

Соотношение ионного и атомного компонентов бора в процессе формирования покрытия методами магнетронного распыления и электронно-лучевого испарения

Г. Ю. Юшков, Е. М. Окс, А. В. Тюньков, Ю. Г. Юшков

Предложен метод экспериментального определения соотношения ионного и атомного компонентов бора в процессе формирования покрытия магнетронным распылением и электронно-лучевым испарением. Метод основан на сравнительном анализе приращения веса подложек оригинальных конденсационных зондов с поперечным магнитным полем и без него. Установлено, что при электронно-лучевом испарении определяющий вклад в формирование покрытия вносит ионная составляющая, а при магнетронном распылении – атомная. На основании оценки каждого из этих вкладов определено отношение концентрации атомарного и ионизованного компонентов бора в плазме электронного пучка и в плазме магнетронного разряда.

Ключевые слова: магнетронное распыление, электронно-лучевое испарение, пленки бора, конденсационный зонд, измерение параметров плазмы.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-4-22-28

Введение

Магнетронное распыление [1] и электронно-лучевое испарение [2] относятся к плазменным методам формирования покрытий на поверхности. Покрытия из чистого бора, благодаря своим высоким функциональным свойствам, представляют интерес для ряда применений [3]. Однако, при нормальных условиях чистый (99,9 ат. %) бор обладает высоким удельным сопротивлением около 10 МОм×см [4]. Это не позволяет обеспечить

устойчивое зажигание магнетронного разряда с катодом (распыляемой мишенью) из бора, а в случае электронно-лучевого испарения, затруднен процесс фокусировки пучка на мишень из бора вследствие зарядки её поверхности электронами. Для решения проблемы формирования покрытий из бора нами были развиты два подхода. В случае магнетронного распыления, термоизолированная мишень из бора предварительно нагревалась слаботоковым высоковольтным разрядом [5]. Так как бор имеет отрицательный температурный коэффициент электрического сопротивления, то уже при нагреве мишени до 450 °С оно снижается до уровня 10 Ом×см и обеспечивается стабильное зажигание магнетронного разряда. Электронно-лучевое испарение мишени из бора было реализовано с использованием форвакуумного плазменного электронного источника, функционирующего при давлениях порядка 10 Па [6]. При таком давлении электронный пучок генерирует плотную газоразрядную плазму, поток ионов из которой обеспечивает нейтрализацию электронного заряда на поверхности мишени из бора, что позволяет сфокусировать на ней пучок и нагреть её,

Юшков Георгий Юрьевич¹, гл.н.с., д.т.н.

E-mail: GYushkov@mail.ru

Окс Ефим Михайлович^{1,2}, зав. лаб., зав. кафедрой, профессор, д.т.н.

Тюньков Андрей Владимирович², доцент, к.т.н.

Юшков Юрий Георгиевич^{1,2}, в.н.с., зав. лаб., профессор, д.т.н.

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН. Россия, 634055, г. Томск, просп. Академический, 2/3.

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. Россия, 634050, г. Томск, ул. Ленина, 40.

Статья поступила в редакцию 28 июня 2022 г.

© Юшков Г. Ю., Окс Е. М., Тюньков А. В., Юшков Ю. Г., 2022

обеспечив достаточную электропроводность [7].

Параметры и свойства покрытий во многом определяются соотношением количества ионов и атомов материала, формирующего покрытие. Определение этого соотношения в результате одновременного измерения толщины покрытия и концентрации плазмы затруднено присутствием в ней большого количества газовых ионов. В настоящей работе предложен метод экспериментальной оценки соотношения ионного и атомного компонентов материала наносимого покрытия при его формировании с использованием конденсационных зондов, описаны принцип их работы и конструктивные особенности экспериментальных устройств, приведены результаты измерения этого соотношения для случая осаждения покрытия бора методами магнетронного распыления и электронно-лучевого испарения мишени из бора.

Экспериментальное оборудование

Конструкция планарного магнетрона с термоизолированной нагреваемой мишенью из кристаллического бора, используемого в экспериментах, представлена на рис. 1. Термическая изоляция мишени диаметром 51 мм, толщиной 4 мм от охлаждаемой водой магнитной системы осуществлялась кольцевыми прокладками толщиной 1 мм из электропроводящей графитовой фольги [8]. Прокладки сохраняли эластичность при повышенной температуре, что позволило обеспечить надежную работу магнетрона в многократных циклах нагрева и охлаждения мишени. Образование покрытия из бора на аноде магнетрона при распылении мишени могло приводить к электрической изоляции его поверхности и погасанию разряда. Поэтому стандартный анод магнетрона был дополнен системой из плоских колец, разделенных щелями шириной 2 мм. На поверхности колец в щелях формирование покрытия бора происходило с меньшей интенсивностью и это позволило обеспечить стабильное функционирование разряда в течение десятков часов. Другой конструктивной особенностью анода магнетрона было наличие анодной полости с равномерно расположенными по её внутреннему диаметру отверстиями, обеспечивающими равномерное

распределение потока рабочего газа (аргона) в область мишени. Это позволяло снизить предельное рабочее давление разряда на 30 % и напряжение его горения на величину до 50 В.

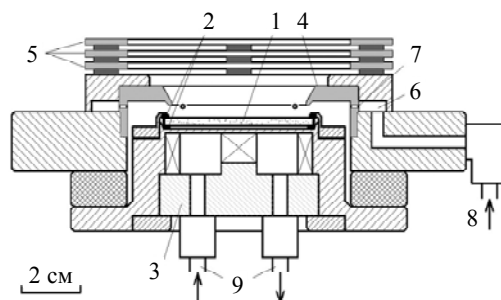


Рис. 1. Принципиальная конструкция магнетрона с термоизолированной нагреваемой мишенью из бора: 1 – мишень из бора; 2 – термоизолирующие прокладки из графита; 3 – магнитная система на постоянных $Nd_2Fe_{14}B$ магнитах; 4 – анод; 5 – анодные кольца; 6 – анодная газовая полость; 7 – отверстия для перераспределения потока рабочего газа; 8 – подача рабочего газа; 9 – водяное охлаждение

Для электрического питания магнетронного разряда использовался стабилизированный источник Spellman SL6PN300 с регулируемым постоянным током до 50 мА и напряжением до 6 кВ. При нагреве мишени из бора возможно ее растрескивание из-за возникающих механических напряжений. Поэтому была экспериментально определена следующая процедура нагрева мишени. Сначала зажигался слаботочный разряд с токами уровня 1 мА и напряжением горения (4–5) кВ. Далее ток разряда увеличивался со скоростью ≤ 15 мА/мин. Приблизительно через (3,5–5) мин ток достигал рабочего значения 50 мА, при котором проводилось нанесение покрытия бора на подложку. Давление аргона в камере при этом поддерживалось регулятором расхода газа РРГ-10 на уровне 0,2 Па.

Схема установки с форвакуумным плазменным электронным источником, используемая в экспериментах по электронно-лучевому нанесению покрытий бора, приведена на рис. 2. Источник обеспечивал генерацию извлекаемого из плазмы непрерывного тлеющего разряда с полым катодом пучка электронов с током до 0,2 А и энергией до 20 кэВ. Пучок электронов фокусировался магнитной системой в пятно диаметром около 10 мм на поверхности мишени из бора, разме-

ром 15×15 мм и толщиной 2 мм, установленной на молибденовом тигле. Электронный пучок при транспортировке в гелии при давлении 10 Па создавал плотную пучковую плазму, поток ионов из которой обеспечивал нейтрализацию отрицательного заряда пучка на поверхности мишени. Это позволяло фокусировать пучок на мишени, нагревать и испарять ее поверхность. Более подробно принцип действия, конструктивные особенности и параметры используемого в экспериментах электронного источника представлены в [6].

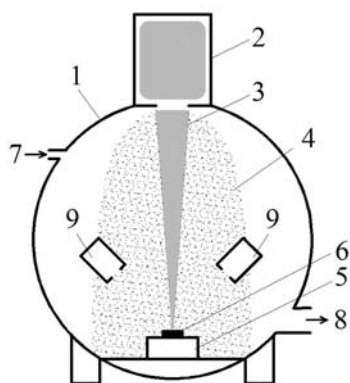


Рис. 2. Принципиальная схема установки для электронно-лучевого нанесения покрытий бора: 1 – вакуумная камера; 2 – плазменный форвакуумный источник электронов; 3 – электронный пучок; 4 – пучковая плазма; 5 – молибденовый тигель; 6 – мишень из бора; 7 – подача рабочего газа; 8 – откачка; 9 – конденсационные зонды

Для предотвращения разрушения мишени из-за температурных напряжений ее нагрев происходил следующим образом. Сначала электронный пучок с плотностью мощности около $0,5 \text{ кВт/см}^2$ разогревал мишень в течение 1 минуты до $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем в течение минуты плотность мощности пучка поднималась увеличением тока и ускоряющего напряжения до $1,3 \text{ кВт/см}^2$. Далее, за время 1–2 минуты, плотность мощности пучка повышалась до $2,5 \text{ кВт/см}^2$, поверхность мишени в области пучка достигала температуры около $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ и происходило испарение бора. Пары бора частично ионизовались электронным пучком, и из этой плазменной среды велось осаждение покрытия бора на поверхность.

Для определения соотношения вкладов ионов и нейтралов бора в формирование покрытия был предложен и реализован метод конденсационных зондов. Суть метода заклю-

чалась в использовании двух идентичных зондов с размещенными в них подложками. В одном зонде с помощью постоянных магнитов создавалось поперечное магнитное поле, которое препятствовало проникновению плазмы в область размещения подложки, и рост покрытия был обусловлен в основном потоком нейтральных атомов. В другом зонде магнитное поле отсутствовало, и вклад в рост покрытия вносили как атомы, так и ионы бора. Поскольку используемые инертные рабочие газы не вступали в химические связи с бором и не вносили вклад в формирование покрытий, сравнение приращений веса подложек зондов при формировании покрытий позволяло определить вклады ионизированного и нейтрального компонентов бора в рост покрытия и даже оценить их концентрации в плазме.

Конструкция и фотография конденсационного зонда с магнитным полем приведена на рис. 3. Магнитное поле величиной до 200 мТл создавалось между постоянными магнитами размерами $20 \times 20 \times 5$ мм, выполненными из $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, закрепленными на расстоянии 20 мм на цилиндрическом бронированном магнитопроводе из стали Ст 20. При конструировании магнитопровода особое внимание уделялось минимизации рассеянного магнитного поля за пределами зонда, возмущающего плазму. Уже на 1 см от среза входного отверстия зонда поле снижалось до 1 мТл.

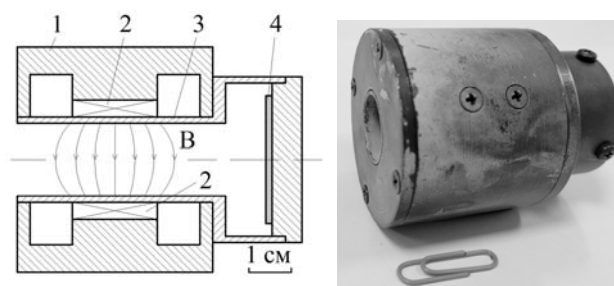


Рис. 3. Принципиальная конструкция и фотография конденсационного зонда с магнитным полем: 1 – магнитопровод; 2 – постоянные магниты; 3 – корпус зонда; 4 – подложка

Температура электронов плазмы T_e , измеренная одиночным ленгмюровским зондом для случая магнетронного разряда, составляла величину уровня $T_e \approx 4 \text{ эВ}$, а для плазмы электронного пучка $T_e \approx 1,5 \text{ эВ}$. Ларморовские радиусы электронов в области магнитного поля для этих случаев были около 30 и 20 мкм, со-

ответственно. Плазма с замагниченными электронами, двигаясь вдоль силовых линий магнитного поля, осаждалась на корпус зонда, выполненного из немагнитного материала. При этом, формирование покрытия на подложку зонда велось только атомами бора. В случае зонда без магнитного поля, покрытие формировалось как из ионов, так и из атомов бора. При магнетронном нанесении покрытий входные отверстия корпусов зондов располагались на расстоянии 7 см от поверхности мишени напротив середины арочного магнитного поля мишени магнетрона. При электронно-лучевом нанесении покрытий зонды были размещены на расстоянии 7 см от фокусного пятна пучка на мишени под углом 30 град к оси пучка (см. рис. 2). Времена нанесения покрытий в случае магнетронного разряда составляли (3–5) часов, а в случае электронного пучка – (5–20) мин. В качестве подложек зондов использовалась полированная фольга размером 30×30 мм, толщиной 30 мкм, выполненная из титана чистотой 99,95 ат. %. Приращение веса подложек зондов за счет формирования покрытия, составляющее от десятков до сотен микрограмм, измерялось аналитическими весами ВЛ-220М. Пространственное распределение скоростей роста покрытий также измерялось взвешиванием подложек с полированными поверхностями, выполненными из титана, нержавеющей стали и кремния марки КЭФ 7,5/0,5, устанавливаемых на различных расстояниях от мишеней.

Результаты экспериментов и их обсуждение

При одинаковом размещении подложек относительно мишеней скорость нанесения покрытия бора в случае электронно-лучевого метода была приблизительно в 50 раз выше, чем магнетронного. Так, например, для подложки, установленной на расстоянии 7 см от мишени, в первом случае она составляла около 300 нм/мин, а во втором – около 7 нм/мин. Это, прежде всего, связано с различием в мощности используемых устройств: 3 кВт для электронного пучка и 40 Вт для магнетронного разряда. Повышение скорости нанесения покрытий бора магнетронным разрядом возможно при дальнейшем увеличении тока раз-

ряда. Но при этом возрастали температура мишени и вероятность её растрескивания при быстром изменении температуры, например, при резком охлаждении мишени при случайном погасании разряда. Выходом из этой ситуации может стать разработка температуростойких мишеней из бора, армированных основанием из немагнитного сплава, с коэффициентом температурного расширения, близкого к бору.

Энергодисперсионный анализ состава покрытия, выполненный при помощи приставки Bruker X'Flash 5010 электронного микроскопа Hitachi S3400N, показал, что они на 98–99 ат. % состоят из бора с незначительной примесью газов и углерода. Таким образом, ионы и атомы инертных рабочих газов не участвуют в формировании покрытия. Исследование пространственного распределения скоростей нанесения покрытий показало, что эти скорости, как в случае магнетронного распыления, так и электронно-лучевого испарения, при прочих равных условиях, зависят в основном от расстояния мишень – подложка и угла расположения подложки к оси системы. Азимутальная неоднородность скоростей нанесения покрытий не превышала $\pm 3\%$. Именно это позволило проводить измерения одновременно двумя конденсационными зондами, с магнитным полем и без, размещенными по азимуту напротив друг друга при одинаковой ориентации относительно центра мишени из бора (см. рис. 2).

Для зонда без магнитного поля измеряемое приращение веса подложки за счет формирования на ней покрытия бора ΔM_{Σ} обусловлено как атомами ΔM_a , так и ионами бора ΔM_i , а в случае зонда с магнитным полем, такое приращение появляется только за счет атомов бора ΔM_a . Коэффициент $\alpha_a = \Delta M_a / \Delta M_{\Sigma}$, показывающий весовой вклад атомов бора в формирование покрытия, был определен на основании измерений и приведен в таблице. Аналогичный вклад ионов бора можно определить как $\alpha_i = (\Delta M_{\Sigma} - \Delta M_a) / \Delta M_{\Sigma}$ или $\alpha_i = (1 - \alpha_a)$. Он тоже представлен в таблице. Из сравнения полученных значений α_a и α_i следует, что в случае магнетронного напыления покрытие бора образуется в основном за счет распыленных с поверхности мишени атомов бора – 94 %, а вклад ионов бора в этот

процесс составляет всего 6 %. В случае электронно-лучевого испарения ситуация обратная: вклад ионов бора в рост покрытия выше – 71 %, чем вклад атомов бора – 29 %.

Таблица

Весовые вклады атомов α_a и ионов бора α_i в формирование покрытия и относительное содержание в плазме атомов β_a и ионов бора β_i

Метод формирования покрытия	α_a	α_i	β_a	β_i
Магнетронный	0,94	0,06	0,96	0,04
Электронно-лучевой	0,29	0,71	0,59	0,41

Из найденных значений α_a и α_i можно оценить относительное содержание в плазме атомов бора $\beta_a = n_a/(n_a + n_i)$ и ионов бора $\beta_i = n_i/(n_a + n_i)$. В случае магнетронного нанесения покрытий распределение распыленных с поверхности мишени атомов бора по их энергиям соответствует распределению Томсона [9] с максимумом на половине энергии связи атомов мишени, т. е. около 5,8 эВ [10]. В свою очередь, это распределение, с точностью около 15 % может быть аппроксимировано распределением Максвелла с $T_a = 2,9$ эВ. В этом случае плотность потока атомов бора на поверхность подложки можно определить как $\Gamma_a = (n_a/4) \times (8kT_a/\pi m_a)^{1/2}$, где m_a – масса атома бора. В случае электронно-лучевого испарения также можно использовать это выражение для определения Γ_a считая, что температура нейтралов бора приблизительно равна температуре области испарения мишени, т. е. $T_a \approx 0,24$ эВ. Скорость ионов бора, приходящих на подложку, находящуюся под отрицательным относительно плазмы потенциалом, можно считать боровской [11] и плотность потока ионов на поверхность подложки определить, как: $\Gamma_i = 0,4n_i \times (2kT_e/m_i)^{1/2}$, где T_e – температура электронов плазмы, измеренная для рассматриваемых случаев, а m_i – масса иона бора.

Поскольку $m_i \approx m_a$, то относительная плотность потока атомов бора на поверхность подложки $\Gamma_a/(\Gamma_a + \Gamma_i)$ будет равна α_a , и, аналогично, для ионов: $\Gamma_i/(\Gamma_a + \Gamma_i) = \alpha_i$. После преобразований можно получить простые выражения, определявшие доли ионов бора в плазме – $\beta_i = A/(1 + A)$ и атомов в ней –

$\beta_a = 1/(1 + A)$, где $A = 0,7(\alpha_i/\alpha_a) \times (T_a/T_e)^{1/2}$. Поскольку значения всех членов этих выражений определены, то можно оценить значения β_i и β_a . Значения β_i и β_a полученные из этих оценок приведены в таблице.

Из сравнения приведенных в таблице результатов следует, что для ионов бора их относительный вклад в формирование покрытия α_i выше, чем их относительная концентрация в плазме β_i . Особенно это явно видно для случая электронно-лучевого нанесения покрытия: доля ионов бора в плазме около 41 %, а её вклад в формирование покрытия бора на поверхности подложки существенно больше – 71 %. Это происходит вследствие более высоких скоростей ионов бора в плазме по сравнению со скоростями атомов бора.

Заключение

Представлены методы нанесения на поверхность покрытий из бора на основе магнетронного распыления мишеней из чистого кристаллического бора и электронно-лучевого испарения таких мишеней. Определены процедуры нагрева мишеней, при которых не происходит их разрушения вследствие температурных напряжений. Предложен метод измерения потоков ионов и атомов бора на поверхность с использованием оригинальных конденсационных зондов с поперечным магнитным полем и без него. С использованием таких зондов измерены вклады атомарного и ионного компонентов плазмы бора в формирование покрытия. Показано, что в случае магнетронного нанесения покрытия вклады ионов и атомов бора в формирование покрытия составили 6 % и 94 %, соответственно, а в случае электронно-лучевого нанесения покрытия эти величины были 71 % и 29 %. На основании полученных значений этих вкладов сделаны оценки относительной концентрации атомарного и ионизованного компонентов бора в плазме. Показано, что вследствие более высоких скоростей ионов бора их удельный вклад в формирование покрытия выше, чем у атомов бора.

Предложенная методика исследования с применением конденсационных зондов в представленном виде применима и для других материалов покрытия при условии, что атомы покрытия не вступают в химические связи с

атомами рабочего газа. При использовании вместо инертных газов химически активных газов (кислорода, азота и т. п.), необходимо каким-то образом учитывать изменение веса покрытия за счет образования в нем химических соединений с газом. Это можно сделать, например, внося в значения вкладов α_a и α_i поправки, определяемые на основании анализа образуемых в покрытии химических соединений.

Работа была выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда № 22-29-00381.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kelly P. J., Arnell R. D. // Vacuum. 2000. Vol. 56. P. 159.
2. Thornton J. A. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1977. Vol. 7. P. 239.
3. Nakamura K. // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131. P. 2691.
4. Greiner E. S., Gutowski J. A. // J. Appl. Phys. 1957. Vol. 28. P. 1364.
5. Vizir A., Nikolaev A., Oks E., Savkin K., Shandrikov M., Yushkov G. // Rev. Sci. Instrum. 2014. Vol. 85. P. 02C302.
6. Zolotukhin D. B., Oks E. M., Tyunkov A. V., Yushkov Y. G. // Rev. Sci. Instrum. 2016. Vol. 87. P. 063302.
7. Золотухин Д. Б., Тюньков А. В., Юшков Ю. Г. // Прикладная физика. 2017. № 6. С. 39.
8. Ivanov A. V., Maksimova N. V., Kamaev A. O., Malakho A. P., Avdeev V. V. // Mater. Lett. 2018. Vol. 228. P. 403.
9. Ono T., Kenmotsu T., Muranoto T. // Reactive Sputter Deposition. 2008. Vol. 109. P. 1.
10. Halpern A. M. // J. Chem. Educ. 2012. Vol. 89. P. 592.
11. Riemann K.-U. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. Vol. 24. P. 493.

PACS: 52.80.Sm

Ratio of ionic and atomic components in process of boron coating by magnetron sputtering and electron-beam evaporation

G. Yu. Yushkov¹, E. M. Oks^{1,2}, A. V. Tyunkov², Yu. G. Yushkov^{1,2}

¹ Institute of High Current Electronics SB RAS
2/3 Academicheskoy Ave., Tomsk, 634055, Russia
E-mail: GYushkov@mail.ru

² Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics
40 Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russia

Received June 28, 2022

A method for experimental estimation of the ratio of ionic and atomic components in the process of coating formation by magnetron sputtering and electron-beam evaporation is proposed. The method is based on a comparative analysis of the weight increment of original condensation probe substrates with and without a transverse magnetic field. It was found that during electron-beam evaporation, the ionic component makes the decisive contribution to the formation of the coating, while during magnetron sputtering, the atomic one. Based on the evaluation of each of these contributions, the ratio of the concentrations of the atomic and ionized components of boron in the plasma of the electron beam and in the plasma of the magnetron discharge was determined.

Keywords: magnetron sputtering, electron beam evaporation, boron films, condensation probe, measurement of plasma parameters.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-4-22-28

REFERENCES

1. P. J. Kelly and R. D. Arnell, *Vacuum* **56**, 159 (2000).
2. J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7**, 239 (1977).
3. K. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2691 (1984).
4. E. S. Greiner and J. A. Gutowski, *J. Appl. Phys.* **28**, 1364 (1957).
5. A. Vizir, A. Nikolaev, E. Oks, K. Savkin, M. Shandrikov, and G. Yushkov, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 02C302 (2014).
6. D. B. Zolotukhin, E. M. Oks, A. V. Tyunkov, and Y. G. Yushkov, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 063302 (2016).
7. D. B. Zolotukhin, A. V. Tyunkov, and Y. G. Yushkov, *Applied Physics*, No 6, 39 (2017) [in Russian].
8. A. V. Ivanov, N. V. Maksimova, A. O. Kamaev, A. P. Malakho, and V. V. Avdeev, *Mater. Lett.* **228**, 403 (2018).
9. T. Ono, T. Kenmotsu, and T. Muranoto, *Reactive Sputter Deposition* **109**, 1 (2008).
10. A. M. Halpern, *J. Chem. Educ.* **89**, 592 (2012).
11. K. U. Riemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 493 (1991).