависит от способа питания магнетрона. Максимальные значения $d \sim 80$ нм были получены на покрытиях, полученных на оси магнетрона. На краях подложки размер зерна уменьшался до 10-40 нм.

На рис. 4.4 представлены АСМ-изображения пленок $ZnO:Al$, полученных в разных частях подложки с использованием постоянного и импульсного биполярного источника питания магнетрона. Как видно, в случае импульсного источника питания однородность структуры покрытия выше. Среднеквадратичная шероховатость поверхности покрытий, полученных магнетронным распылением на постоянном токе, достигала 25 нм, тогда как в случае использования импульсного источника питания шероховатость значительно меньше и составляет около 7 нм. Увеличение шероховатости в областях подложки, соответствующих проекции зоны распыления мишени, наблюдается в обоих случаях.

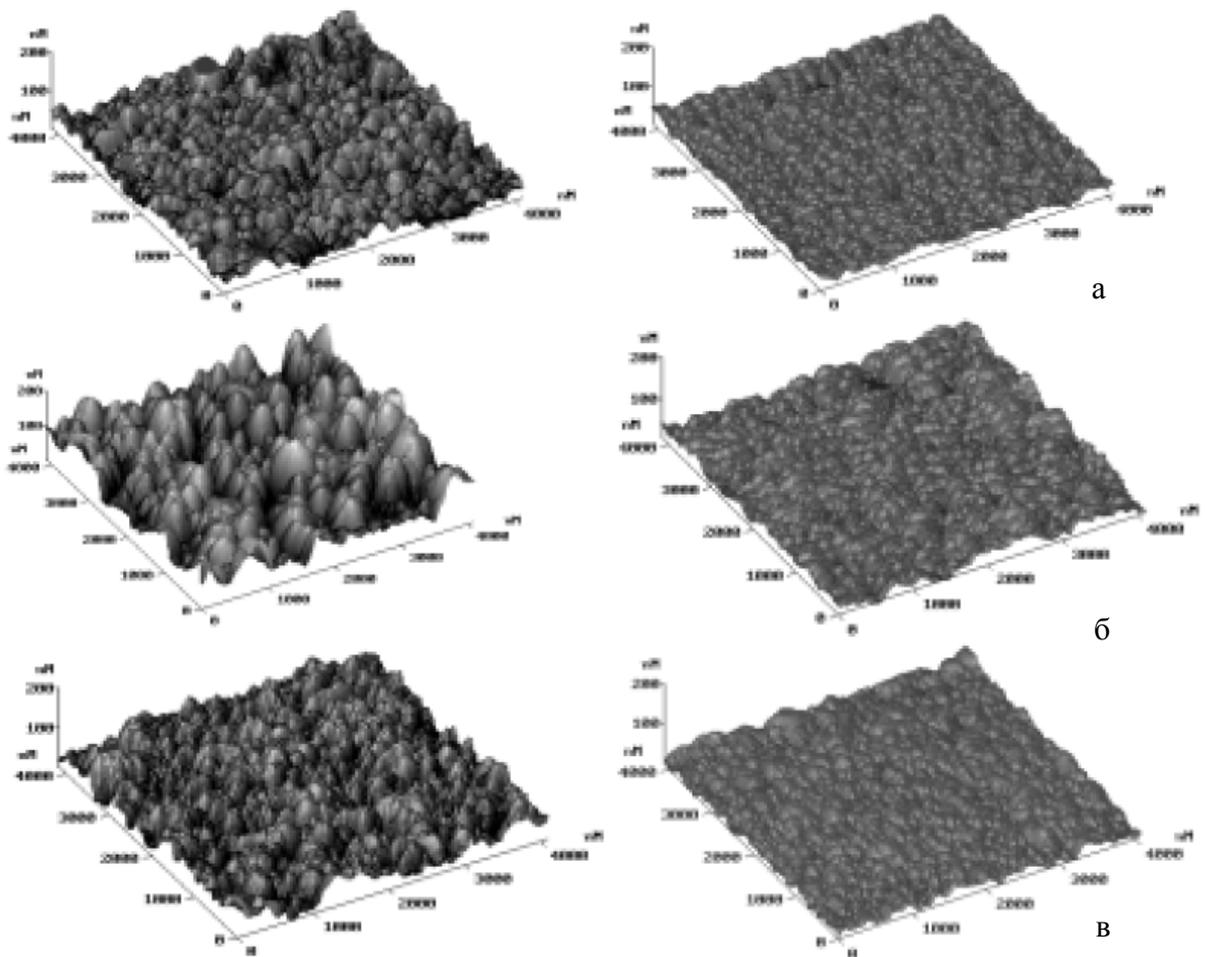


Рис. 4.4. АСМ-изображения поверхности пленок, полученных распылением с использованием источника питания постоянного тока (слева) и импульсного биполярного источника (справа): а – центр подложки; б – область проекции зоны эрозии; в – периферийная зона подложки.

Улучшение однородности и структуры покрытия в случае биполярного питания магнетрона связано с энергетическим воздействием на растущую пленку. Модуляция рабочего напряжения вызывает изменение параметров плазмы магнетронного разряда. Импульсное биполярное питание увеличивает концентрацию плазмы и температуру электронов в области подложки, при этом поток ускоренных частиц, бомбардирующих подложку, возрастает, и, тем самым, создаются условия для получения качественных проводящих пленок ZnO:Al при низких температурах подложки [106]. Ранее было отмечено, что энергия бомбардирующих пленку частиц не должна превышать 50 эВ, так как бомбардировка частицами с более высокой энергией приводит к образованию дефектов кристаллической структуры и ухудшению качества покрытия [9].

4.2. Нанесение пленок легированного галлием оксида цинка с использованием несбалансированной магнетронной распылительной системы.

Низкоэнергетичная бомбардировка растущей пленки частицами с энергией $E < 50$ eV позволяет улучшить свойства покрытия за счет увеличения подвижности атомов распыляемого материала по поверхности подложки и улучшения кристалличности покрытия [107]. Для достижения оптимальной структуры и свойств покрытий важно регулировать плотность ионного тока на подложку J_i и энергию бомбардирующих ионов E_i . Эта задача может быть решена с помощью магнетронных распылительных систем, оснащенных электромагнитными катушками, позволяющими управлять величиной и конфигурацией магнитного поля вблизи подложки [77,78].

Целью экспериментов, описанных в данном разделе, являлось получение прозрачных проводящих пленок легированного галлием оксида цинка при помощи магнетронной распылительной системы с регулируемой степенью несбалансированности. Проведено исследование влияния магнитного поля, создаваемого внешней электромагнитной катушкой магнетрона на электрофизические, оптические и структурные свойства, а также однородность получаемых покрытий.

Осаждение пленок осуществлялось несбалансированным магнетроном, конструкция и характеристики которого представлены в Главах 2 и 3. Распыляемый катод представляет собой керамический диск состава ZnO:Ga₂O₃ (3,5 ат.%) диаметром 95 мм и толщиной 9 мм. Использование керамической мишени позволяет упростить процесс нанесения покрытия за счет распыления в атмосфере чистого аргона без добавления реактивного газа. Покрытия ZnO:Ga наносились с помощью источника питания постоянного тока при

мощности магнетронного разряда 130 Вт. В зависимости от тока в электромагнитной катушке разрядное напряжение изменялось от 330 до 395 В. Подложки устанавливались параллельно поверхности мишени на расстоянии 80 мм. Рабочее давление во всех экспериментах составляло 0,25 Па.

На рис. 4.5 приведен график распределения толщины покрытия по поверхности подложки. Видно, что даже при максимальном токе в электромагнитной катушке магнетрона, характер распределения толщины не меняется. Скорость роста покрытия составляла 11 нм/мин на краях подложки (положение 5 см от центра) и 35 нм/мин в ее центре.

Электрофизические свойства пленок ZnO:Ga существенно зависели от положения подложки относительно распыляемого катода. На рис. 4.6 показано распределение удельного сопротивления пленок оксида цинка на поверхности, измеренное для разных токов электромагнитной катушки магнетрона. Температура подложек во время напыления составляла 110 °С.

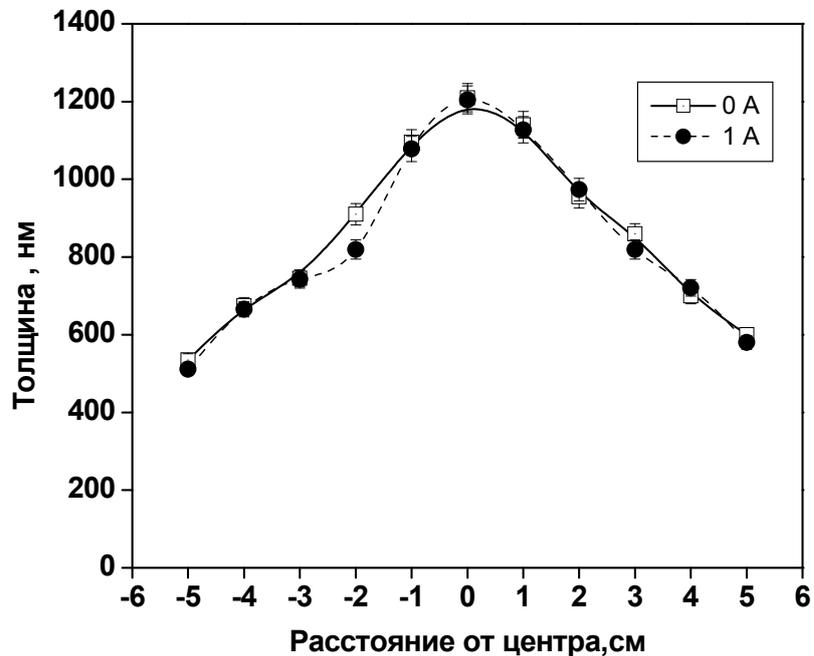


Рис. 4.5. Распределение толщины пленок ZnO:Ga по поверхности подложки в случае максимального тока катушки (●) и без магнитного поля катушки (□).

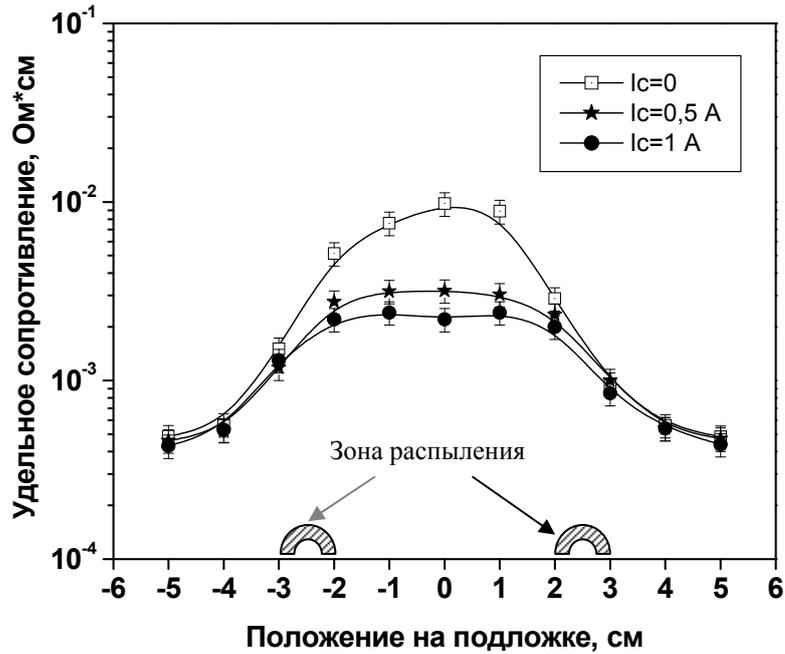


Рис. 4.6. Распределение удельного сопротивления пленок ZnO:Ga по поверхности подложки от величины тока I_c в электромагнитной катушке магнетрона.

Удельное сопротивление покрытия ρ ниже $1 \cdot 10^{-3}$ Ом·см достигалось на расстояниях, превышающих 3 см от центра. Эти области подложки находятся за проекцией зоны распыления мишени. Положение $\pm 2,5$ см соответствует центру эрозионной канавки (рис.2.8(б)). Из графиков видно, что удельное сопротивление на краях мало зависит от тока внешней электромагнитной катушки. Бомбардировка высокоэнергетичными частицами, приводящая к ухудшению кристалличности покрытия, здесь отсутствует, в отличие от центральной области подложки, где максимально влияние зон эрозии катода.

С увеличением тока катушки, существенно уменьшается удельное сопротивление покрытия в центре подложки и становится более однородным его распределение. Измерение электрофизических характеристик образцов методом Ван-дер-Пау показали, что уменьшение удельного сопротивления происходит за счет увеличения как концентрации, так и холловской подвижности носителей заряда (рис.4.7).

На краях подложки электрофизические параметры покрытия слабо зависят от тока катушки магнетрона. Значение удельного сопротивления пленок ρ находилось в пределах $4-4,45 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Максимальная концентрация носителей заряда N составляла $8,9 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$, наибольшая холловская подвижность $\mu = 18,5$ см 2 /В·с. Из рис. 4.6 видно, что удельное сопротивление в центральной области подложки можно снизить увеличением тока в катушке магнетрона.

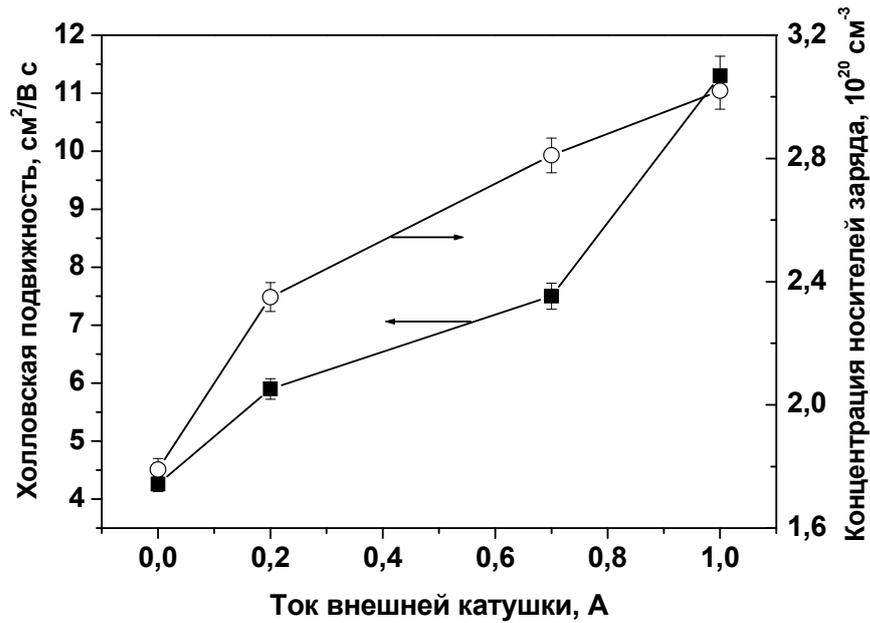


Рис. 4.7. Зависимость холловской подвижности μ (■) и концентрации носителей заряда n (○) от величины тока внешней катушки магнетрона.

Температура подложки является основным фактором, влияющим на свойства ZnO:Ga пленок, осаждаемых магнетронным распылением керамических катодов из оксида цинка. На рис. 4.8 показана зависимость удельного сопротивления ZnO:Ga пленок от температуры подложки. Измерения проводились на расстоянии 4 см от центра подложки с выключенной электромагнитной катушкой. Как видно, при увеличении температуры подложки от 40 до 170 °С удельное сопротивление пленки уменьшается от $1 \cdot 10^{-3}$ до $4,6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см.

Были проведены эксперименты по осаждению пленки ZnO:Ga при температуре подложки 90°С. Такая температура была выбрана для возможности использования в качестве подложек не только стекла, но и легкоплавких полимерных материалов. Зависимость удельного сопротивления покрытий от величины тока I_c в электромагнитной катушке магнетрона при двух температурах подложки показана на рис. 4.9. Как видно, существует оптимальное значение тока ($I_c=0,4$ А), при котором удельное сопротивление пленки минимально, при этом эффект более заметен при комнатной температуре подложки.

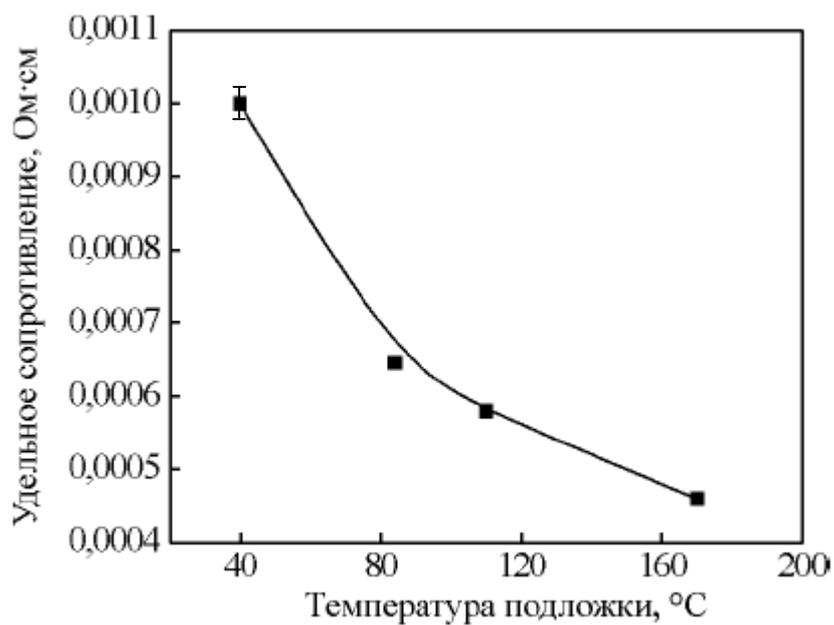


Рис. 4.8. Зависимость удельного сопротивления покрытий ZnO:Ga от температуры подложки.

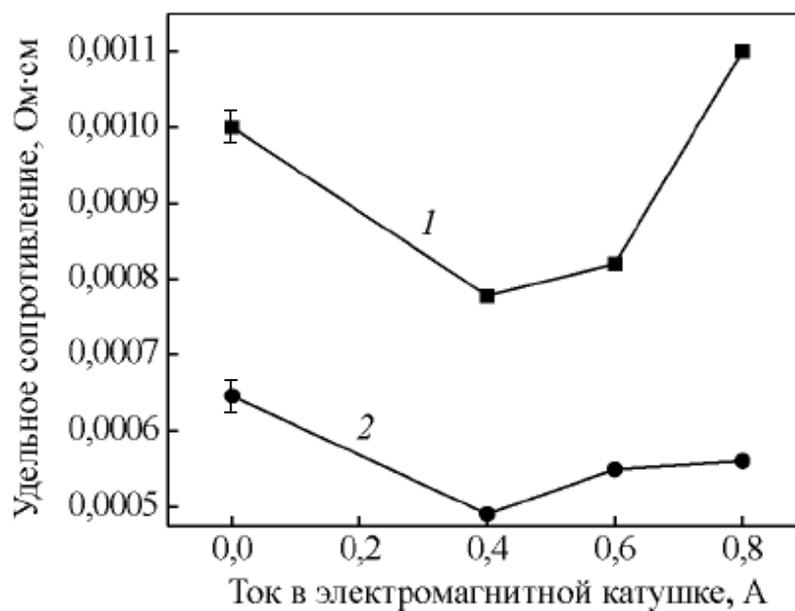


Рис. 4.9. Зависимость удельного сопротивления покрытий ZnO:Ga от тока в электромагнитной катушке при температуре подложки: 1 – 20°C; 2 – 90°C.

Рентгеноструктурный анализ пленок, полученных на краях подложки, выявил наличие только ZnO (002) пика с углом дифракции $2\theta = 34,3^\circ$ - $34,38^\circ$. Это свидетельствует о том, что полученные в этих областях подложки пленки являются поликристаллическими с гексагональной структурой и преимущественной ориентацией с-оси перпендикулярно плоскости подложки.

На рис. 4.10 приведены дифрактограммы покрытия полученного в центре подложки в двух режимах; без использования магнитного поля внешней электромагнитной катушки, а также при $I_c = 0,5\text{A}$. Для образцов, полученных без внешнего магнитного поля, не наблюдался ZnO (002) пик и появлялись пики ZnO (100) и ZnO (110). Это говорит об отсутствии в пленке зерен с с-осью, ориентированной перпендикулярно поверхности подложки. В образцах, полученных в несбалансированном режиме, снова появляется выраженный ZnO (002) пик.

На рис. 4.11 приведена морфология поверхности пленок ZnO:Ga, полученных при разных токах внешней электромагнитной катушки магнетрона. Изображения получены методом растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Хорошо заметно увеличение шероховатости поверхности пленок с увеличением тока катушки. Увеличение шероховатости связано с увеличением размера зерна в пленке, что подтверждается АСМ изображениями (приведены в правом ряду).

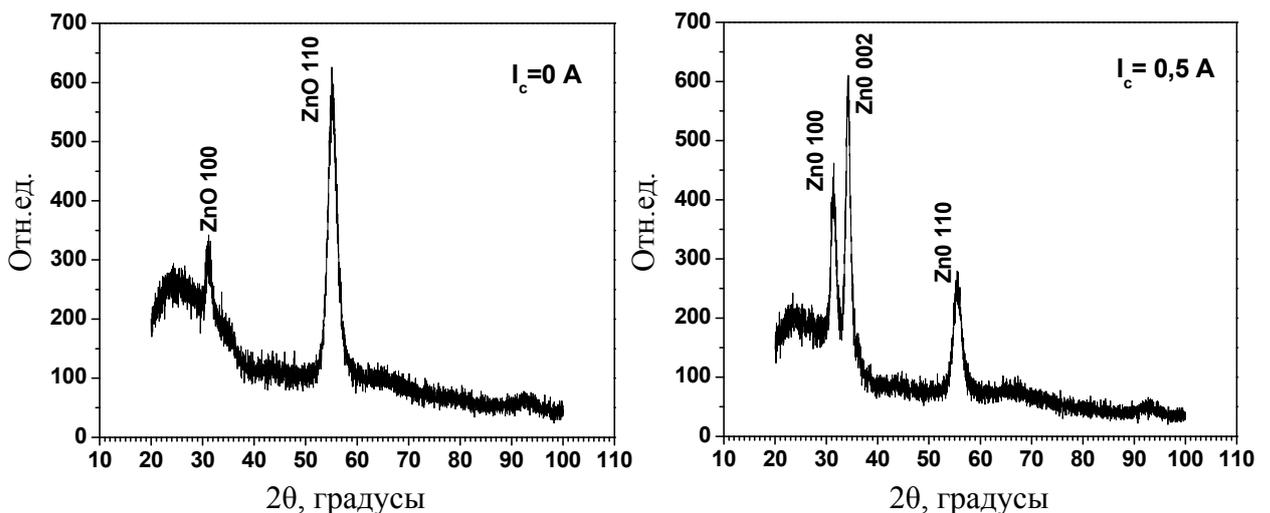


Рис. 4.10. Дифрактограммы покрытия ZnO:Ga (в центре подложки).

Увеличение размера зерна в пленке ведет к увеличению холловской подвижности носителей заряда за счет уменьшения их рассеяния на границах зерен. Среднеквадратичная шероховатость покрытий составляла 10,75 нм для пленок, полученных при $I_c = 0$ А, для покрытий, полученных при токе катушки $I_c = 1$ А, значение шероховатости увеличивалось до 19,15 нм.

На рис. 4.12 приведены сравнительные данные оптической прозрачности в видимом диапазоне длин волн пленок ZnO:Ga и ZnO:Al. Край полосы поглощения пленки ZnO:Ga и пленки ZnO:Al, нанесенной с использованием питания магнетрона от импульсного биполярного источника, сдвинут в коротковолновую область вследствие увеличения концентрации носителей заряда в покрытии [108].

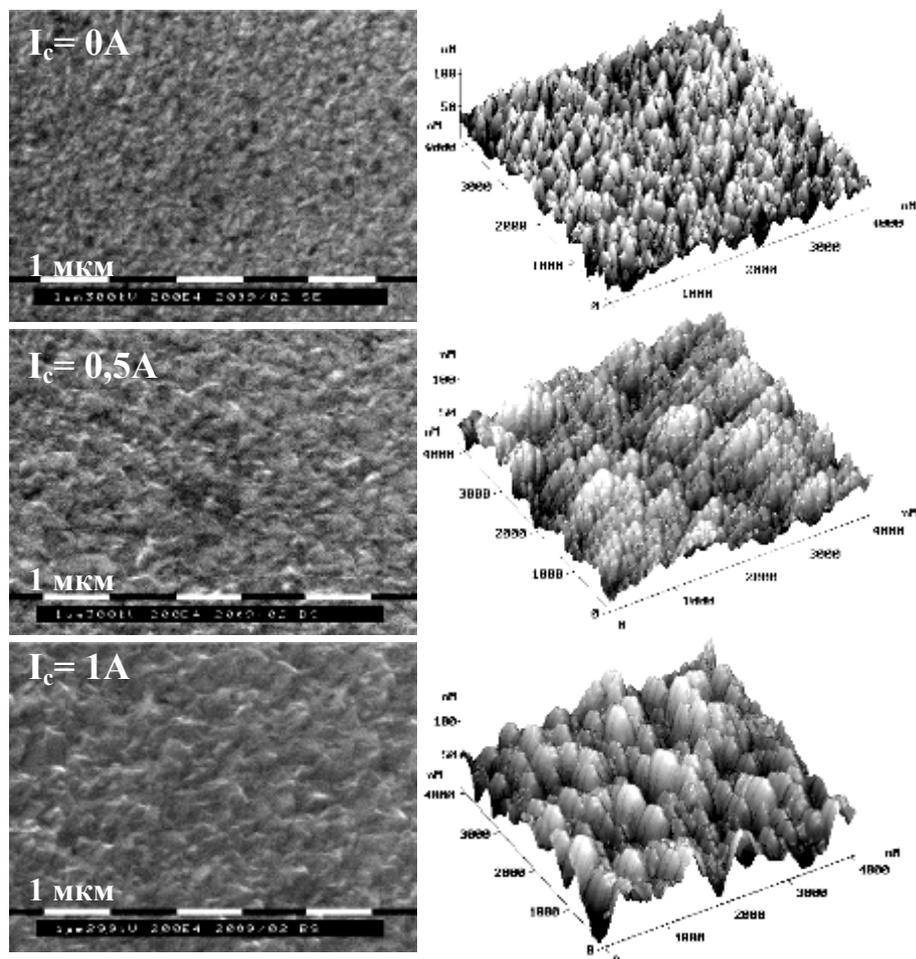


Рис. 4.11. Изображения поверхности пленок ZnO:Ga, полученные методом растровой электронной микроскопии (левый ряд) и атомно-силовой микроскопии (справа) при разных токах в катушке.

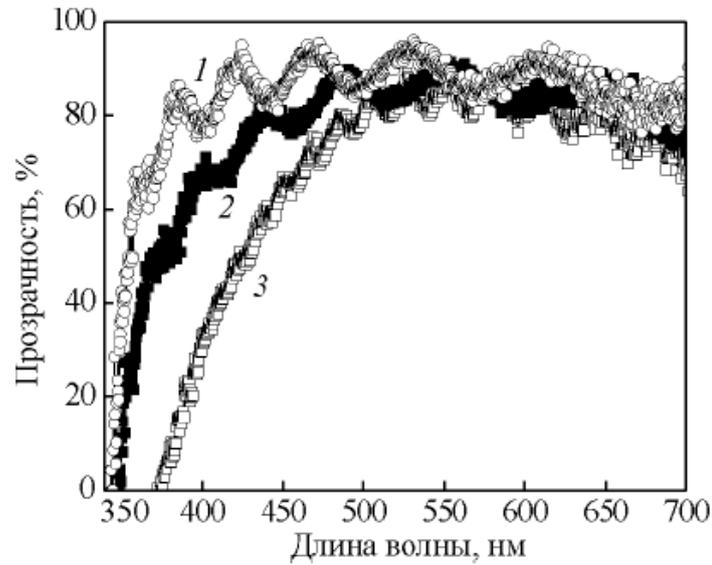


Рис. 4.12. Спектры пропускания в видимом диапазоне длин волн ZnO:Al и ZnO:Ga покрытий: 1 – ZnO:Ga покрытие, полученное в режиме постоянного тока ($I_c=0,4$ А); 2 – ZnO:Al покрытие, осажденное при использовании биполярного источника питания магнетрона; 3 – ZnO:Al покрытие, полученное в режиме постоянного тока.

Для объяснения механизма улучшения электрических и структурных свойств покрытия, получаемого в центре подложке в несбалансированном режиме можно сослаться на результаты, полученные в Главе 3. Было показано, что увеличение тока в электромагнитной катушке сопровождается значительным увеличением плотности ионного тока J_i , наиболее выраженным на оси системы. Это вызвано увеличением степени несбалансированности магнитного поля, силовые линии которого, направляясь в сторону подложки, ограничивают поперечную подвижность электронов и заставляют их двигаться по оси системы. При этом электроны перемещаются совместно с ионами из-за необходимости поддержания электронейтральности плазмы [88]. Визуально, увеличение тока в соленоиде сопровождается уменьшением радиуса светящейся области на катоде и появлением на оси системы потока плазмы, направленного на подложку.

Измерения плавающего потенциала V_{fl} и потенциала плазмы V_p в несбалансированных режимах показали, что эти параметры изменяются в пространстве крайне неравномерно и имеют максимальные значения на оси системы. На оси системы, а также на расстояниях до 3 см от нее, энергия бомбардирующих подложку ионов, определяемая как $V_p - V_{fl}$, может достигать 20 eV. Низкоэнергетичная бомбардировка подложки, также как и увеличение ее температуры, увеличивает подвижность адатомов на ее поверхности и стимулирует процесс их внедрения в структуру растущей пленки.

Выводы к Главе 4.

1. Получены прозрачные проводящие пленки легированного алюминия оксидом цинка при температурах подложек 110 °С методом реактивного магнетронного распыления. Показано, что использование импульсного биполярного питания магнетрона позволяет существенно снизить негативное влияние бомбардировки подложки ускоренными атомами и отрицательными ионами кислорода и получить пленки с удельным сопротивлением $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, коэффициентом отражения в ИК-диапазоне 85 % и прозрачностью в видимом диапазоне 87 %.

2. Показано, что использование импульсного биполярного питания магнетрона позволяет улучшить однородность распределения электрофизических параметров пленок за счет устранения влияния зоны эрозии мишени и уменьшить удельное сопротивление наносимой пленки по сравнению с распылением на постоянном токе с $5,7 \cdot 10^{-3}$ Ом·см до $8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см в области подложки, соответствующей проекции зоны эрозии мишени.

3. Экспериментально показано, что использование несбалансированной магнетронной распылительной системы позволяет улучшить электрофизические и структурные свойства прозрачных проводящих пленок легированного галлием оксидом цинка, наносимых при температурах подложки 110 °С. Достигнутые параметры наносимых покрытий ZnO:Ga соответствуют лучшим мировым экспериментальным результатам ($4 \cdot 10^{-4}$ Ом·см). Прозрачность, формируемой таким образом пленки, в видимом диапазоне составляет 90%.

4. Показано, что использование несбалансированной конфигурации магнитного поля позволяет уменьшить удельное сопротивление в основной зоне напыления по сравнению со сбалансированным магнитным полем с $1 \cdot 10^{-2}$ Ом·см до $2 \cdot 10^{-3}$ Ом·см.

ГЛАВА 5. АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ВАКУУМНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ.

В Главе 1 отмечалось, что воспроизводимость параметров и качество покрытий зависит от постоянства рабочего давления, состава газовой среды, эмиссионных характеристик источников нанесения покрытий. Влияние этих факторов во время процесса напыления необходимо контролировать и оперативно реагировать на их изменения. Из вышесказанного можно сделать вывод, что для получения покрытий с заданными характеристиками и хорошей повторяемостью в процессе производства, необходима автоматизированная (интеллектуальная) система управления технологическим процессом, основанная на использовании компьютера и программного продукта для контроля и управления процессом напыления. Основываясь на экспериментах, проведенных на модельных установках описанных выше и многолетнем опыте работы с различными магнетронными распылительными системами, была создана автоматизированная вакуумная установка для ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий.

Данная установка предназначена для получения экспериментальных данных, отработки технологий и полупромышленного нанесения пленок с различными функциональными свойствами, таких как защитные и износостойкие, прозрачные проводящие и декоративные покрытия.

Схема расположения основных элементов установки представлена на рис.5.1. В состав установки входит вакуумная камера (1), внутри которой расположены две стойки с технологическими источниками (планарная несбалансированная магнетронная распылительная система и ионный источник с анодным слоем) и нагревательными элементами. Безмасляная откачка камеры обеспечивается с помощью форвакуумного спирального насоса (2) и высоковакуумного криогенного насоса (3). На нижней стенке камеры установлен вращающийся манипулятор (4) для крепления обрабатываемых образцов. Трехканальная система газораспределения (5) обеспечивает напуск рабочего газа в вакуумную камеру во время технологического процесса. Для охлаждения магнетронов, ионных источников и вакуумной камеры используется система замкнутого водоснабжения на основе чиллера (7) и системы распределения воды (6). Питание технологических источников осуществляется от стойки (8) в состав которой входят источники питания магнетронных распылительных систем (2 шт.), ионных источников с

анодным слоем (2 шт.) и импульсного отрицательного смещения подложки (1 шт.). В стойке управления (9) размещены распределительные части, контроллеры ввода-вывода, исполнительные механизмы вакуумного оборудования. Управление технологической установкой осуществляется от персонального компьютера (10) в автоматическом или ручном режиме.

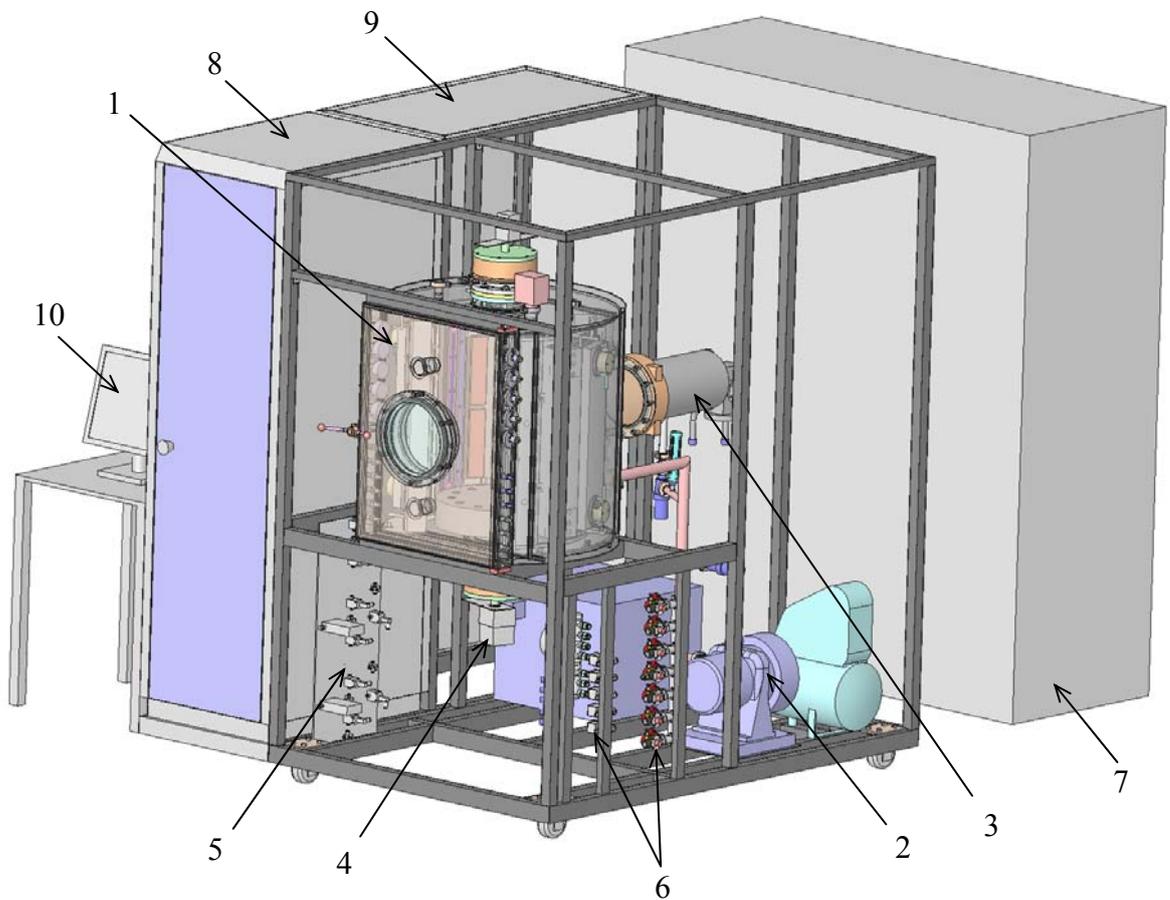


Рис. 5.1. Схема расположения элементов автоматизированной вакуумной установки для ионно-плазменного нанесения покрытий: 1 – вакуумная камера с технологическими источниками; 2 – форвакуумный спиральный насос; 3 – криогенный насос; 4 – манипулятор с системой позиционирования; 5 – система газонапуска; 6 – система распределения воды; 7 – чиллер; 8 – стойка с источниками питания; 9 – стойка управления; 10 – персональный компьютер.

5.1. Вакуумная камера с технологическими источниками.

Вакуумная камера (1) установки изготовлена из нержавеющей стали и является технологическим объемом, в котором происходит процесс нанесения покрытий (рис. 5.2). Она имеет форму цилиндра диаметром 0,7 м и высотой 0,8 м. Двойные стенки камеры образуют полость, которая заполнена водой для их охлаждения. Вакуумная камера устанавливается и закрепляется на раме (2), которая также предназначена для размещения различного оборудования. Камера имеет дверь (3), которая обеспечивает свободный доступ к обрабатываемым подложкам, а также облегчает монтаж стоек с технологическими источниками (4). Дверь выполнена с двойными стенками для протока охлаждающей воды. На стенках и двери вакуумной камеры располагаются фланцы (5), предназначенные для установки различных устройств, таких как вакуумные преобразователи, клапаны, вводы вращения и т.д. Фланцы имеют стандартные размеры с внутренними диаметрами величиной от 25 мм до 250 мм. На боковых поверхностях фланца двери расположены электрические вводы (6), вводы воды и рабочих газов (7).

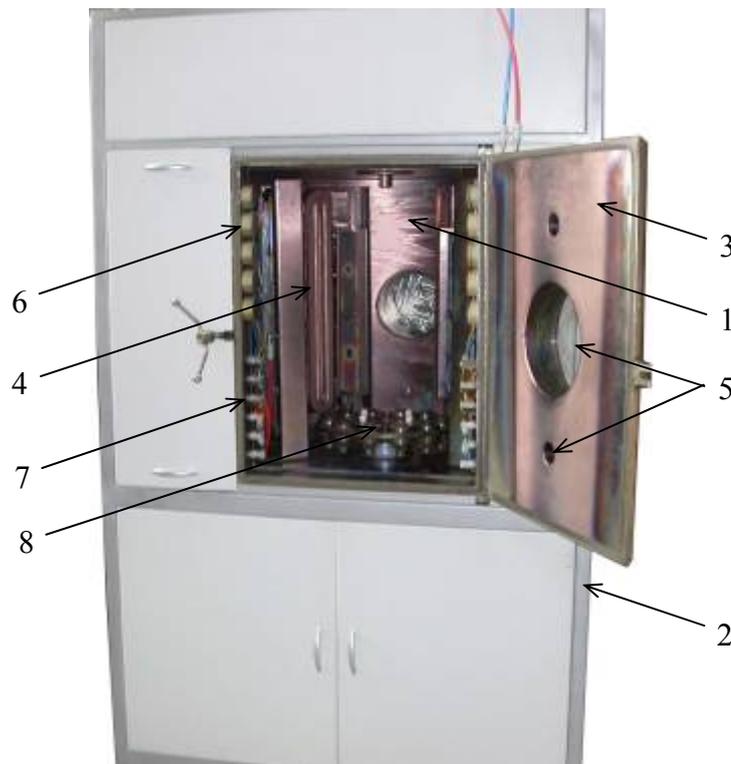


Рис. 5.2. Вакуумная камера: 1 – вакуумная камера; 2 – рама; 3 – дверь; 4 – стойка с технологическими источниками; 5 – фланцы; 6 – электрические вводы; 7 – вводы воды и газа; 8 – манипулятор.

Манипулятор для крепления и вращения образцов устанавливается на дне камеры (8). Образцы могут крепиться на двенадцати сателлитах, совершающих планетарное движение или движение вокруг оси манипулятора. Вращающий механизм имеет электромеханический привод, состоящий из шагового двигателя и электрически изолированного магнитного ввода вращения. Система перемещения позволяет позиционировать образцы с высокой точностью за счет использования шагового двигателя.

Внутри вакуумной камеры установлены две стойки с технологическими источниками и нагревательными элементами (рис. 5.3). Водоохлаждаемая рама (1) предназначена для крепления и подачи воды в магнетронную распылительную систему (2), разбалансировавшую рамку с магнитами (3), ионный источник с анодным слоем (4), а также установки четырех нагревательных элементов (5). Для удобства монтажа технологических устройств предусмотрено перемещение стойки внутри камеры с помощью роликов (6). Подвод охлаждающей воды и рабочего газа осуществляется гибкими трубками через быстросъемные соединения (7). Инфракрасные нагревательные элементы общей мощностью 8 кВт позволяют осуществлять предварительный нагрев обрабатываемых образцов до температуры 300 °С и поддерживать необходимую температуру в процессе нанесения покрытий с точностью $\pm 5\%$.

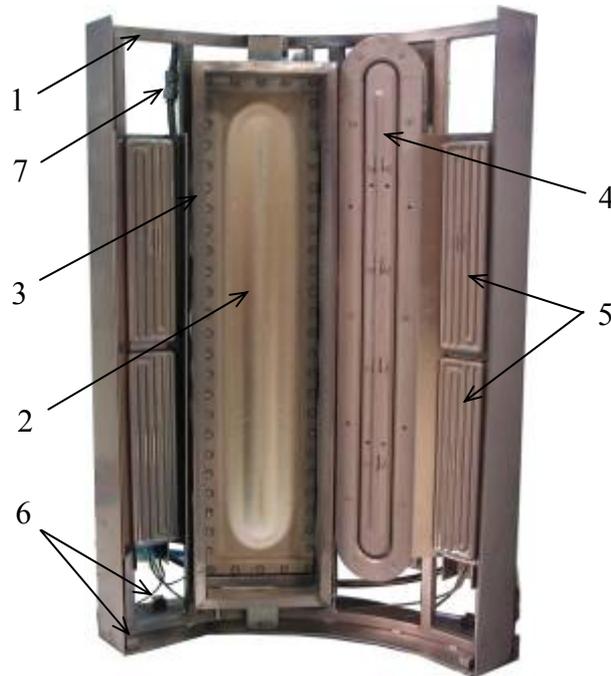


Рис. 5.3. Стойка с технологическими источниками: 1 – водоохлаждаемая рама; 2 – магнетронная распылительная система; 3 – рамка с магнитами; 4 – ионный источник с анодным слоем; 5 – нагревательные элементы; 6 – ролики; 7 – быстросъемное соединение.

Ионные источники с анодным слоем используются в установке для предварительной ионно-плазменной очистки поверхности подложек и ионно-ассистируемого осаждения покрытий (рис.5.4). Источник имеет магнитную систему, состоящую из постоянных магнитов (1), основания (2), внутреннего (3) и внешнего (4) полюса магнитопровода. Магнитная система находится под потенциалом земли и является катодом. Изоляция анода (5) осуществляется с помощью системы изоляторов (6, 7). Для предотвращения дугообразования внутри ионного источника зазор между катодом и анодом составляет 2 мм. Напуск газа осуществляется в газораспределительную магистраль (8), находящуюся внутри ионного источника, что дает возможность работать на более низких давлениях и тем самым уменьшить количество газовых включений в пленке, а также улучшается однородность параметров ионного пучка. Для предотвращения перегрева источника его основные узлы (внутренний катод, внешний катод и анод) последовательно подключены к системе охлаждения через вводы (9). Технические характеристики ионного источника представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Основные параметры ионного источника с анодным слоем.

Габаритные размеры	670×105×100 мм ³
Материалы - корпус катода - анод - изоляторы - магниты - система газораспределения	Сталь-3 12X18H10T Полиамид NdFeB 12X18H10T
Расход воды на охлаждение	0,2 м ³ /час
Рабочие газы	Ar, O ₂ , N ₂ , H ₂ , и др.
Рабочее давление	0,04 – 0,15 Па
Длина линейной части ионного пучка	570 мм
Рабочее напряжение	500 – 3000 В
Средняя энергия ионов	250 – 1500 эВ
Однородность плотности тока ионного пучка	< ±5% на 90 % длины линейной части
Линейная плотность ионного тока (режим с коллимированным пучком)	0,1 – 3,5 мА/см

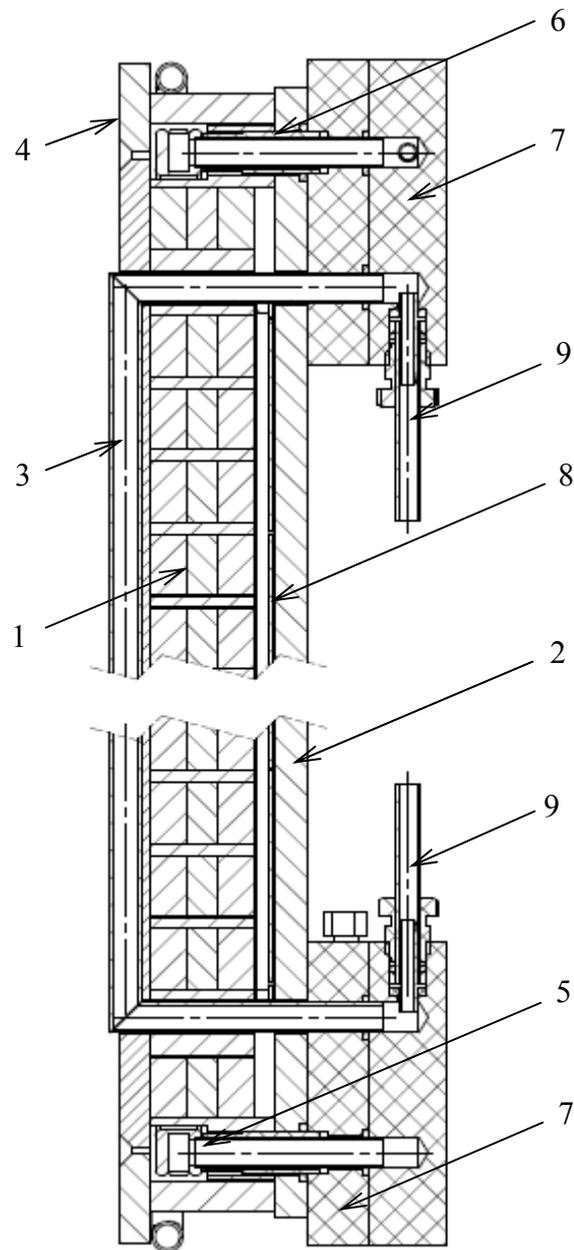


Рис. 5.4. Ионный источник с анодным слоем: 1 – постоянные магниты; 2 – основание; 3 – внутренний катод; 4 – внешний катод; 5 – анод; 6 – изолятор; 7 – изолятор; 8 – трубка газораспределения; 9 – ввод воды.

Магнетронные распылительные системы предназначены для нанесения покрытий из металлов (Ti, Zr, Cr, Al, Cu, Au, Ag и др.), сплавов, оксидов и нитридов методом магнетронного распыления на постоянном или импульсном токе. Конструкция планарного несбалансированного магнетрона представлена на рис. 5.5. Устройство состоит из следующих основных узлов: распыляемого катода (1), анода с системой газораспределения (2), магнитопровода (3) и корпуса с магнитами (4). Распыляемый катод изготавливается из электрически проводящего материала, как правило, металла, наносимого на подложку. В конструкции магнетрона предусмотрено использование мишеней, как с прямым, так и с косвенным охлаждением. Для того чтобы обеспечить высокое значение составляющей магнитного поля, параллельной поверхности катода в зоне распыления используется магнитная система комбинированного типа на основе постоянных магнитов (4) и дистанционной рамки с магнитами (5) из сплава NdFeB. Изоляция катода от анода и других элементов конструкции осуществляется с помощью капролоновых изоляторов (6). Также эти изоляторы содержат вакуумные уплотнения в виде резиновых колец. Система уплотняется резиновым кольцом, которое разжимается катодом с помощью пластин (7). Каналы охлаждения анода, мишени и дистанционной рамки последовательно подключены к системе охлаждения через вводы воды (8). Технические характеристики магнетрона представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Основные параметры магнетронной распылительной системы.

Длина катода, мм	650
Ширина катода, мм	140
Толщина катода, мм	до 10
Длина линейной части рейстрека, мм	500
Магнитное поле на поверхности катода, Гс	350-600
Тип охлаждения	прямое/косвенное
Коэффициент использования катода, %	30-35
Рабочие газы	Ar, O ₂ , N ₂ и т.д.
Рабочее давление, Па	0,1-1
Мощность распыления, кВт	до 2
Однородность наносимых покрытий, %	± 5
Плотность ионного тока на подложку, мА/см ²	0,01-1,5

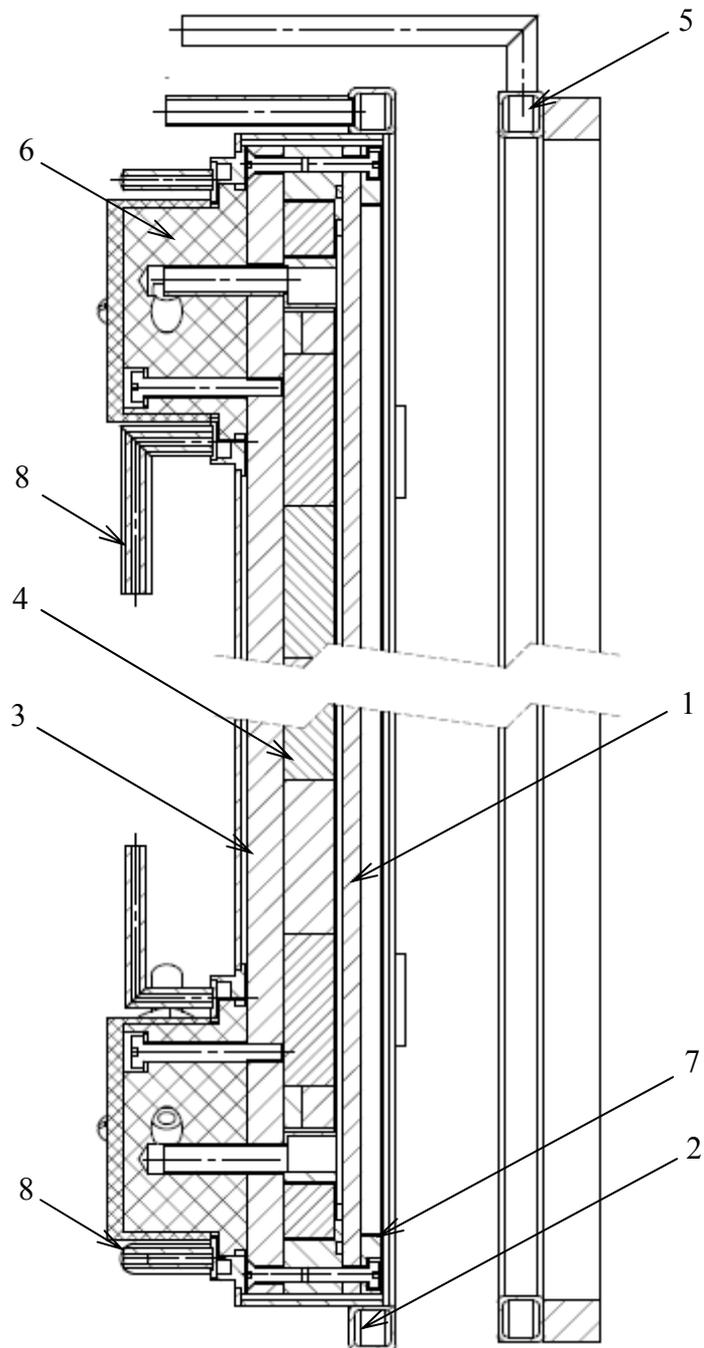


Рис. 5.5. Конструкция планарной магнетронной распылительной системы:
 1 – катод-мишень; 2 – анод с газораспределением; 3 – магнетропровод;
 4 – корпус с магнитами; 5 – дистанционная рамка с магнитами; 6 – изолятор;
 7 – прижимные пластины; 8 – вводы воды.

5.2. Вакуумная система и измерение вакуума.

Система безмасляной вакуумной откачки, представленная на рис. 5.6, обеспечивает предельное остаточное давление в вакуумной камере на уровне 10^{-3} Па. Процессы включения вакуумной системы и откачки вакуумной камеры полностью автоматизированы. В качестве основного насоса был выбран криогенный насос Cryo-Torr 8 (производства компании CTI Cryogenics) с быстротой действия 1200 л/с по аргону и предельным остаточным давлением до 10^{-7} Па (СР). Для предварительного разрежения вакуумной камеры и регенерации криогенного насоса был выбран безмасляный спиральный насос типа ISP-500 (компании Anest Iwata), имеющий среднюю быстроту действия 500 л/мин и предельное остаточное давление 1 Па (FP). В связи с тем, что спиральный насос может работать с атмосферного давления на большой объем вакуумной камеры в установке отсутствует линия байпасной форвакуумной откачки. Откачка камеры с атмосферного давления до 60 Па (рекомендуемое давление для подключения высоковакуумного насоса) осуществляется через пневматический клапан (VP2) и составляет 10 минут. Пневматический затвор (VS) предназначен для соединения высоковакуумного насоса с вакуумной камерой. Криогенный насос является устройством накопительного типа, поэтому после наполнения его необходимо размораживать или регенерировать. Линия регенерации крионансоса включает спиральный насос (FP), пневматический клапан (VP3) и вакуумный терморпарный преобразователь (G2). Пневматические клапаны (VP1, VP4 и VP5) предназначены для напуска воздуха в насосы и вакуумную камеру. Измерение давления в вакуумной камере осуществляется с помощью широкодиапазонного модуля Micro-Ion Plus 356 (G1) компании Granville-Phillips в диапазоне от 10^{-7} Па до 10^5 Па.

5.3. Системы охлаждения и газораспределения.

Система замкнутого охлаждения предназначена для предотвращения перегрева элементов вакуумной установки. Основной ее частью является система распределения воды, внешний вид которой представлен на рис. 5.7. В нее входят краны (1 и 2), электромагнитные клапаны для дистанционного включения охлаждения (3), реле протока воды с термореле (4), гибкие соединительные трубки (5) и чиллер (рис.5.1, Поз. 7). Чиллер является холодильной машиной, которая предназначена для охлаждения воды используемой в установке.

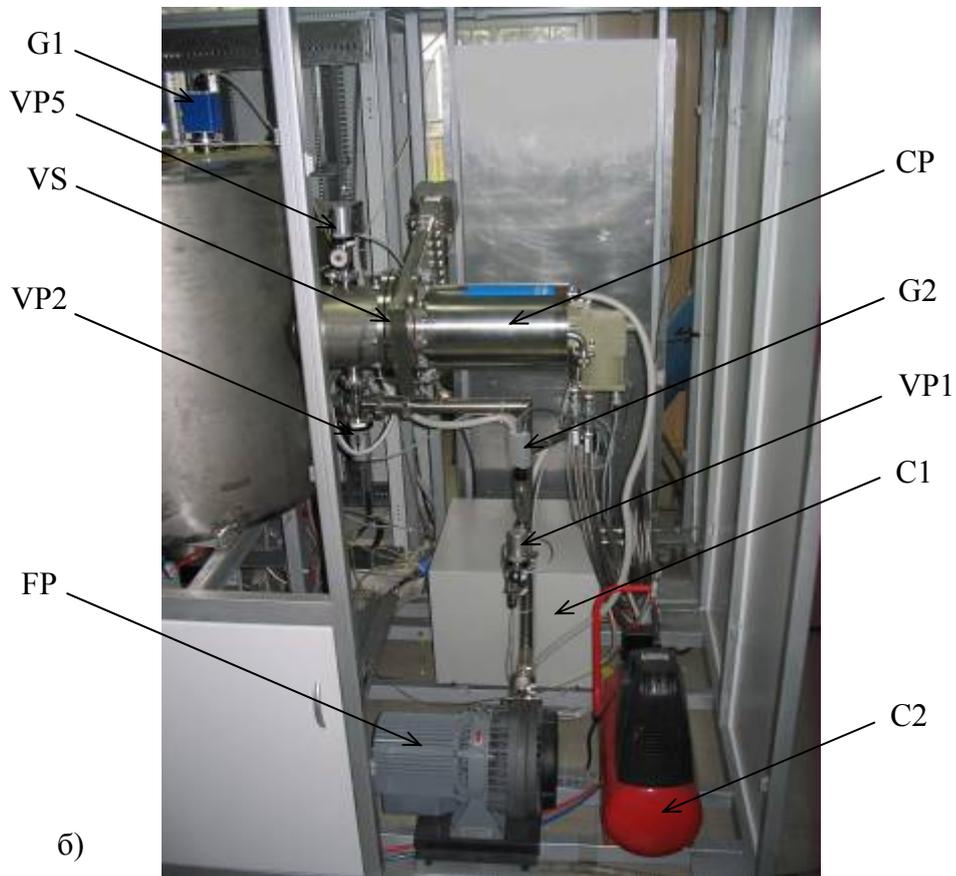
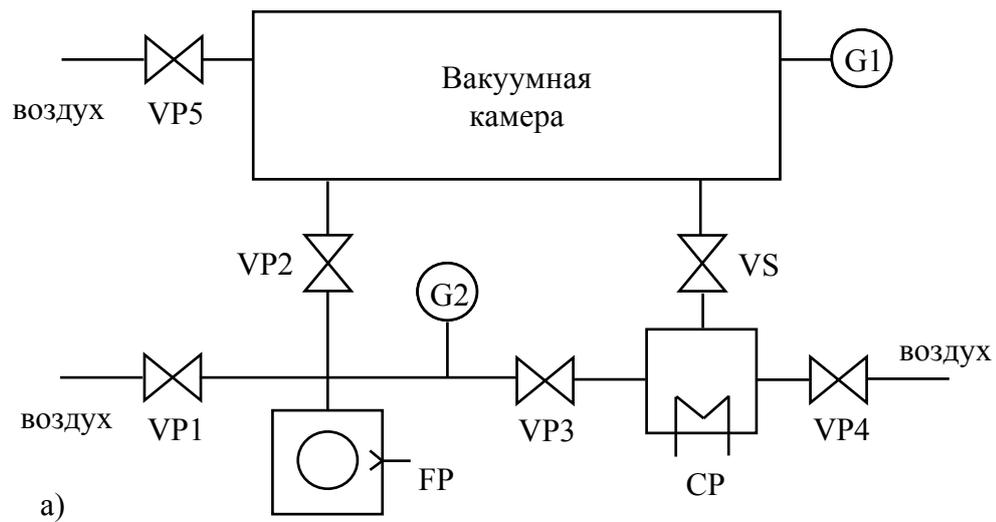


Рис. 5.6. Схема вакуумной системы (а) и ее внешний вид (б).

FP – спиральный насос ISP-500; CP – криогенный насос Cryo-Torr 8; VS – пневматический затвор GVB -ISO200-P; VP2 – пневматический клапан AVB-KF40-P; VP1, VP3, VP4, VP5 - пневматические клапаны AVB-KF25-P; G1 – вакуумный широкодиапазонный модуль Micro-Ion Plus 356; G2 – вакуумный термопарный преобразователь; C1 – компрессор криогенного насоса; C2 – компрессор пневматической системы.

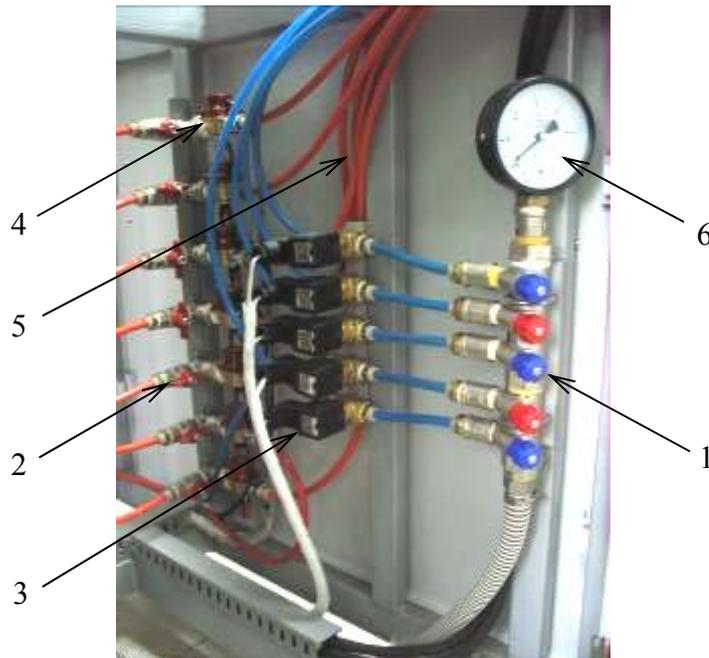


Рис. 5.7. Система распределения воды.

1 – входной кран; 2 – выходной кран; 3 – электромагнитный клапан; 4 – датчик протока с термореле; 5 – гибкие трубопроводы; 6 – манометр.

Существует пять независимых контуров охлаждения:

- 1) стойка с технологическими источниками 1,
- 2) стойка с технологическими источниками 2,
- 3) двери и стенки вакуумной камеры,
- 4) компрессор криогенного насоса,
- 5) запасной канал.

Включение электромагнитных клапанов, а также контроль состояния реле протока воды и термореле производятся от персонального компьютера. Задачей датчика протока воды и термореле является предотвращение включения технологических источников и вакуумного оборудования с отключенным охлаждением, а также их отключения в случае перегрева оборудования.

Система газораспределения обеспечивает напуск рабочих газов в вакуумную камеру и технологические источники во время процесса нанесения покрытий и включает 3 канала газонапуска (рис. 5.8.). Система включает регуляторы расхода газа компании Horiba STEC с рабочим диапазоном от 2 до 200 см³/мин (1), электромагнитные клапаны (2), гибкие трубопроводы (3) и газовые баллоны. Электромагнитные клапаны и трубопроводы

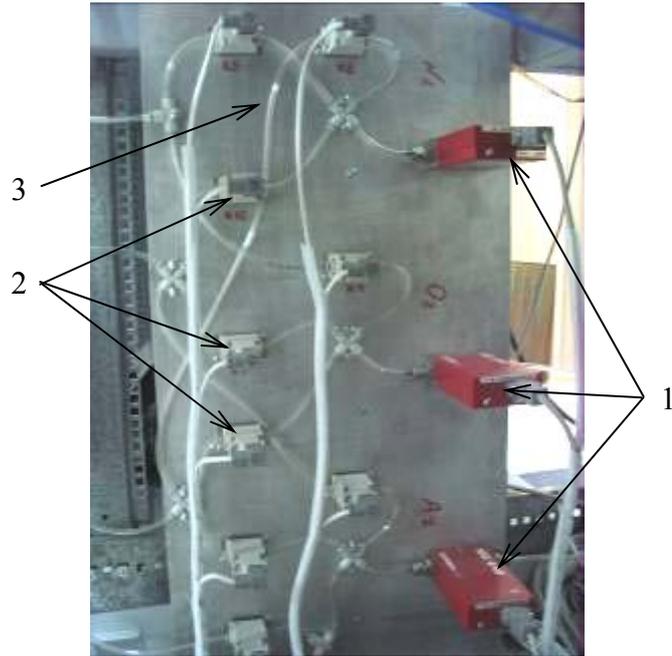


Рис. 5.8. Система газораспределения.
 1 – регуляторы расхода газа; 2 – электромагнитные клапаны;
 3 – гибкие трубопроводы.

обеспечивают распределение потоков рабочих газов (Ar , O_2 , N_2 и т.д.) в вакуумную камеру, ионные источники с анодным слоем и магнетроны.

5.4. Источники питания.

Стойка с источниками электропитания технологических устройств представлена на рис. 5.9. В ее состав входят два источника питания магнетронных распылительных систем (1), два источника питания ионных источников с анодным слоем (2) и источник питания смещения подложки (3).

Источники питания магнетронов марки ArEI-M-5PDC мощностью 5 кВт позволяют работать в режиме на постоянном токе или импульсно-периодическом режиме с регулируемой частотой и скважностью, а также имеют стабилизацию напряжения и тока. Подробнее технические параметры, характеристики и принцип работы источника приведены в Главе 2.

Источники питания ионных источников с анодным слоем марки ArEI-IS-3500 имеют на выходе регулируемое постоянное напряжение положительной полярности и оснащены системами дугогашения. На рис. 5.10. приведена блок-схема источника питания ионных источников. По своей структуре данный источник похож на источник питания магнетрона

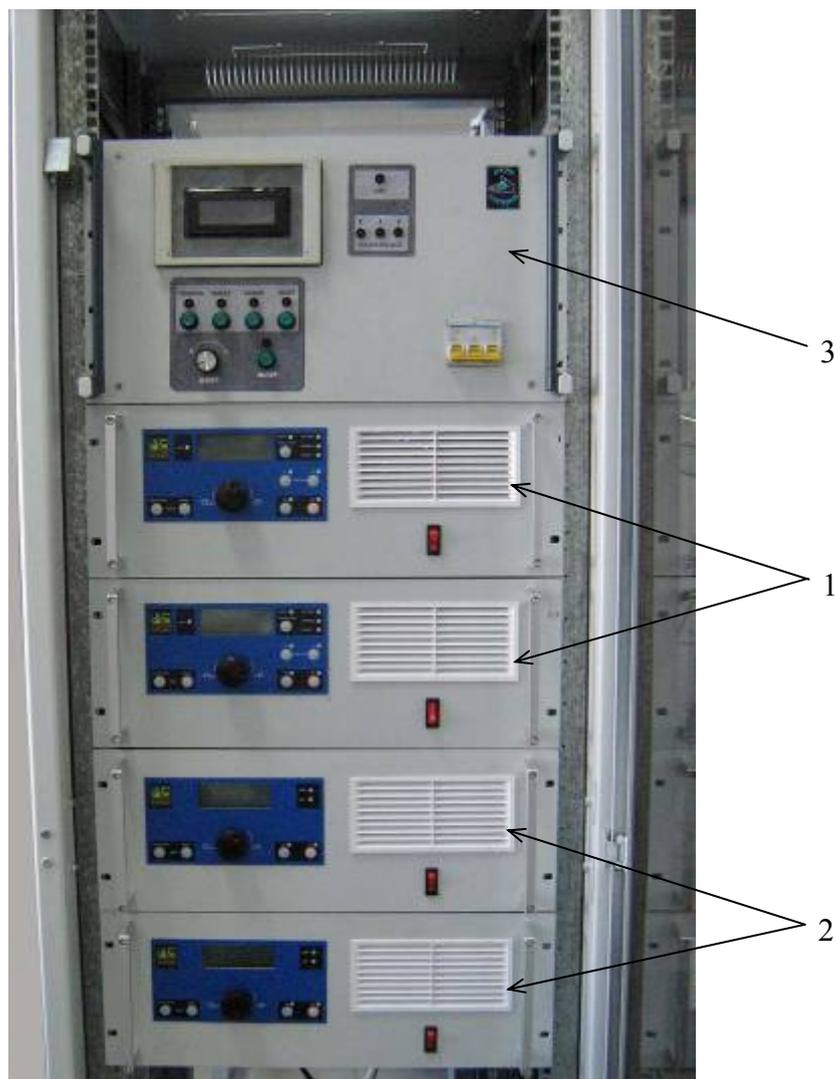


Рис. 5.9. Стойка с источниками электропитания.
1 – источники питания магнетронов; 2 – источники питания ионных источников; 3 – источник питания смещения подложки.

за исключением повышающего высоковольтного трансформатора и выпрямителя на выходе. Назначение других элементов источника питания было описано в Главе 2. В таблице 5.3. приведены технические параметры и характеристики источников питания ионных источников.

Модульный источник смещения подложки предназначен для подачи на подложку импульсного напряжения смещения отрицательной полярности в низковольтном и высоковольтном режимах. В таблице 5.4. приведены технические параметры и характеристики источника питания.

Таблица 5.3. Основные параметры источника питания ионного источника.

Параметр	Значение
Входное напряжение	3x380В, 50/60Гц
Максимальная выходная мощность	2,5 кВт
Тип выходного напряжения	постоянное
Диапазон регулирования выходного напряжения	500 ÷ 3500 В
Режим стабилизации	напряжение
Максимальный ток	0,7А
Точность стабилизации	не хуже 5%
Время реакции на дуговой пробой	4 мкс
Охлаждение	воздушное
Корпус	4U, 19"
Интерфейс	RS-485



Рис. 5.10. Блок-схема источника питания ионных источников с анодным слоем.

Таблица 5.4. Основные параметры источника питания смещения подложки.

Параметр	Значение	
	Низковольтный	Высоковольтный
Режим	Низковольтный	Высоковольтный
Выходное напряжение (отрицательное), В	50 – 500	500 – 9000
Дискретность регулирования выходного напряжения, В	10	500
Частота следования выходных импульсов, кГц	10 – 50	0,1 – 1
Дискретность регулирования частоты, кГц	5	0,1
Регулировка длительности выходного импульса	20 – 80 %	5 – 15 мкс
Выходной ток (определяется нагрузкой), А	0 – 5	0 – 30
Входное напряжение	220В, 50/60 Гц	
Режим стабилизации	напряжение	
Точность стабилизации	не хуже 5%	
Время реакции на дуговой пробой	4 мкс	
Охлаждение	воздушное	
Корпус	8U, 19”	
Интерфейс	RS-485	

Основные компоненты источника питания представлены на блок-схеме, изображенной на рис. 5.11. Входная цепь коммутирует с помощью реле однофазное напряжение на блок выпрямителя источника, запитывая блоки управления и систему охлаждения. Включение проходит в 2 этапа для плавной зарядки входной емкости инвертора через сетевой фильтр и выпрямитель. Инвертор формирует переменное синусоидальное напряжение и передает его на трансформатор через блок выбора режима. Источник может работать в двух режимах: низковольтном и высоковольтном. В низковольтном режиме подключается низковольтный повышающий трансформатор, который передает напряжение выходному ключу. Выходной ключ передает энергию на выход источника, и служит для защиты источника питания от короткого замыкания. В высоковольтном режиме работы подключается высоковольтный многообмоточный повышающий трансформатор. Каждая вторичная обмотка трансформатора заряжает емкость на соответствующей ей высоковольтной ячейке, а также обеспечивает питание



Рис. 5.11. Блок-схема источника питания смещения подложки.

управляющих элементов. Ячейки включены последовательно, поэтому они способны создавать суммарное напряжение на выходе от каждой ячейки. Все ячейки коммутируют одинаковое напряжение. В зависимости от количества включенных ячеек, можно набирать нужное выходное напряжение.

Работа всех блоков контролируется двумя платами управления, от которых подаются задающие импульсы на инвертор. Кроме того эта плата принимает и преобразует сигнал обратной связи для осуществления стабилизации по напряжению и сигнал защиты с датчиков для приостановки работы инвертора и последующим выводением на панель индикации через плату контроллера. Плата контроллера выдает уставки для платы управления, обеспечивает интерактивное управление источником при помощи пульта.

5.5. Управление и автоматизация установки.

В состав системы автоматизированного управления установкой входит панель автоматике, на которой размещены распределительные части, контроллеры ввода-вывода,

исполнительные механизмы вакуумного оборудования. Главным исполнительным устройством системы является промышленный логический контроллер ADAM-5000, который осуществляет управление устройствами посредством аналоговых и цифровых сигналов задаваемых от персонального компьютера. На рис. 5.12. представлено основное (технологическое) окно программы.

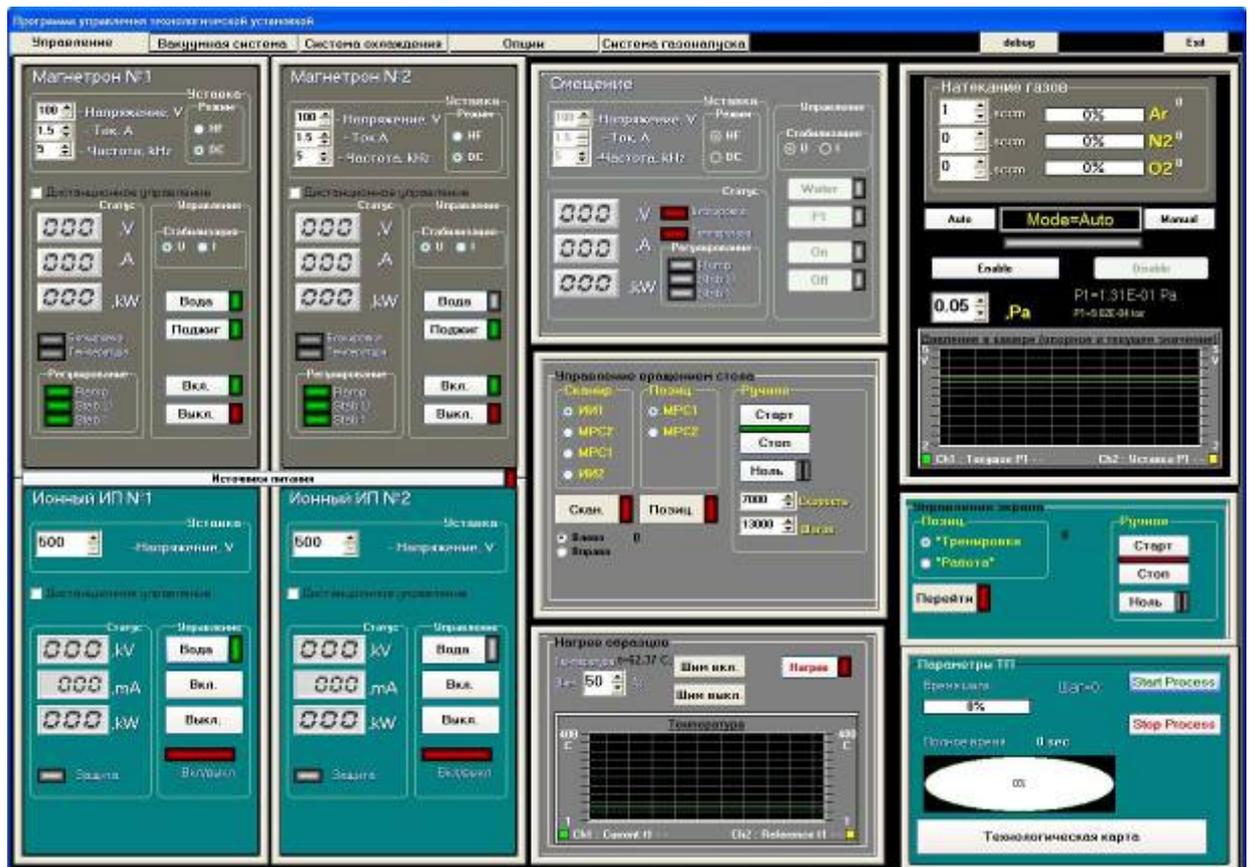


Рис. 5.12. Основное окно программы вакуумной установки.

Система автоматизированного управления установкой позволяет осуществлять:

- откачку вакуумной камеры в автоматическом или ручном режимах с отображением журнала событий;
- автоматическую регулировку температуры образцов во время технологического процесса;
- напуск и распределение трех газов в требуемых соотношениях, а также автоматическое поддержание рабочего давления в диапазоне от 10^{-2} до 1 Па;

- сканирование подложки возле заданного технологического устройства, а также изменение скорости и направления ее вращения;
- управление выходными параметрами источников электропитания;
- выключение соответствующих устройств установки в случае аварийной ситуации (перегрев, отсутствие охлаждения, повышение давления и т.д.);
- управление процессом нанесения покрытий по программируемой оператором технологической карте.

5.6. Осаждение покрытий ZnO:Ga на автоматизированной вакуумной напылительной установке.

На автоматизированной вакуумной установке для ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий были проведены эксперименты по осаждению прозрачных проводящих покрытий ZnO:Ga. Основной их целью была отработка технологии полупромышленного напыления пленок ZnO:Ga на подложки большой площади.

Осаждение пленок осуществлялось одним несбалансированным магнетроном с керамическим катодом состава ZnO:Ga₂O₃ (3,5 ат.%). В качестве подложек использовались стекло размером 250x300 мм² и лавсановая пленка размером 1000x300 мм², которые вращались относительно магнетрона. Ширина подложек выбиралась таким образом, чтобы гарантированно попадать в зону нанесения покрытий с однородностью $\pm 2\%$, которая для данного типа магнетронов составляла 450 мм. Расстояние от поверхности катода до подложек составляло 80 мм. Покрытия наносились с помощью источника питания на постоянном токе при мощности разряда 800 Вт, давлении аргона 0,35 Па и температуре подложек 90 °С.

На рис. 5.12. приведены распределения толщины (а), удельного сопротивления (б) и прозрачности (в) пленок ZnO:Ga вдоль оси магнетрона. Вращение подложек приводило к усреднению характеристик покрытия по поверхности образцов. Пленки ZnO:Ga обладают высокой прозрачностью в видимом диапазоне (95 %), приемлемым удельным сопротивлением ($1,15 \cdot 10^{-3}$ Ом·см) и имеют высокую однородность распределения параметров вдоль оси магнетрона, которая составляет $\pm 1\%$ (прозрачность) и $\pm 1,5\%$ (удельное сопротивление). Скорость роста покрытия составляла 6 нм/мин.

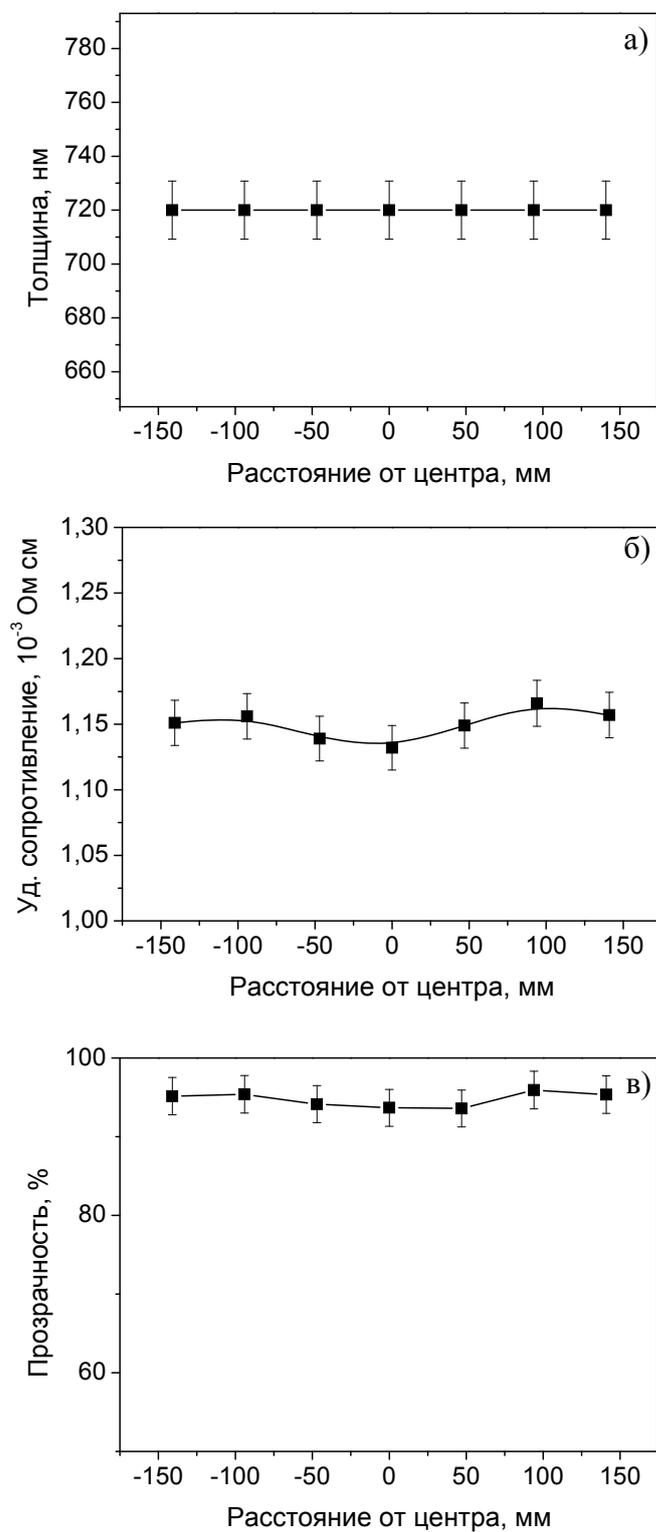


Рис. 5.12. Распределение толщины (а), удельного сопротивления (б) и прозрачности (в) пленок ZnO:Ga вдоль оси магнетрона.
0 – центр катода магнетрона.

Выводы к Главе 5.

1. Создана автоматизированная вакуумная установка для ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий периодического действия. Основными частями установки являются: 1) рабочая камера объемом 0,4 м³ и вакуумная система на базе криогенного насоса с предельным остаточным давлением ~ 10⁻³ Па; 2) две протяженных (около 650 мм) планарных несбалансированных магнетронных распылительных системы; 3) два протяженных (около 650 мм) ионных источника с анодным слоем; 4) устройство для позиционирования обрабатываемых деталей; 5) система охлаждения (5 каналов) и газораспределения (3 канала); 6) источники питания для магнетронных распылительных систем, ионных источников и подачи напряжения смещения на подложку; 7) интеллектуальная система управления установкой на базе персонального компьютера.

2. Проведена отработка технологии полупромышленного напыления прозрачных проводящих оксидов на подложки большой площади при низкой температуре (90 °С). Покрытия оксида цинка легированного галлием, полученные на стекле и лавсановой пленке, имеют удельное сопротивление 1,15·10⁻³ Ом·см и прозрачность в видимом диапазоне 95 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, полученные в диссертационной работе:

1. Предложена модификация магнетронной распылительной системы с комбинированным магнитным полем, создаваемым электромагнитной катушкой и постоянными магнитами, снаружи распыляемого катода, которая может быть использована как для лабораторных исследований, так и для мелкосерийного производства. Данная конструкция позволяет регулировать плотность ионного тока от 0,2 до 2 мА/см², что в 4-5 больше чем в обычном сбалансированном магнетроне.

2. Исследованы характеристики предложенной МРС и показано, что применение в магнитной системе электромагнитной катушки в комбинации с постоянными магнитами позволяет убрать высокоэнергетичные хвосты ионов с энергиями от 5 эВ до 30 эВ и повысить интенсивность воздействия ионов с энергиями до 5 эВ на растущую пленку.

3. Показано, что использование импульсного биполярного питания магнетрона и несбалансированной распылительной системы позволяет получать покрытия на основе оксида цинка легированного Al при низких температурах подложки (110⁰ С) без последующего отжига, а также уменьшает влияние зоны эрозии мишени магнетрона. Все это приводит к значительному улучшению характеристик получаемых покрытий: уменьшению удельного сопротивления наносимой пленки по сравнению с распылением на постоянном токе с $5,7 \cdot 10^{-3}$ Ом·см до $8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, увеличению прозрачности в видимом диапазоне с 84 % до 87 %, уменьшению среднеквадратичной шероховатости поверхности с 25 нм до 7 нм в области подложки, соответствующей проекции зоны эрозии мишени.

4. Исследован процесс нанесения пленок на основе оксида цинка легированного галлием при температуре подложки 110⁰С в несбалансированной распылительной системе, что позволяет уменьшить удельное сопротивление в основной зоне напыления по сравнению со сбалансированным магнитным полем с $1 \cdot 10^{-2}$ Ом·см до $2 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. и прозрачностью в видимом диапазоне 90%.

5. Определены оптимальные режимы работы с точки зрения формирования покрытий на подложках большой площади.

6. На основе проведенных исследований создана не имеющая аналогов несбалансированная магнетронная напылительная установка периодического действия для нанесения покрытий на основе оксида цинка на подложки большой площади с

автоматизированной системой управления, современными системами питания и откачки, что делает её конкурентоспособной на рынке промышленного нанесения покрытий

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

Автор признателен А.Н.Захарову, А.А.Соловьеву, К.В.Оскомову за помощь в проведении анализа образцов покрытий и плодотворные обсуждения результатов исследований.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Electron beam evaporation and high-rate sputtering with plasmatron/magnetron systems - a comparison (Teil I) / Schiller S, Heisig U and Goedicke K // *Vakuum-Technik*, V.27, №.2, 1978, p.51-55.
2. Electron beam evaporation and high-rate sputtering with plasmatron/magnetron systems - a comparison (Teil II) / Schiller S, Heisig U and Goedicke K // *Vakuum-Technik*, V.27, №.3, 1978, p.75-85.
3. Bendable silver-based low emissivity coating on glass / J. Szczyrbowski, A. Dietrich and K. Hartig // *Solar Energy Materials*, V.19, 1989, p.43-53
4. Transparent and conductive ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron sputtering / Szyszka B., Jiang X., Hong R.J., et al. // *Thin Solid Films*, V.442, 2003, p.179-183.
5. Influence of the external solenoid coil arrangement and excitation mode on plasma characteristics and target utilization in a dc-planar magnetron sputtering system / Zhang X.B., Xiao J.Q., Pei Z.L. et al. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V.25, 2007, p.209-214.
6. Origin of electrical distribution on the surface of ZnO: Al films prepared by magnetron sputtering / Minami T., Miyata T., Yamamoto T., Toda H. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V.18, 2000, p.1584.
7. Transparent conducting Al-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering with dc and rf powers applied in combination / Minami T., Ohtani Y., Miyata T., Kuboi T. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V.25, 2007, p.1172-1177.
8. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления / Кузьмичев А. И. // Киев: Аверс, 2008, 244 с.
9. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties / Ellmer K. // *J. Appl. Phys.*, V.33, 2000, p.17-32.
10. Control of reactive sputtering processes / Sproul W.D., Christie D.J., Carter D.C. // *Thin Solid Films*, V. 491, 2005, p.1 – 17
11. End-effects in cylindrical magnetron sputtering sources / Thornton J.A. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V.16, № 1, 1979, p.79-80.
12. Magnetic field designs for cylindrical-post magnetron discharge sources / Yeom G.Y., Thornton J.A., Penfold A.S. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V. 6, № 6, 1988, p.3156-3158.

13. Magnetic field effect on an abnormal truncated glow discharge and their relation to sputtered thin-film growth / Kay E. // *J. Appl. Phys.*, V.34, 1963, p.760-768.
14. Wasa K., Hayakawa S. // *Jpn. Patent № 642.012*, 1967
15. Sputtering process and apparatus / Chaplin J.S. // *United States Patent № 4.166.018*, 1979.
16. Recent advances in magnetron sputtering / Arnell R.D., Kelly P.J. // *Surf. and Coat. Technol.*, V.112, 1999, p. 170-176.
17. Unbalanced magnetrons and new sputtering system with enhanced plasma ionization / Musil J., Kadlec S., Münz W.D. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V. 9, № 3, 1991, p.1171-1177.
18. High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings / Sproul W.D. // *Vacuum*, V. 51, № 4, 1991, p.641-646.
19. Magnetic field and substrate position effects on the ion/deposition flux ratio in magnetron sputtering / Clarke G.A., Osborne N.R., Parsons R.R. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V. 9, № 3, 1991, p.1166-1170.
20. Ion-assisted magnetron sources: Principles and uses / Window B., Harding G.I. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V. 8, № 3, 1990, p.1277-1282.
21. Design, plasma studies, and ion assisted thin film growth in an unbalanced dual target magnetron sputtering system with a solenoid coil / Engstrom C., Berlind T., Birch J. et al. // *Vacuum*, V. 56, 2000, p.107-113.
22. Pulsed magnetron sputter technology / Schiller S., Goedicke K., Reschke J. et al. // *Surf. and Coat. Technol.*, V.61, 1993, p. 331-337.
23. Characterization of inductively amplified devices implanted in an industrial PVD system / Ducros C., Benevent V., Juliet P., Sanchette F // *Surf. and Coat. Technol.*, V.163/164, 2003, p. 641-648.
24. Discharge in dual magnetron sputtering system / Musil J., Baroch P. // *IEEE Trans. Plasma Sci.*, V. 33, № 2, 2005, p.338-339.
25. Pulsed DC magnetron discharge for high-rate sputtering of thin films / Musil J., Lestina J., Vlcek J., Tolg T. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V. 19, № 2, 2001, p.420-424.
26. Reactive pulsed magnetron sputtering process for alumina films / Kelly P.J., Henderson P.S., Arnell R.D. et al. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V. 18, № 6, 2000, p.2890-2896.
27. Multi-anode device and methods for sputter deposition / Burton C.H., Pratt R., Samson F. // *United States Patent № 6.440.280*, 2002.

28. A quasi-direct-current sputtering technique for the deposition of dielectrics at enhanced rates / Este G., Westwood W. D. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V. 6, № 3, 1988, p.1845-1848.
29. Reactive sputtering using dual-anode magnetron system / Belkind A., Zhao Z., Carter D. et al. // 44th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, Philadelphia, 2001, p. 130.
30. Plasma dynamics in a highly ionized pulsed magnetron discharge / Alami J., Gudmundsson J.T., Bohlmark J. et al. // *Plasma Sources Sci. Technol.*, V. 14, 2005, p. 525–531.
31. Evolution of the electron energy distribution and plasma parameters in a pulsed magnetron discharge / Gudmundsson J.T., Alami J., Helmersson U. // *Appl. Phys. Lett.*, V. 78, 2001, p. 3427.
32. Ion-assisted physical vapor deposition for enhanced film properties on nonflat surfaces / Alami J., Persson P.O.A, Bohlmark J. et al. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V. 23, № 2, 2005, p.278-280.
33. High power pulse reactive sputtering of TiO₂ / Davis J.A., Sproul W.D., Christie D.J., et al. // 47th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, 2004, p.215.
34. High-power impulse magnetron sputtering of Ti–Si–C thin films from a Ti₃SiC₂ compound target / Alami J., Eklund P., Andersson J.M. et al. // *Thin Solid Films*, V. 515, № 4, 2006, p. 1731-1736
35. Target material pathways model for high power pulsed magnetron sputtering / Christie D. J. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V. 23, № 2, 2005, p.330-335.
36. On the deposition rate in a high power pulsed magnetron sputtering discharge / Alami J., Sarakinos K., Mark G. et al. // *Appl. Phys. Lett.*, V. 89, № 15, 2006, p. 4104.
37. Current–voltage relations in magnetrons / Rossnagel S.M., Kaufman H.R. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V. 6, № 2, 1988, p.223-229.
38. Planar magnetron sputtering / Waits R.K. // *J. Vac. Sci. Technol.*, V. 15, № 2, 1978, p.179-187.
39. Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons / Thornton J.A. // *J. Vac. Sci. Technol.*, V. 15, № 2, 1978, p.171-177.
40. Ion-induced electron emission from solids / Hofer W.O. // *Scan. Microsc. suppl.*, V. 4, 1990, p.265-310.
41. Pure element sputtering yields using 500–1000 eV argon ions / Seah M.P. // *Thin Solid Films*, V. 81, № 3, 1981, p. 279-287.

42. Ion Beam assisted Film Growth / Yamamura Y., Itoh N. // Amsterdam: Elsevier, Chap. 4., 1989, p.59-100.
43. Aluminium doped zinc oxide films deposited by simultaneous RF- and DC-excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical properties of the films / Cebulla R., Wendt R., Ellmer K. // J. Appl. Phys., V. 83, 1998, p. 1087-1095.
44. Cylindrical magnetron discharges. I. Current-voltage characteristics for dc- and rf-driven discharge sources / Yeom G. Y., Thornton J. A., Kushner M. J. // J. Appl. Phys., V 65, 1989, p. 3816-3824.
45. Thermal power at a substrate during ZnO:Al thin film deposition in a planar magnetron sputtering system / Wendt R., Ellmer K., Wiesemann K. // J. Appl. Phys., V. 82, 1997, p. 2115-2122.
46. Reactive sputtering characteristics of silicon in an Ar---N₂ mixture / Okamoto A., Serikawa T. // Thin Solid Films, V. 137, № 1, 1986, p. 143-151.
47. Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO:Al films / Ellmer K., Kudella F., Mientus R., et al. // Thin Solid Films, V. 247, 1994, p. 15-23.
48. Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review / Mattox D.M. // J. Vac. Sci. Technol., V. 7, № 3, 1989, p.1105-1114.
49. Radiation effect due to energetic oxygen atoms on conductive Al-doped ZnO films / Tominaga K., Kuroda K., Tada O. // J. Appl. Phys., V. 27, 1988, p. 1176-1180.
50. Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering: Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition, and microstructure / Petrov I., Hultman L., Sundgren J-E. et al. // J. Vac. Sci. Technol., V. 10, № 2, 1992, p.265-272.
51. Applications of molecular dynamics methods to low energy ion beams and film deposition processes / Gilmer G. H., Roland C. // Radiat. Eff. Def. Solids, V. 321, 1994, p.130-131.
52. Electrical and optical properties of bias sputtered ZnO thin films / Caporaletti O. // Solar Energy Materials, V. 7 , 1982, p. 65-73.
53. DC and RF (reactive) magnetron sputtering of ZnO:Al-films from metallic and ceramic targets / Ellmer K., Wendt R. // Surf. and Coat. Technol., V. 93, 1997, p. 21-26.

54. Electric properties of zinc oxide epitaxial films grown by ion-beam sputtering with oxygen-radical irradiation / Tsurumi T., Nishizawa S., Ohashi N. et al. // *J. Appl. Phys.*, V. 38, 1999, p. 3682-3688.
55. Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films / Jin Z-C., Hamberg I., Granqvist C.G. // *J. Appl. Phys.*, V. 64, 1988, p. 5117-5131.
56. Optical and electrical properties of SnOx thin films made by reactive r.f. magnetron sputtering / Stjerna B., Granqvist C. G. // *Thin Solid Films*, V. 193/194, 1990, p. 704-711.
57. ITO films prepared by facing target sputtering system / Tominaga K., Ueda T., Ao T. et al. // *Thin Solid Films*, V. 281/282, 1996, p. 194-197.
58. Effects of magnetic field gradient on crystallographic properties in tin-doped indium oxide films deposited by electron cyclotron resonance plasma sputtering / Kubota E., Shigesato Y., Igarashi M. et al. // *J. Appl. Phys.*, V. 33, 1994, p. 4997-5004.
59. Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides / Bellingham J.R., Phillips W.A., Adkins C.J. // *J. Mater. Sci. Lett.*, V. 11, 1992, p. 263-265.
60. Electric properties of zinc oxide epitaxial films grown by ion-beam sputtering with oxygen-radical irradiation / Tsurumi T., Nishizawa S., Ohashi N et al. // *J. Appl. Phys.*, V. 38, 1999, p. 3682-3688.
61. Amorphous indium oxide / Bellingham J.R., Phillips W.A., Adkins C.J. // *Thin Solid Films*, V. 195, 1991, p. 23-32.
62. Electron mobility in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices / *J. Appl. Phys.*, V. 33, 1978, p. 665-667.
63. Transparent conductive ZnO film preparation by alternating sputtering of ZnO:Al and Zn or Al targets / Tominaga K., Umezu N., Mori I. et al. // *Thin Solid Films*, V. 334, 1998, p. 35-39.
64. Relations between texture and electrical parameters of thin polycrystalline zinc oxide films / Ellmer K., Diesner K., Wendt R. et al. // *Solid state phenomena*, V. 51/52, 1996, p.541-546.
65. Polycrystalline ZnO- and ZnO:Al-layers: dependence of film stress and electrical properties on the energy input during the magnetron sputtering deposition / Ellmer K., Cebulla R., Wendt R. // *Proc. MRS Spring Meeting, San Francisco*, 1997, p.245-250.
66. Growth of Al-doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering / Ko H., Tai W.-P., Kim K.-C. // *J. Crystal Growth*, V. 277, 2005, p. 352-358.

67. Properties of transparent conductive ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering / Fu E.G., Zhuang D.M., Zhang G. et al. // *Microelectron. J.*, V. 35, 2004, p. 383-387.
68. Шлюзовые системы в вакуумном оборудовании / Одинокоев В.В. // М: Высш. школа, 1981, 55 с.
69. An experience of low-E glass production on the "VNUK" series batch type coaters / **Bugaev S. P.**, Sochugov N.S., Kovsharov N. F. and Ladyzhensky O. B. // Proc. of 4th international conference on plasma physics and plasma technology, Minsk, 2003, p.443-446.
70. Система управления промышленной плазменной установкой / Зоркальцев А.А., Кривобоков В. П., Юдаков С. В. // *Известия Томского политехнического университета*, Т. 308, № 4, 2005, с. 59-63.
71. Large area deposition: Sputtering- and PCVD-systems and techniques for LCD / Hosokawa N. // *Thin Solid Films*, V. 281/282, 1996, p. 136-142.
72. A new sputter roll coater design for coating of optical multi-layers / Senf J., Brückner J., Deus C. et al. // 16th international conference on vacuum web coating, Sedona, USA, 2002, p.1-7
73. Повышение эффективности цилиндрических магнетронных распылительных систем с вращающимся катодом / Захаров А.Н., Соловьев А.А., Сочугов Н.С. // *Прикладная физика*, № 5, 2003, с. 41-45.
74. 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.
75. Design, plasma studies and ion assisted thin film growth in an unbalanced dual target magnetron sputtering system with a solenoid coil / Engström C., Berlind T., Birch J. et al. // *Vacuum*, V.56, 2000, p. 107-113.
76. Measurements with the emissive probe in the cylindrical magnetron / Pickova I., Marek A., Tichy M. et al. // *Czech.J.Phys.*, V.56, 2006, p.1002-1008.
77. Use of an externally applied axial magnetic field to control ion/neutral flux ratios incident at the substrate during magnetron sputter deposition / Petrov I., Abibi F., Greene J.E., et al. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V.10, 1992, p.3283-3287.
78. Influence of an external axial magnetic field on the plasma characteristics and deposition conditions during direct current planar magnetron sputtering / Ivanov I., Kazansky P., Hultman L., et al. // *J.Vac.Sci.Technol.A*, V.12, 1994, p.314-320.

79. Langmuir probe characterization of magnetron operation / Rossnagel S.M., Kaufman H.R. // *J.Vac.Sci.Technol.*, V. 4, № 3, 1986, p.1822-1825.
80. Low-frequency turbulent transport in magnetron plasmas / Sheridan T.E., Goree J. // *J. Vac. Sci. Technol.*, V. 7, № 3, 1989, p. 1014-1018.
81. Langmuir probe measurements of plasma parameters in a planar magnetron with additional plasma confinement / Spatenka P., Vlcek J., Blazek J. // *Vacuum*, V. 55, № 2, 1999, p.165-170.
82. Axial distribution of optical emission in a planar magnetron discharge / Gu L. and Lieberman M. A. // *J. Vac. Sci. Technol.*, V. 6, № 5, 1988, p. 2960-2964.
83. Diagnostics of direct-current-magnetron discharges by the emission-selected computer-tomography technique / Miyake S., Shimura N., Makabe T. and Itoh A. // *J. Vac. Sci. Technol.*, V. 10, № 4, 1992, p. 1135-1139.
84. Исследование характеристик плазмы несбалансированной магнетронной распылительной системы / Соловьев А. А., Сочугов Н. С., Оскомов К. В., Работкин С. В. // *Физика плазмы*, Т. 35, № 5, 2009, p. 443–452.
85. Характеристики плазмы несбалансированной магнетронной распылительной системы и их влияние на параметры покрытий ZnO:Ga / Соловьев А.А., Захаров А.Н., Работкин С.В., Оскомов К.В., Сочугов Н.С. // *Физика и химия обработки материалов*, №2, 2009, с.58-65.
86. Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes / Window B., Savvides N. // *J. Vac. Sci. Technol.*, V. 4, № 3, 1986, p. 453-456.
87. Gencoa Ltd. / Web address: www.gencoa.com
88. Ion-assisting magnetron sources: Principles and uses / Window B., Harding G. L. // *J. Vac. Sci. Technol.*, V. 8, № 3, 1990, p. 1277-1282.
89. Spatial survey of a magnetron plasma sputtering system using a Langmuir probe / Field D. J., Dew S. K., Burrell R. E. // *J. Vac. Sci. Technol.*, V. 20, № 6, 2002, p. 2032-2041.
90. Energy distribution of ions in an unbalanced magnetron plasma measured with energy-resolved mass spectrometry / Kadlec S., Quaeyshaegens C., Knuyt G., Stals L.M. // *Surf. and Coat. Technol.*, V.89, 1997, p. 177-184.
91. Plasma properties in a planar d.c. magnetron sputtering device // Bingsen H., Zhou C. // *Surf. and Coat. Technol.*, V.50, 1992, p. 111-116.
92. Measurement and modelling of the bulk plasma in magnetron sputtering sources / Bradley J.W., Arnell R.D., Armour D.G. // *Surf. and Coat. Technol.*, V.97, 1997, p. 538-543.

93. Measurements of electron energy distribution functions and electron transport in the downstream region of an unbalanced dc magnetron discharge / Seo S.-H., In J.-H., Chang H.-Y. // *Plasma Sources Sci. Technol.*, V.13, 2004, p. 409-419.
94. Principles of plasma discharges and materials processing / Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. // New York: Wiley, 1994, p. 373.
95. Energy resolved ion mass spectroscopy of the plasma during reactive magnetron sputtering / Misina M., Shaginyan L.R., Macek M., Panjan P. // *Surf. and Coat. Technol.*, V.142/144, 2001, p. 348-354.
96. Низкотемпературное магнетронное осаждение прозрачных проводящих пленок легированного алюминием оксида цинка / Захаров А.Н., Оскомов К.В., Работкин С.В., Сочугов Н.С. // *Физика и химия обработки материалов*, №3, 2006, с.35-41.
97. Пленки легированного галлием оксида цинка, нанесенные с использованием несбалансированной магнетронной распылительной системы / Захаров А.Н., Оскомов К.В., Работкин С.В., Соловьев А.А., Сочугов Н.С. // *ЖТФ* (в печати).
98. Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells / Martinez M.A., Herrero J., Gutierrez M.T. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V.45, 1997, p.75-86.
99. Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on polymer substrates by r. f. magnetron sputtering / Zhang D.H., Yang T.L., Ma J. et al. // *Appl.Surf.Sci.*, V.158, 2000, p.43-48.
100. Properties of ZnO:Al films on polyester produced by dc magnetron reactive sputtering / Chen M., Pei Z.L., Wang X. et al. // *Materials Letters*, V.48, 2001, p.137-143.
101. Deposition of indium tin oxide films on polycarbonate substrates by radio-frequency magnetron sputtering / Wu Wen Fa, Chiou Bi Shiou // *Thin solid films*, V.298, 1997, p. 221-227.
102. Influence of energetic oxygen bombardment on conductive ZnO films / Tominaga K., Yuasa T., Kume M., Tada O. // *J.Appl.Phys.*, V.24, 1985. p.944-949.
103. Some properties of TiO₂-layers prepared by mid-frequency and dc reactive magnetron sputtering / Sczyrbowski J., Brauer G., Ruske M. et al. // *J.Non-Cryst.Solids*, V.218, 1997, p.262-266.
104. Устройство дугогашения для мощных магнетронных распылительных систем / Арсланов И.Р., Подковыров В.Г., Сочугов Н.С. // *Proc. 6 Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*, Tomsk, Russia, 2002, p.186-189.

105. Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering / Kim N.H., Kim H. W. // *Mater.Letters*, V.58, 2004, p.938-943.
106. A study of the transient plasma potential in a pulsed bipolar dc magnetron discharge / Bradley J. W., Karkari S.K., Vetushka A. // *Plasma Sources Sci. Technol.*, V.13, 2004, p.189-198.
107. Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films / Smidt F.A. // *Int. Mater.Rev.*, V.35, №2, 1990, p. 61-128.
108. The effect of deposition temperature on the properties of Al-doped zinc oxide thin films / Chang J.F., Hon M.H. // *Thin Solid Films*, V.386, 2001, p.79-86.