

**Кричковська Л.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Дубонос В.Л.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

## ОТРИМАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК МЕТОДОМ ДУАЛЬНОГО РОЗПИЛЮВАННЯ ТА ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

*Алмазоподібні вуглецеві (DLC) плівки і гібридні плівки алмазоподібного вуглецю з органічними полімерами (DLC-p-h) отримували з використанням методу магнетронного дуального розпилення, характеристики плівки вивчали методами комбінаційного світлорозсіювання (RLS) і наноінденіфікації.*

**Ключові слова:** дуальне магнетронне розпилювання, алмазоподібні плівки, комбінаційне розсіювання, наноінденіфікація.

У даний час на виробничих підприємствах мікроелектронної промисловості є потреба в нанесенні тонких металевих і діелектричних плівок на різні поверхні. Тонкі плівки широко застосовуються як ущільнюючі, світловідбиваючі, провідні і діелектричні покриття. Найчастіше дані види робіт ведуться для отримання та дослідження нових перспективних матеріалів для мікроелектронної промисловості, для пристроїв наноелектроніки та в машинобудуванні.

В останні роки завдяки інтенсивним експериментальним і теоретичним дослідженням у технології тонких плівок досягнуто значного прогресу. Залежно від задачі, що вирішується, у розпорядженні дослідників є різні методи отримання зразків, що гарантують відтворювальні та стабільні характеристики кінцевої продукції [1–2]. В основному покриття малих товщ використовуються для вивчення електричних властивостей нових матеріалів під час формування контактів; під час нанесення резистивних і провідних покриттів у промисловості та у виробництві елементів інтегральних мікросхем у мікроелектроніці [3–4]. Для отримання тонкошарових плівок використовують різні методи (табл. 1).

Перспективними покриттями, що використовуються для упрочнення ріжучого інструменту з високими швидкостями без охолодження, також можуть бути алмазні плівки. Вони зокрема цікаві, крім механічних властивостей, ще й структурними та електричними характеристиками на різних покриттях.

Процес отримання плівкових покриттів супроводжується низкою специфічних явищ. Зростання плівки відбувається у два етапи: утворення зародка на поверхні підкладки і зростання зародка. Під час взаємодії двох атомів один за одним між ними може виникнути хімічний зв'язок. У результаті, атоми довше залишаються на поверхні і встигають приєднати наступний атом тощо. Так утворюються скупчення адсорбованих атомів, більш тривалий час пов'язаних із підкладкою, що мають тенденцію до подальшого зростання, яке відбувається завдяки приєднанню атомів, що мігрують поверхнею. Отже, на поверхні формується мережа об'єднаних кластерів, потім вони об'єднуються й утворюється суцільна плівка. Водночас залежно від швидкості осадження, природи підкладки та типу матеріалу, що осаджується, можливі три типи росту плівки:

- острівцеве зростання;
- пошарове зростання;
- пошарово-острівцеве, або змішане зростання.

Тип зростання визначається взаємодією атомів плівки з атомами підкладки і один з одним. Острівцеве зростання відбувається коли атоми, що осаджуються на плівці, сильніше взаємодіють один з одним, ніж з атомами підкладки. Пошарове зростання відбувається за утворення великих за площею двовимірних зародків на поверхні підкладки внаслідок того, що атоми напилюваного матеріалу сильніше зв'язуються з атомами підкладки. Пошарово-острівцеве зростання має

## Методи нанесення тонкошарових покриттів

Найменування методу	Умови реалізації методу	Основні види покриттів	Переваги методу	Недоліки методу
Термовакuumне (резистивне) випарування	Робоче середовище: вакуум 10–2...10–3 Па. Випарування металів резистивним нагрівом	Металеві покриття: Al, Ag, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Co, Si	Висока швидкість осадження. Можливість отримання товстих покриттів	Недостатньо щільна структура покриття. Невисокі механічні властивості
Електронно-промене-ве випарування	Робоче середовище: вакуум 10–4...10–3 Па, реактивні гази N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> . Випарування металів сфокусованим електронним пучком із додатковою	Металеві покриття: Al, Ag, Cu, Ti, Cr, Ni, Co, Si Керамічні покриття: TiN, ZrN, TiC, ZrC, TiCN, ZrCN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Висока швидкість осадження. Вірогідність отримання товстих покриттів (до 200 мкм). Висока чистота покриттів (мінімум домішок)	Важко забезпечити рівномірність товщини та стехіометрії на виробках складних конфігурацій. Низький ступінь завантаження виробами обсягу робочої камери
Лазерне випарування (абляція)	Робоче середовище: вакуум 10–5...10–3 Па. Випарування матеріалів різного складу лазерним імпульсом тривалістю від мкс до фс	Покриття для мікроелектроніки: Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , GaAs. Алмазоподібні покриття (DLC) із високими характеристиками	Отримання покриттів складних поєднань. Висока чистота покриттів (мінімум домішок)	Складність реалізації
Вакуумно-дугове випарування	Робоче середовище: вакуум 10–3...10–2 Па. Реактивні гази N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> ; P = 0,01...1 Па, T = 300...600°C. Випарування металів у катодній плямі дугового розряду. Осадження покриттів із високим ступенем іонної дії	Металеві покриття: Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, Ni, Co, Si, MCrAlY (M = Ni, Co). Керамічні покриття: TiN, ZrN, CrN, TiC, TiCN, ZrCN, TiAlN, AlCrN, TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> . Нанокompозити: TiAlN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , AlCrN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . Покриття DLC	Висока швидкість осадження. Відносна простота технічної реалізації. Ефективне іонне очищення виробів перед нанесенням покриттів. Високі властивості керамічних покриттів	Наявність у структурі покриття мікрокрапельної металевої фази. Відносно високі температури осадження покриттів
Магнетронне розпилення	Робоче середовище: чисті гази Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> ; P = 0,05 – 1 Па, T = 60...6000°C. Іонне розпилення металів у магнетронному розряді	Повний спектр металевих покриттів: Al, Ag, Au, Cu, Zn, Sn, Cd, Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, Ni, Co, Si, MCrAlY (M = Ni, Co) тощо. Керамічні покриття: TiN, ZrN, CrN, TiC, TiCN, ZrON, TiAlN, AlCrN, TiBN, CrAlTiYN, TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> . Нанокompозити: 3D: TiAlN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TiN/BN, AlCrN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , ZrN/Cu, ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2D: TiN/NbN, TiN/CrN, TiN/AlN, CrN/AlN, TiN/CN. Покриття DLC	Щільна мікро(нано-) кристалічна структура металевих і керамічних покриттів за цілковитої відсутності крапельної фази. Можливість нанесення покриттів на термочутливі матеріали за низьких температур. Найбільш широкий спектр покриттів різного призначення; висока швидкість осадження; високі властивості металевих і керамічних покриттів	Відносна складність технічної реалізації методу за отримання реактивних (керамічних) покриттів. Відносно висока ціна обладнання

місце, коли острівці починають рости після того, як сформується плівка товщиною в кілька атомних моношарів.

#### Методи

Плівки отримували з використанням дуального магнетронного розпилювання. Робота магнетронного розпилювального пристрою заснована на властивостях катодної області аномального газового розряду, що тліє, в якій катод (мішень) розпорозується під дією іонного бомбардування.

Граничне розташування дуальних магнетронів – один проти одного [1–4] дозволяє осаджувати покриття на обидва боки об'ємної деталі, розташованої між магнетронами [3]. Крім того, завдяки відсутності одностороннього анода мішені уздовж магнетронів зношуються рівномірно.

Наявне в області катода магнітне поле, перпендикулярне електричному, дозволяє знизити робочий тиск плазموутворюючого газу без зменшення інтенсивності іонного бомбардування і поліпшити умови транспортування розпилюючої речовини до підкладки. Це відбувається завдяки зменшенню розсіювання, викликаного зіткненнями з молекулами газу. Між катодом і підкладкою виникає зона низькотемпературної плазми. Розпорозені частки осідають у вигляді тонкого шару, а також частково розсіюються і осідають на стінках робочої камери.

Методами комбінаційного розсіювання світла (далі – КРС) та наноіндентування вивчалися алмазоподібні вуглецеві плівки (DLC) і гібридні плівки алмазоподібного вуглецю з органічним полімером

(DLC-p-h). За даними ВРХ, алмазоподібні вуглецеві плівки являють собою тетраедричний аморфний вуглець (ta-C), а гібридне покриття можна віднести до гідрованого тетраедраїчного аморфного вуглецю (ta-C: H). Відповідно до даних, отриманих під час збудження світлом із довжиною хвилі 250 нм (УФ-ВРХ), частка sp<sup>3</sup>-зв'язків в алмазоподібних вуглецевих плівках становить від 40 до 50% залежно від зразка. У гібридній плівці частка sp<sup>3</sup>-зв'язків становить 20%. Отримані дані добре узгоджуються з виміряною твердістю і модулем Юнга.

#### Опис експерименту

Зразки плівок алмазоподібного вуглецю з органічним полімером (DLC-p-h) і алмазоподібні вуглецеві плівки (DLC), що не містять водню, були отримані методом осадження з використанням вакуумно-дугової плазми. Шорсткість поверхні і товщина покриттів контролювалися за допомогою профілометра. Гідрофобність покриттів визначалася за допомогою вимірювання кутів контакту і ковзання. Спектри КРС порушувалися двома довжинами хвиль: 514 та 257 нм.

Для отримання спектрів КРС використовувався спектрометр із набором коригувальних лінз і фільтрів, що відрізнялися. Водночас використовувався мікроскоп, що дозволило отримувати збудливий лазерний пучок мікронного масштабу і забезпечувало великий кут збору розсіяного світла. Спектральне розширення становило майже 3 см – 1.

Механічні властивості, поверхневу топографію і шорсткість досліджували за допомогою скануючого нанотвердомера «НаноСкан» [5]. Голов-

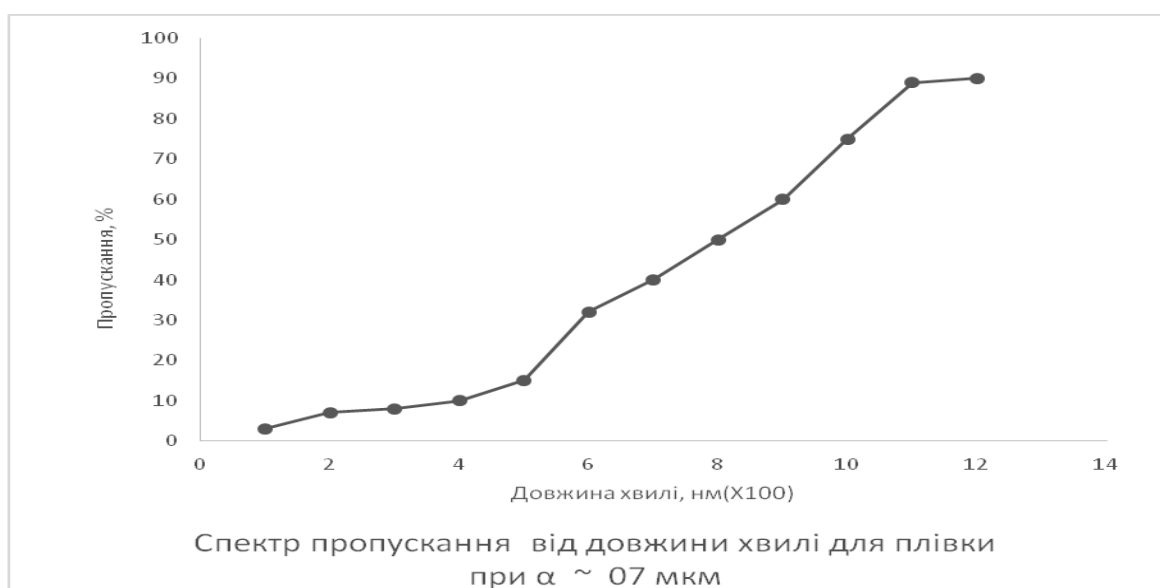


Рис. 1

ною особливістю «НаноСкана» є використання п'єзокерамічного датчика-кантилевера з високою вигібною жорсткістю (приблизно 20 кН/м). Особливості будови приладу дають можливість отримувати зображення топографії поверхні високої якості, яку можна порівняти з якістю атомносилового мікроскопа, і водночас дозволяють виробляти ідентифікування досліджуваної поверхні. Твердість і модуль пружності були виміряні методом динамічного наноіндентування. Крім того, було застосовано тест на дряпання для визначення твердості й умов відшарування покриття [6–7]. Тест на дряпання, після якого було отримано зображення поверхні, використовувався також для визначення товщини покриттів.

### Результати та обговорення

#### 3.1. Твердість.

У таблиці наведено механічні властивості зразків, отримані методом наноіндентування, а також результати тесту на дряпання, що використовувався для визначення товщини покриттів. Цей метод показав добру адгезію для найтонших зразків DLC-1 і DLC-PDMS, тоді як більш товсті зразки легше відшарувалися з більшої площі навколо подряпини.

#### 3.2. КРС Дослідження.

Спектри КРС плівок за збудження лазером із довжиною хвилі 257 і 514 нм представлені на рис. 1.

У разі збудження 514 нм у спектрах переважає G-лінія. Її положення залежить від складу матеріалу. Так, для зразка PDMS G-лінію спостерігали в області 1512 см<sup>-1</sup>, а для інших зразків – в області 1550 см<sup>-1</sup>. У спектрі зразка PDMS так само наявна лінія в області 1350 см<sup>-1</sup> (D-лінія). Обидві лінії, D і G, пов'язані з наявністю графітового зв'язку і їхнє становище та напівширина можуть використовуватися для визначення параметрів осадження плівок, їхніх властивостей і структури також.

Варто зазначити, що використання збудження 514 нм під час дослідження плівок мало сильне обмеження через те, що навіть невеликий вміст sp<sup>2</sup>-пов'язаних атомів вуглецю давав переважний внесок у спектри, перебиваючи складник, пов'язаний із sp<sup>3</sup>-гібридизованими атомами вуглецю. Це явище пов'язано з тим, що у видимому діапазоні перетин захоплення sp<sup>2</sup>-пов'язаних атомів вуглецю значно вище. УФ-ВРХ спектр зразка PDMS (рис. 1) складається з лінії G в області 1584 см<sup>-1</sup>. Цей спектр подібний спектру гідрованого, тетраедричного, аморфного вуглецю (ta-C: H).

Спектри УФ-ВРХ складаються із T-лінії в області 1100 см<sup>-1</sup>, що пояснюється наявністю атомів вуглецю зі sp<sup>3</sup>-зв'язками, і G-лінії в області

1630 (DLC-1), 1662 (DLC-2) і 1 654 см<sup>-1</sup> (DLC-3), положення якої визначається концентрацією sp<sup>3</sup>-гібридизованих атомів вуглецю. Зіставлення інтенсивностей T і G ліній часто використовується для обчислення цієї концентрації, хоча краще використовувати дисперсію G-лінії за порушення лазером у видимому і УФ-діапазонах спектра [4; 5].

Відповідно до отриманих даних, у зразку DLC-1 міститься приблизно 30% sp<sup>3</sup>-гібридизованих атомів вуглецю, у зразку DLC-2 – приблизно 40% sp<sup>3</sup>, у зразку DLC-3 – приблизно 37% sp<sup>3</sup>, а зразок PDMS містить майже 20% sp<sup>3</sup>. Ці концентрації добре узгоджуються з результатами наноіндентування.

У таблиці 1 для алмазоподібної плівки на Та наведені індекси кристалографічних площин Міллера (hkl), розраховані за відомою квадратичною формою для кубічної сингонії [8] для всіх спостережуваних рентгенівських рефлексів. Значення постійної кристалічної решітки a = 7,13 Å. Розрахунок розмірів кристалітів плівки D проведено за формулою Селякова [7].

Таблиця 2

#### Індиціювання рентгенограми алмазоподібної плівки

2θ	d (Å)	$\frac{1}{a^2}(\frac{1}{h^2})$	$\frac{1}{a^2}\rho(\frac{1}{h^2})$	hkl	ε, %
21,3	4,10	0,060	0,061	111	0,1
48,2	1,85	0,280	0,275	321	2,0
54,1	1,70	0,348	0,354	330	1,7
107,1	0,95	1,086	1,106	638	1,4
136,8	0,86	1,469	1,441	6591	1,5

d – міжплощинні відстані, розраховані за формулою Бреґга  $2d \sin \Theta = n\lambda$ , де n – порядок відображення (n = 1);  $\frac{1}{a^2}$  – досліджувані значення;  $\frac{1}{a^2}\rho$  – значення, розраховані за квадратичною формулою для індексів Міллера; ε – погрішність розрахунку у %.

Данні розрахунків наведено в табл. 3, з якої видно, що розмір кристалітів D алмазоподібної плівки становить ~ 500 Å.

Таблиця 3

#### Визначення розмірів кристалітів у плівці

2θ	W	D(Å)
21,75	0,95	100,2
47,27	0,20	535,0
53,92	0,21	470,1
105,2	0,25	605,3
136,8	0,45	593,8

Де W – напівширина дифракційного піка в градусах.

Отже, структура нанорозмірних алмазоподібних плівок залежить від підложки, на яку вони наносяться, та товщини шару. Більш однорідні нанокристаліти формуються на підложці за товщині шару  $> 3$  мкм.

**Висновки.** За даними КРС, алмазоподібні вуглецеві плівки являють собою тетраедричний аморфний вуглець (ta-C), а гібридне покриття можна віднести до гідрованого тетраедраічного

аморфного вуглецю (ta-C: H). Спостерігається в УФ-ВРХ зрушення G-піка, пов'язаного з різним вмістом sp<sup>3</sup>-гібридизованих атомів вуглецю. Відповідно до отриманих даних, частка sp<sup>3</sup>-зв'язків в алмазоподібних вуглецевих плівках становила від 40 до 50%, залежно від зразка. У гібридній плівці частка sp<sup>3</sup>-зв'язків становила  $\cong 20\%$ . Ці дані добре узгоджуються з результатами вимірювань методом наноіндентування.

#### Список літератури:

1. Sproul W. et al. High rate reactive sputtering in an opposed cathode closed-field unbalanced magnetron sputtering system. *Surface and Coatings Technology*. 1990. V. 43/44. P. 270–278.
2. Barshilia H., Yogesh K., Rajam K. Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering. *Vacuum*. 2009. V. 83. P. 427–434.
3. Ronde S. et al. Effects of an unbalanced magnetron in a unique dual-cathode, high rate reactive sputtering system. *Thin Solid Films*. 1990. V. 193/194. P. 117–126.
4. O'Brien J., Kelly P. Characterization studies of the pulsed dual cathode magnetron sputtering process for oxide films. *Surface and Coatings Technology*. 2001. V. 142–144. P. 621–627.
5. Useinov A., Gogolinskiy K., Reshetov V. *International Journal of Materials Research*. 2009. № 7.
6. Ferrari A., Robertson J. *Phil. Trans. R. Soc. London*. 2004. A, 362: 2477.
7. Броздниченко А., Гончаков С., Рязанцев С., Сенкевич С. Влияние структуры напыляемых слоев TiN и AlN на свойства нанокompозитных NiAlN покрытий. *Известия РГПУ им. А.И. Герцена*. 2006. № 6 (15). С. 64–65.
8. Броздниченко А., Долгинцев Д., Сенкевич С. О возможности определения толщины исследуемых пленок по рентгеновскому микроанализу на растровом электронном микроскопе: XVI российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черногловка: ИПТМ РАН, 2009. С. 64–65.
9. Выровец И., Грицына В., Опаев О., Решетняк Е., Стрельницкий В. Нанокристаллические алмазные CVD-пленки: структура, свойства и перспективы применения. *ФИП*. 2010. № 1. Т. 8. С. 4–13.
10. Davies Ed. *The Properties of Diamond and Diamond Films*. London: Inst. of Electronical Engineer, 1994. P. 437.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ДУАЛЬНОГО РАСПЫЛЕНИЯ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

*Алмазоподобные углеродные (DLC) пленки и гибридные пленки алмазоподобного углерода с органическими полимерами (DLC-p-h) получали с использованием метода магнетронного дуального распыления, характеристики пленки изучали методами комбинационного светорассеивания (RLS) и наноиндентификации.*

**Ключевые слова:** дуальное магнетронное распыление, алмазоподобные пленки, комбинационное рассеяние, наноиндентификация.

#### THE PRODUCTION OF THIN FILMS BY THE DUAL-SPUTTERING METHOD AND THEIR INVESTIGATION

*Almazopodobnyi Vuglecev (DLC) plivki i gybridnyi plivki diamond-studded volgecnyye with organichnimi halfimerami (DLC-p-h) otrimul z vichoristannyam method of magnetron dual rozpilyeniya, the characteristics of the blend were made using the methods of combinational radiation (NLS) and nanoindentification.*

**Key words:** dual magnetron sputtering, diamond-like films, combination scattering, nano-identification.