

*Нарцев В. М., канд. техн. наук,
Агеева М. С., канд. техн. наук, доц.,
Прохоренков Д. С., мл. научн. сотрудник,
Зайцев С. В., мл. научн. сотрудник
Карацупа С. В., канд. техн. наук, доц.,
Ващилин В. С., ст. науч. сотруд.*

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ALN И SiC НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ*

ageevams@yandex.ru

В работе на базе оборудования Центра высоких технологий (ЦВТ) БГТУ им. В.Г. Шухова были проведены первичные исследования влияния условий осаждения из магнетронной плазмы покрытий на их основные характеристики. Установлено, что увеличение доли O_2 ведет к уменьшению скорости осаждения. Шероховатость покрытий закономерно увеличивается при снижении общего давления из-за более интенсивной кристаллизации и удаления подложки от мишени из-за формирования островковой структуры.

Ключевые слова: *микроэлектроника, ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова, тонкие пленки AlN и SiC, сканирующий электронный микроскоп, рентгеновский дифрактометр, магнетронные распылительные установки.*

В настоящее время в Белгородском государственном технологическом университете им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова) проводится множество научных исследований по различным направлениям, среди которых выделяется направление, посвященное развитию тонко пленочной технологии для микроэлектроники и специальных композитов [1]. Важной задачей таких исследований является поиск оптимальных технологических режимов осаждения высококачественных AlN и SiC буферных слоев на сапфире для последующего наращивания нитридных полупроводников.

При этом для проведения подобных исследований современная наука использует огромное количество самых тонких методов изучения, обеспеченных новейшим оборудованием. Такое оборудование является, несомненно, дорогостоящим, и зачастую, недоступным. В настоящее время, данная проблема решается формированием уникальных исследовательских комплексов. В 2013 году и в БГТУ им. В.Г. Шухова был создан Центр Высоких Технологий (ЦВТ), главной чертой которого является наличие оборудования, обеспечивающего проведение многопрофильных, многометодовых и междисциплинарных исследований. Основными направлениями деятельности ЦВТ являются исследования материалов, технологий научно-производственного назначения, определение основных физико-химических характеристик материалов.

Для решения поставленных задач применительно к описанному выше направлению использовали научное оборудование ЦВТ, такое как сканирующий электронный микроскоп,

рентгеновский дифрактометр с геометрией параллельного пучка, магнетронные распылительные установки, спектральный эллипсомер и др.

Известно, что для производства надежной микроэлектроники, которая работает в силовых и высокочастотных цепях или излучает УФ свет, необходимы специальные подложки для последующего выращивания качественных нитридных гетеропереходов. Применение AlN и SiC эпитаксиальных темплатов на сапфире существенно снижает стоимость устройств, если сравнивать их с AlN и SiC - пластинами. В связи с этим, одним из направлений исследований, проводимых в ЦВТ является использование магнетронной распылительной эпитаксии, что позволит получать монокристалльные пленки с необходимой ориентацией, высокой гладкостью и сравнимой с молекулярно-пучковой эпитаксией плотностью дислокаций.

Другая область проводимых исследований - синтез эффективных фото каталитических пленок методом магнетронного осаждения. Магнетронное осаждение позволяет очень точно регулировать химический состав, фазовое состояние, а также создавать многослойные и градиентные покрытия. Поэтому главной целью в этой области является поиск структур и технологии их выращивания для обеспечения эффективного фотокатализа.

Для напыления таких покрытий возможно использовать вакуумную установку QUADRA 500, оснащенную несбалансированной магнетронной распылительной системой квадрупольного магнетронного распыления.

В отличие от дуальной несбалансированной магнетронной распылительной системы магне-

троны квадрупольной системы равномерно нанесены вокруг карусельного устройства. Это обеспечивает в процессе нанесения покрытия существенно более высокую однородность плазмы по всей траектории движения изделий-подложек и практически исключает наличие «теневых» зон с низкой степенью ионизации и малой плотностью потока металлических атомов. Кроме того, за счет определенной магнитной конфигурации и особого режима синхронизации работы магнетронов, квадрупольная система генерирует пульсирующую замагниченную плазму с более высокой, чем в разряде дуговой несбалансированной магнетронной распылительной системы, степенью ионизации. Повышенная степень ионизации способствует осуществлению фазовой наносегрегации при синтезе нанокompозитных покрытий. Все это приводит к получению наноструктурированных покрытий с уникальными свойствами и характеристиками, которые недостижимы при использовании предшествующих методов магнетронного распыления.

Существенным преимуществом квадрупольной системы является также двукратное увеличение числа магнетронов, что удваивает возможное количество фаз в получаемых покрытиях. Это обстоятельство значительно расширяет возможности установки по нанесению новых перспективных нанокompозитных покрытий с уникальными свойствами.

Для предварительной очистки и активации поверхности подложек камера оснащена ионным источником и нагревательным элементом. При равномерном нагреве вращающихся деталей происходит испарение воды и углеводородных соединений и увеличение подвижности поверхностных атомов и молекул. Прогрев вакуумной камеры и образцов осуществляли в течение 7 мин с подачей аргона при помощи двух нагревательных тенов обладающих мощностью 2 кВт, с последующим остыванием в течении 10 мин.

Принцип действия ионного источника заключается в отборе ионов аргона из плазменного разряда, возбуждаемого между анодом и катодом в скрещенных электрическом и магнитном полях. Поток ионов аргона с энергией 1–1,5 кэВ направляется на обрабатываемые изделия и бомбардирует их поверхность, очищая от загрязнений. С поверхности изделия (подложки) удаляются микрозагрязнения, препятствующие образованию прочных связей поверхностных атомов подложки с осаждаемыми атомами покрытия. Причем предварительная обработка поверхности в вакууме значительно улучшает адгезию защитной пленки. С помощью устройств

автоматического газонапуска, имеющего обратную связь с прибором контроля вакуума, в камеру подается рабочий газ – аргон до давления 6·10⁻² Па. Включается вращение предметного стола, ионный источник выводится в режим травления: ускоряющее напряжение 2200 В, ток 110 мА и проводится ионная очистка поверхности подложки в течение 10 мин.

После окончания этого процесса с помощью устройств дозирующего газонапуска устанавливается постоянное натекание реакционных газов – азота (99,999%) с относительным парциальным давлением 0.22 Па. Включаются магнетроны с параметрами работы – 500 В и 6 А. Расстояние от подложек до магнетронов было одинаковое 70 мм, время напыления составило 30 мин, частота вращения предметного стола составляло 20 Гц.

Проведенные исследования показывают, что фотокаталитическая активность является сложной функцией параметров осаждения. Соответственно, для направленного поиска наибольшей фотокаталитической активности были использованы корреляции между свойствами покрытий, которые и влияют на фотокаталитиз. Среди таких свойств коэффициент поглощения, концентрация кристаллических фаз, размер зерен, преимущественная ориентация, отклонение от стехиометрии, скорость образования ОН-радикалов и др.

Таким образом, легкое управление, высокая воспроизводимость и однородность делает магнетронную распылительную эпитаксию выгодной альтернативой молекулярно пучковой эпитаксии. Кроме того, магнетронная эпитаксия имеет гораздо более широкие возможности по уменьшению плотности дислокаций, например: нитризация поверхности сапфира, осаждение промежуточных кристаллических фаз и твердых растворов, чередование при синтезе стадий зарождения и роста и другие.

Исследования тонких пленок методами электронной микроскопии, дифракции электронов и рентгеновских лучей, инфракрасной спектроскопии позволили получить данные о параметрах поверхностной диффузии и реальном структурно-фазовом состоянии покрытия.

Исследования структурно-фазового состояния покрытия проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ARLX'TRA (рис.1).

ARLX'TRA – рентгеновский дифрактометр оснащен параболическим зеркалом, которое позволяет проводить исследование тонких пленок с 0,75°, с применением трубки с Cu-анодом и высокотемпературной приставкой AntonPaar, позволяющие проводить исследования непосредственно при температуре фазовых превра-

щений различных веществ до температуры 1600 °С.

ARL9900 Intellipower Workstation – позволяет проводить рентгенофлуоресцентный анализ элементов от В до U и рентгенофазовый анализ в диапазоне двойных углов 2θ $8\div 80^\circ$, с применением трубки с Co-анодом.

Обработка данных, расчет концентраций фазового и последовательного анализа элементов, осуществляется с помощью программных комплексов: UniQuant 5.56, Siroquant version 3.0, ICDD DDVIEW 2010, ICDD PDF-2 Release 2010, Difwin, Crystallographica Search Match.

На рентгенограммах, полученных в диапазоне угла 2θ , отчетливо видны лишь пики, характерные для кристаллов расположенных стро-

го параллельно исследуемой плоскости образца. Тогда как в диапазонах малых углов θ зафиксированы отражения, характерные для кристаллов, как параллельных, так и наклоненных под определенным углом к исследуемой плоскости образца (рис.1).

При парциальном давлении кислорода менее 0,1 Па в основном формируются рентгеноаморфные покрытия. Установлено, что с ростом общего давления от 0,2 до 0,8 Па увеличивается степень кристалличности покрытий и растет доля анатаза, но при этом более чем в 4 раза снижается скорость напыления, а процесс переходит из кинетического в диффузионный режим осаждения.

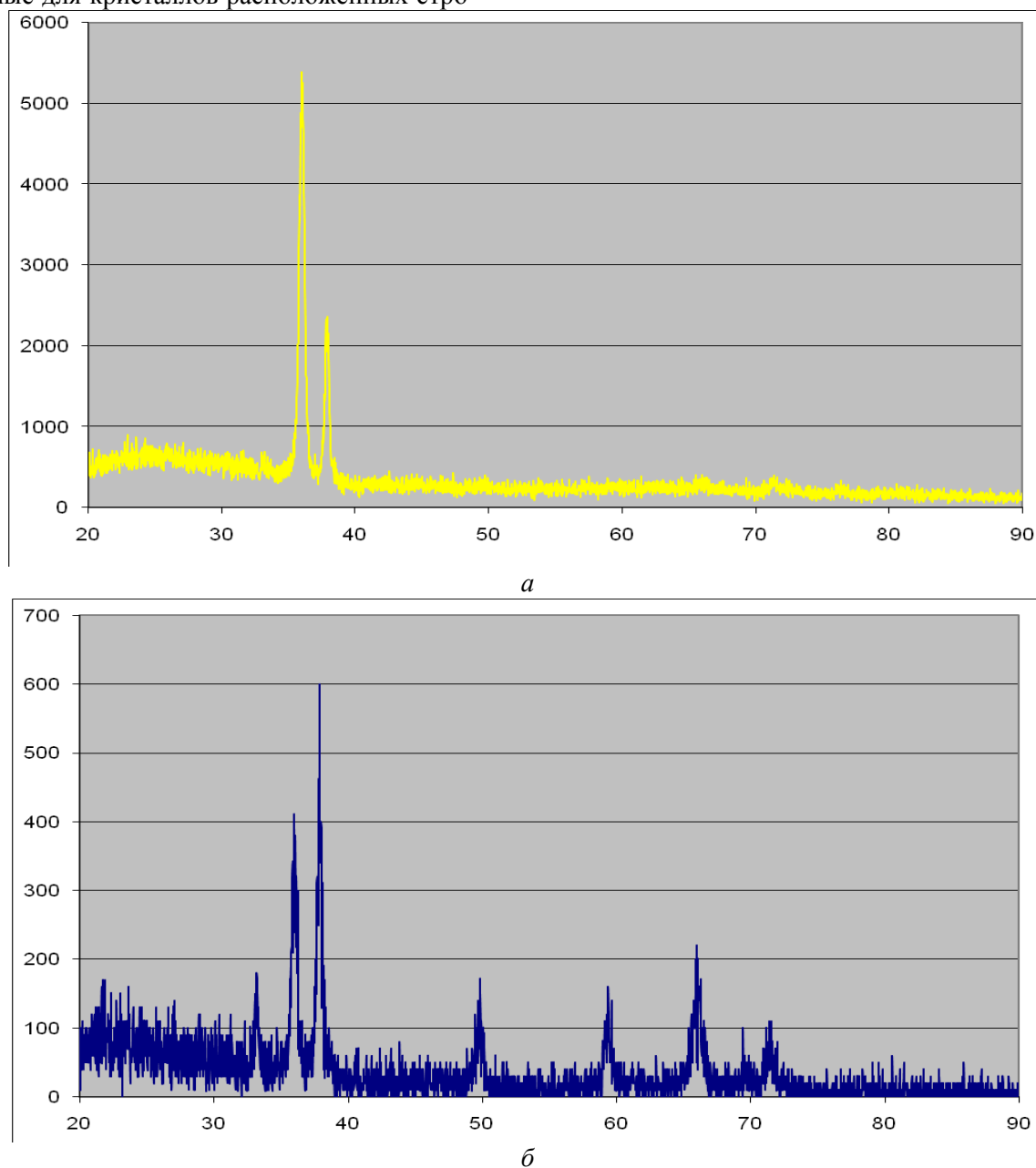


Рис. 1. Рентгенограммы, полученные в диапазоне:
a – двойных углов 2θ ; *б* – малых углов θ

Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ, РЭМ) позволяет получить изображения объёмных электронно-плотных образцов с высоким разрешением путём сканирования образцов тонко сфокусированным пучком электронов с энергией в диапазоне от нескольких сотен эВ до 50 кэВ с помощью системы отклоняющих катушек. Когда электроны сталкиваются с поверхностью и проникают в нее, происходит ряд взаимодействий, которые приводят к эмиссии электронов и фотонов из образца, и при попадании эмитированных электронов в катодно-лучевую трубку в ней форми-

руются СЭМ-изображения.

Возможно получение информации о строении поверхности объекта (топографический контраст, вторичные электроны), о составе объекта (обратно-рассеянные электроны, анализ характеристического рентгеновского излучения) и некоторых других характеристик.

Для получения микрофотографий поверхности, размера зерен, преимущественной ориентации тонких пленок был использован сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения (до 1 нм) Tescan MIRA 3 LMU с возможностью работы при низком вакууме (рис.2).

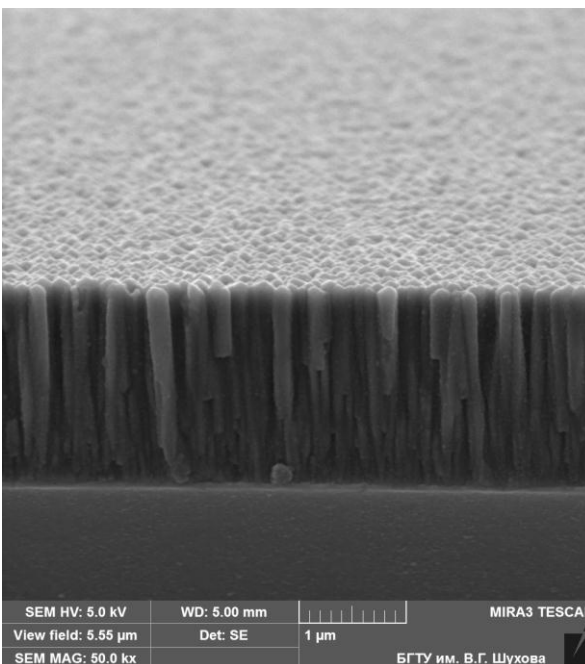
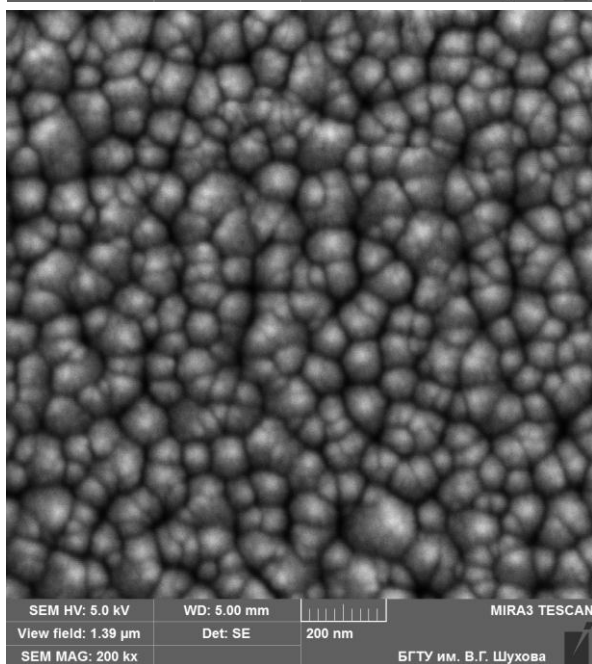
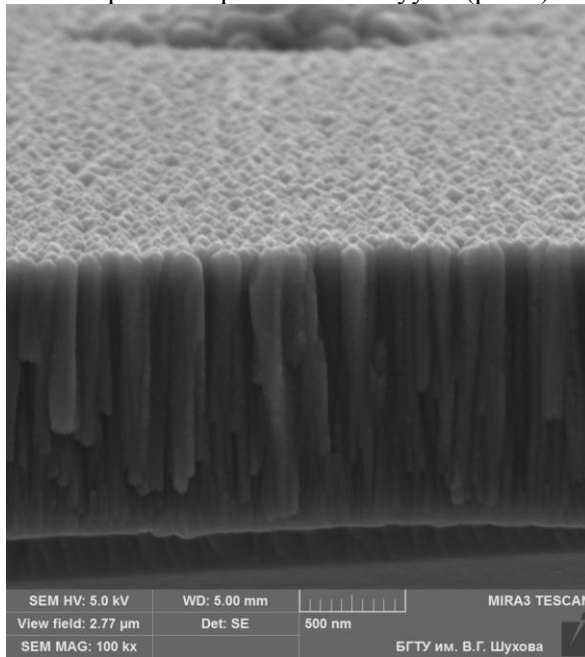
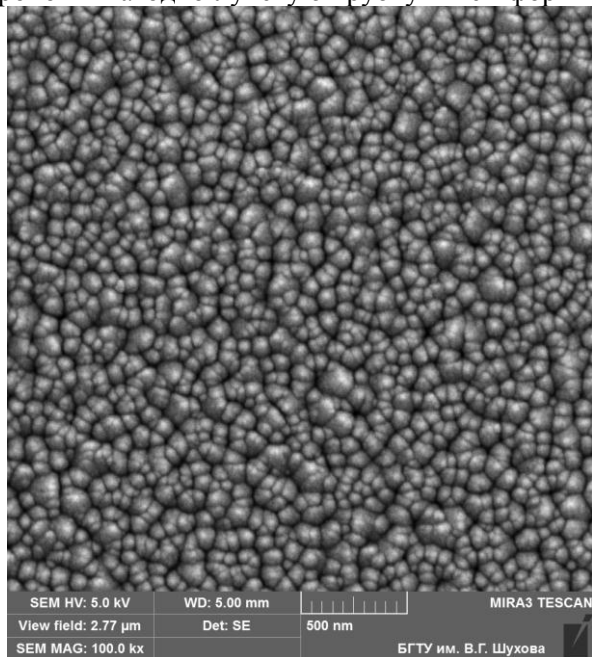


Рис. 2. Микрофотографии покрытий AlN на стекле

Основные технические характеристики микроскопа:

- Возможность энергодисперсионного микроанализа (ЭДА, EDS)

- Ускоряющее напряжение: от 200В до 30кВ с плавной регулировкой

- система подачи напряжения на образец для получения изображений высокого разреше-

ния при низких ускоряющих напряжениях от 50В до 5кВ

- максимальное значение тока зонда – 200 нА

- Увеличение: от 4х до 1 000 000х

Установленные детекторы:

1. SE – детектор вторичных электронов типа Эверхарта-Торнли. Служит для получения изображений топографического контраста.

2. R-BSE – выдвигаемый детектор отраженных электронов сцинтилляторного типа на основе высокочувствительного YAG кристалла с разрешением по атомному номеру 0.1Z. Служит для получения изображений композиционного контраста

3. LVSTD – детектор вторичных электронов типа Эверхарта-Торнли для режима низкого вакуума в камере. Служит для получения изображений топографического контраста в режиме низкого вакуума

4. Система энергодисперсионного микроанализа Advanced Aztec Energy(IE350)/ X-max80 с гарантированным спектральным разрешением на линии Mn K α – 127 эВ.

Таким образом, на базе оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова были проведены первичные исследования влияния условий осаждения из магнетронной плазмы на характеристики покрытий. По зависимостям скорости осаждения от потока кислорода определены условия осаждения покрытий. В общем случае, увеличение доли O₂ ведет к уменьшению скорости осаждения. Однако изменение общего давления или мощности разряда существенно влияет на фазовое состояние. Шероховатость покрытий закономерно увеличивается при снижении общего

давления из-за более интенсивной кристаллизации и удаления подложки от мишени из-за формирования островковой структуры.

Разработан метод моделирования спектра пропускания покрытия на прозрачной подложке с учетом интерференции, который позволил определить тип межзонного перехода (прямой, прямой запрещенный, непрямой и др.), энергию запрещенной зоны, собственное поглощение покрытия, показатель преломления и толщину покрытия, а также оценить пористость и шероховатость. Энергия запрещенной зоны покрытий увеличивается с ростом объемной доли кислорода в плазме и уменьшением толщины. Реализованы инструментальные методы оценки фотокаталитической активности по деградации red/ox-индикаторов и органических веществ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Грант РФФИ №12-03-97562-р_центр_а Изучение закономерностей осаждения тонких фотокаталитических диоксидтитановых покрытий из импульсной магнетронной плазмы. Нашими партнерами по проводимым исследованиям в Европе являются LIMO и EcoL Nationale Supérieure des Mines d'Ales.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Исследование свойств TiO_x-покрытий, формируемых с использованием вакуум-плазменных технологий / Е. И. Евтушенко, В. М. Нарцев, С. В. Зайцев, Н. В. Осипенко, Д. С. Прохоренков // Фундаментальные исследования. 2012. № 11 (часть 5). С. 1195-1200.