

## Особенности нанесения борсодержащих покрытий в среде реактивных газов магнетронным методом

Г.Ю. Юшков\*, В.Д. Гридилов, А.Г. Николаев

*Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Томск, Россия*

*\*GYushkov@opee.hcei.tsc.ru*

**Аннотация.** Покрытия на основе бора - нитриды, оксиды и карбиды бора, обладают рядом полезных свойств и их синтез представляется интересной задачей. Для получения таких покрытий был использован метод магнетронного распыления с мишенью из бора, нагреваемой в разряде до состояния электропроводности. В качестве рабочих газов использовались реактивные газы – кислород, азот и ацетилен, а также инертный аргон. Приведены характеристики магнетронного распылителя, скорости нанесения покрытий и их параметры.

**Ключевые слова:** магнетронное распыление, покрытия бора, нитрид бора, оксид бора, карбид бора.

### 1. Введение

Бинарные соединения бора с активными газами, такие как нитрид бора, оксид бора или карбид бора, обладают рядом полезных свойств и покрытия на поверхности на их основе могут использоваться для решения широкого круга практических задач. Так, покрытия из нитрида бора применяются в качестве изоляционных диэлектрических слоев на поверхности в микроэлектронике и электротехнике и в качестве защитных слоев, обладающих высокими твердостью и химической стойкостью, в машиностроении и приборостроении [1]. Покрытия из оксида бора могут использоваться в элементах нелинейной оптики [2]. Покрытия из нитрида бора применяются для уменьшения трения и износа, способны сохранять эти свойства при высоких температурах [3]. Таким образом, тематика настоящей статьи имеет несомненную значимость и актуальность для задач науки и практики.

Поскольку чистый бор в нормальном состоянии представляет собой материал с высоким удельным электрическим сопротивлением около  $10 \text{ МОм} \times \text{см}$  [4], использование стандартных магнетронов для нанесения покрытий на основе бора затруднено. Для нанесения покрытий на основе бора был разработан магнетрон с мишенью из чистого бора, нагреваемой в самом разряде [5]. Поскольку бор является полупроводником, то при нагревании сопротивление мишени снижается, что позволяет реализовать функционирование магнетронного разряда и нанесение на поверхность покрытия бора. При создании покрытий из соединений бора с химически активными газами привлекательно использование режима функционирования магнетрона в атмосфере этих газов. В настоящей работе представлены новые эксперименты по функционированию магнетрона с мишенью из бора в атмосфере кислорода, азота и ацетилена, получены тестовые покрытия на основе бора и исследованы их свойства.

### 2. Методика и техника эксперимента

В эксперименте использовался планарный магнетрон с мишенью из чистого (99.7 ат.%) кристаллического бора. Термическая изоляция нагреваемой в разряде мишени диаметром 51 мм и толщиной 4 мм от охлаждаемой водой магнитной системы осуществлялась кольцевыми прокладками толщиной 1.3 мм из граффлекса, которые обеспечивали электрический контакт мишени с магнитной системой, находящейся под потенциалом катода. Они сохраняли эластичность при повышенной температуре, что позволило обеспечить надежную работу магнетрона в многократных циклах нагрева и охлаждения мишени. Образование покрытия бора на аноде магнетрона при его функционировании приводило к погасанию разряда за счет известного эффекта "исчезающего" анода. Поэтому стандартный

анод магнетрона был заменен на анод с щелевой системой из плоских колец толщиной 2 мм. На поверхности колец в щелях с размером 2.4 мм 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 газораспределительной полости, обеспечивающей равномерный напуск рабочего газа в область мишени. Это позволяло снизить предельное рабочее давление разряда приблизительно на треть и напряжение его горения на величину около 60 В. Конструкция, принцип работы и характеристики магнетрона с мишенью из бора, распыляемой в среде инертных газов, детально представлены в работах [5, 6].

Для электрического питания магнетронного разряда использовался стабилизированный источник АРЕL-М-1.5НРР-2000 с напряжением холостого хода 2 кВ. Источник имел быстродействующую (3 мкс) защиту от перехода разряда в дуговой режим. Источник мог функционировать в непрерывном или импульсном режимах с длительностью импульса до 500 мкс при частоте их повторения до 15 кГц. При нагреве мишени из бора возможно ее растрескивание из-за термоупругих напряжений. Поэтому в настоящих экспериментах средняя мощность разряда ограничивалась величиной 200 Вт, а при зажигании разряда использовалась специальная процедура нагрева мишени. Вначале зажигался слаботочный магнетронный разряд с токами уровня 10 мА и напряжением горения около 2 кВ. В течение нескольких десятков секунд этот разряд нагревал термоизолированную мишень и её сопротивление уменьшалось. По мере уменьшения сопротивления мишени напряжение магнетрона снижалось, а ток разряда увеличивался с контролируемой скоростью  $\leq 35$  мА/мин. Когда ток достигал необходимого значения, а напряжение горения разряда при нагреве мишени достигало установившегося значения проводилось нанесение покрытия бора на подложку. Давление рабочих газов в камере контролировалось регулятором расхода газа РРГ-10 на уровне (0.5–2) мТорр. Расход газов при этом составлял от 5 до 20 ( $\text{атм} \times \text{см}^3$ )/мин.

При зажигании разряда после экспонирования магнетрона в атмосфере на поверхности мишени наблюдалось интенсивное дугообразование. Для предотвращения этого осуществлялась очистка мишени в частотно-импульсном режиме функционирования (50 мкс, 20 кГц) и при постепенном повышении амплитуды импульса тока разряда до уровня 100 мА. При функционировании разряда с такими параметрами в течение нескольких минут вероятность перехода разряда в дуговой режим в непрерывном режиме работы резко снижалась. Но даже после этих мер при напуске реактивных газов вероятность дугообразования была выше, чем при использовании инертного аргона (рис. 1а). Вероятность зависела от мощности разряда, вида и давления напускаемого газа и уменьшения её даже при длительной работе магнетрона не происходило (рис. 1а). По-видимому, это было связано с появлением на поверхности мишени слоев соединений бора с реактивными газами, которые находятся в динамическом равновесии их образования и ионного распыления. При функционировании магнетрона в частотно-импульсном режиме вероятность дугообразования была значительно ниже (рис. 1б), а при длительности импульса разряда  $\leq 50$  мкс вообще прекращалось при напуске всех используемых газов. Такой режим может быть рекомендован для нанесения бездефектных покрытий на основе бора, поскольку при переходе разряда в дугу возможно загрязнение поверхности покрытия микрокапельной фракцией. Отметим также, что снижение дугообразования в непрерывном режиме функционирования магнетрона может быть осуществлено и за счет напуска в область мишени буферного инертного газа, при напуске реактивного газа в область подложки, на которой происходит синтез покрытий.

Температура поверхности мишени из бора была измерена быстродействующим инфракрасным пирометром KLEIBER KMGA 740-LO с диапазоном измерения от 350 °С до 3500 °С. Было показано, что излучение плазмы разряда практически не влияет на точность

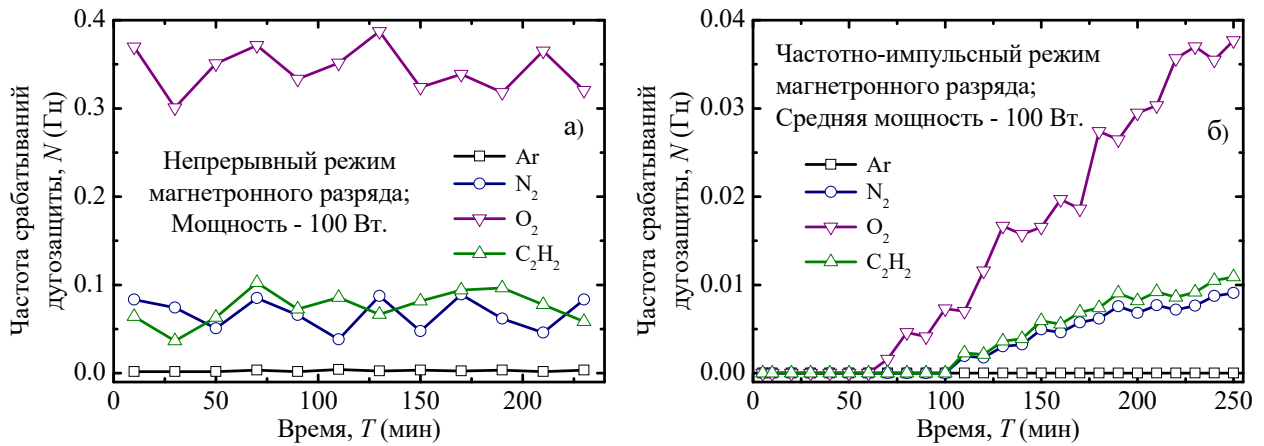


Рис. 1. Зависимости частоты дугообразования магнетрона с мишенью из бора при напуске реактивных газов и аргона от времени функционирования в непрерывном режиме (а) и от длительности импульсов в частотно-импульсном режиме (б). Средняя мощность магнетронного разряда – 100 Вт, давление – 1 мТорр.

измерения температуры мишени, поскольку спектральный диапазон пирометра имеет область длин волн (2.0–2.2) мкм, а излучение плазмы –  $\leq 1$  мкм. Зависимости изменения температуры мишени, по мере её нагрева представлены на рис. 2а. При измерении зависимостей рис. 2а скорость роста тока разряда не ограничивалась принудительно. Из представленных зависимостей следует, что температура мишени устанавливается приблизительно через 2–3 минуты после зажигания разряда в сильноточной форме. При мощности разряда 70 Вт для исследуемых реактивных газов установившаяся температура мишени лежит в пределах от 460 °С до 560 °С, а при 100 Вт – от 600 °С до 700 °С. Пример изменения температуры поверхности мишени из бора в частотно-импульсном режиме горения разряда представлен на осциллограмме рис. 2б. Во время импульса тока разряда с амплитудой 23 А и длительностью 500 мкс температура поверхности мишени повышается с 510 °С до 650 °С, а затем, за время между импульсами длительностью 5 мс мишень остывает до исходных 510 °С.

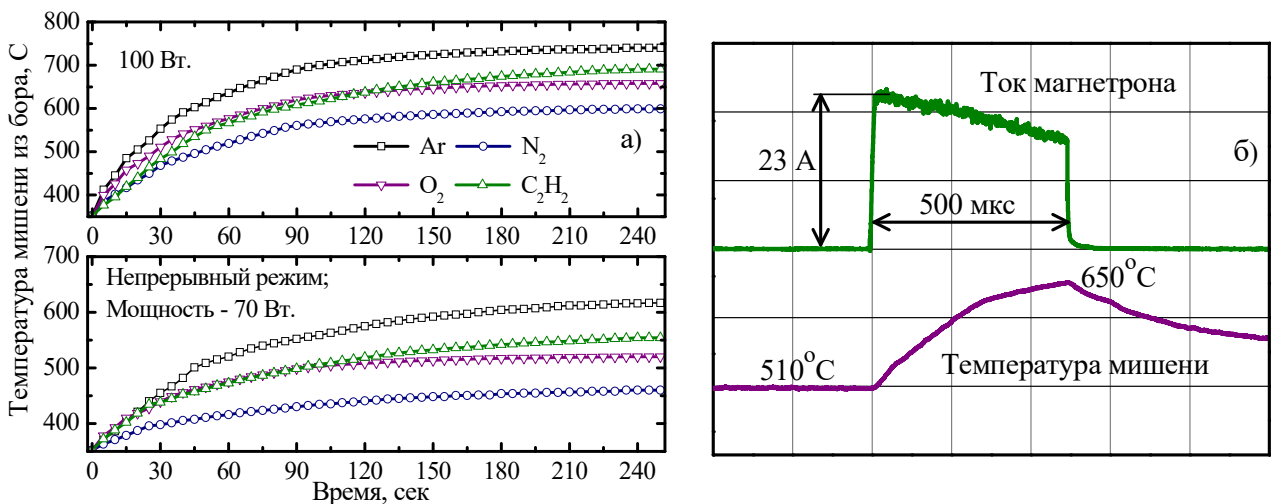


Рис. 2. Изменение температуры мишени из бора при зажигании магнетронного разряда мощностью 70 Вт (внизу) и 100 Вт (вверху) в среде реактивных газов и аргона от времени его функционирования (а) и осциллограммы импульса тока разряда и температуры поверхности мишени при горении разряда со средней мощностью 70 Вт в частотно-импульсном режиме в среде азота (б). Давление газов – 1.4 мТорр.

Установившаяся температура мишени из бора при непрерывном режиме горения магнетронного разряда практически линейно зависела от мощности разряда, но при одинаковой мощности была выше для атомарного аргона, чем для реактивных молекулярных газов (рис. 3а). Поскольку при достаточно низких давлениях газов отвод тепла от мишени за счет теплопроводности газа незначителен, то различие температуры мишени может быть связано с различным соотношением мощности разряда, расходуемой на нагрев мишени и мощности, вкладываемой в ионизацию, диссоциацию и возбуждение молекул газов, а также в нагрев электронов плазмы. Кроме этого, мощность разряда расходуется на ускорение ионов в катодном слое на поверхность мишени и ускорение электронов вторичной ионно-электронной эмиссии с её поверхности, но только ионная составляющая тока разряда на мишень приводит к её нагреву. Соотношение между ионной и электронной составляющими определяется коэффициентом вторичной ионно-электронной эмиссии, который, в свою очередь, зависит от состояния поверхности мишени и наличия на ней слоев адсорбированного газа или его соединений. Выше отмечено, что анализ вероятности пробоев косвенно указывает на образование таких слоев на поверхности мишени в случае реактивных газов. По-видимому, в случае инертного аргона слои газов и соединений на поверхности отсутствуют, и большая доля мощности разряда расходуется на ускорение ионной составляющей на мишень, приводя к её большему нагреву. О реализации этого свидетельствуют более высокие значения напряжения горения разряда в случае аргона по сравнению с напряжениями горения в атмосфере реактивных газов, как это следует из вольтамперных характеристик магнетронного разряда, представленных на рис. 3б.

Механические свойства пленок бора измерялись методом Оливера-Фарра на установке NanoTest 600 с усреднением по 10 измерениям. При проведении измерений глубина проникновения индентора в покрытие не превышала 10 % от его толщины, что соответствовало нагрузке на индентор Берковича около 2 мН. В качестве подложек использовались пластины размером 10×10 мм, толщиной 0.44 мм из монокристаллического кремния с кристаллической ориентацией поверхности <100>, имеющие исходную микротвердость около 10 ГПа.

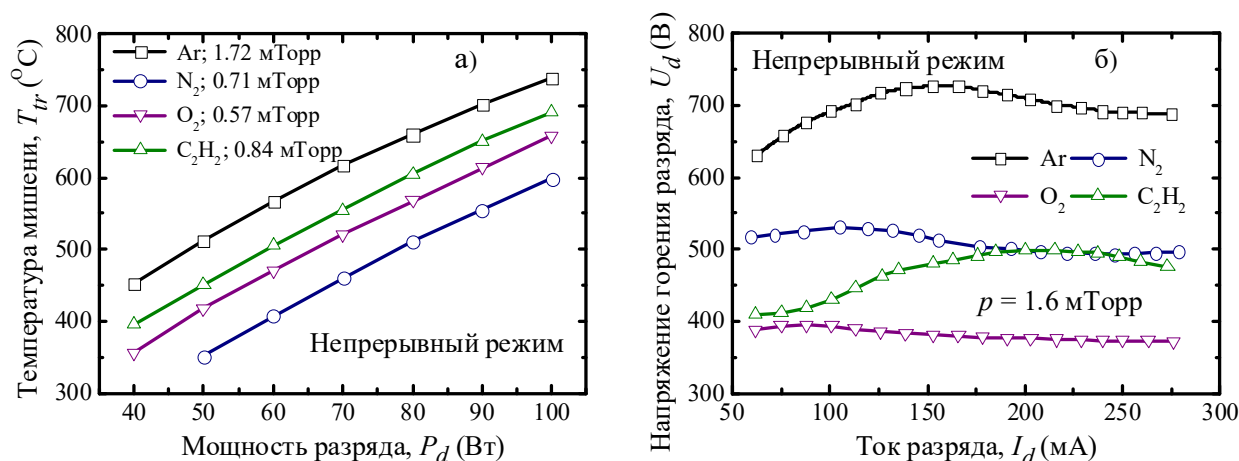


Рис. 3. Зависимости температуры мишени из бора от мощности разряда (а) и вольтамперные характеристики разряда (б) при напуске реактивных газов и аргона в разрядный промежуток магнетрона.

### 3. Синтез и свойства покрытий бора, наносимых в среде реактивных газов

Тестовое нанесение покрытий на основе бора в данных экспериментах осуществлялось на поверхность титановых и кремниевых образцов, закрепленных на подвижном держателе.

Расстояние от поверхности образцов до мишени магнетрона составляло 7 см. Для достижения хорошей адгезии перед нанесением покрытий осуществлялась очистка поверхности образцов. Для этого от источника АРЕL-М-5ВР-1000А-1 на держатель с образцами подавались импульсы напряжения смещения отрицательной полярности длительностью 5 мкс, скважностью 50 % и амплитудой (0.5–1) кВ. Затем амплитуда импульсов напряжения смещения снижалась до значений ниже порога распыления (10–150) В и осуществлялось нанесение покрытий на основе бора. Параметры тестовых покрытий на поверхности полированного кремния, полученные при функционировании магнетрона в непрерывном режиме с мощностью 60 Вт, представлены в таблице, а морфология их поверхности на рис. 4. Время очистки образцов было 30 мин, а время нанесения покрытий – 4 часа. Амплитуда напряжения импульсов смещения при очистке – 1 кВ, а при нанесении покрытий – 50 В.

**Таблица 1.** Свойства тестовых покрытий на основе бора.  $\Delta x$  - толщина покрытия,  $G$  - скорость нанесения покрытия,  $\rho$  - плотность,  $R_a$  - шероховатость,  $R_{pk}$  - высота выступов,  $H$  - микротвердость,  $E$  - модуль Юнга.

Тип и давление газа	$\Delta x$ , нм	$G$ , нм/мин	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$R_a$ , нм	$R_{pk}$ , нм	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа
Ar, 0.93 мТорр	560	2.3	1.6	0.41	6.41	25.3	210
N <sub>2</sub> , 0.32 мТорр	1050	4.4	1.5	0.27	2.71	8.6	90
O <sub>2</sub> , 0.30 мТорр	1120	4.7	1.3	20.71	94.47	1.1	27
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 1.5 мТорр	4210	17.5	1.9	7.41	67.32	7.2	56

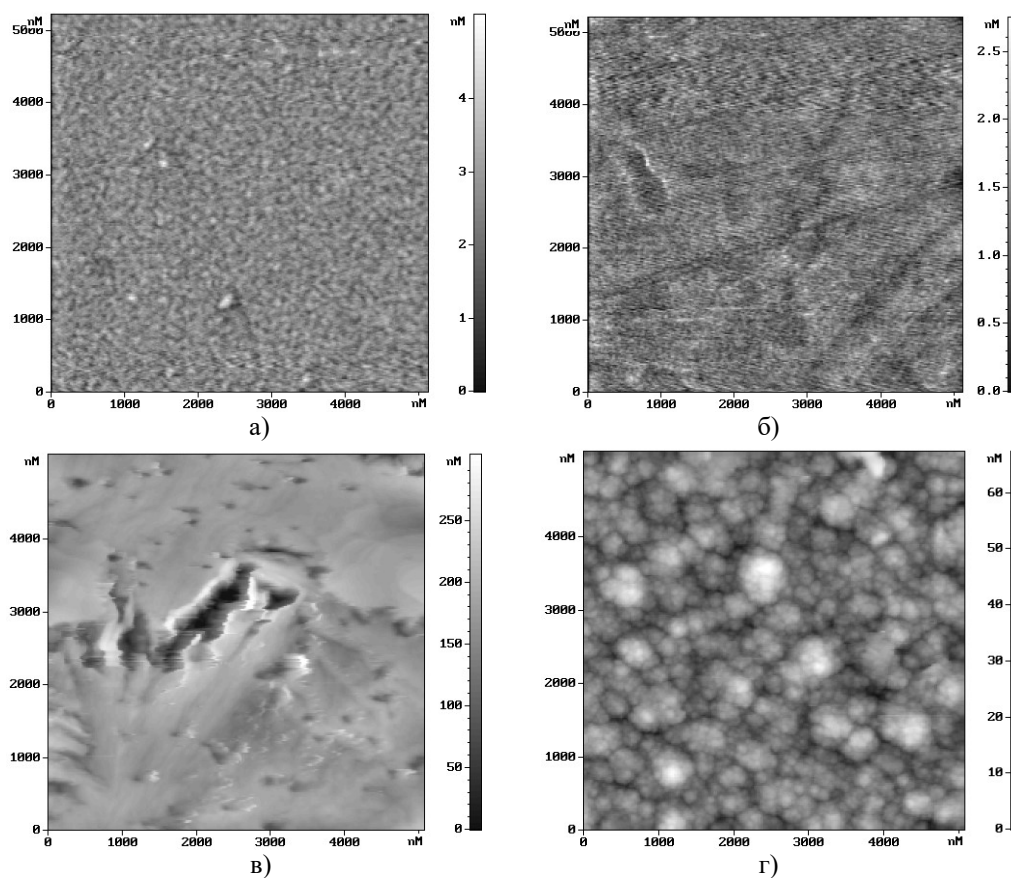


Рис. 4. Морфология поверхности покрытий бора при напуске аргона (а), азота (б), кислорода (в), ацетилена (г), измеренная атомно-силовым микроскопом.

Скорости нанесения покрытий на основе бора в атмосфере реактивных газов выше, чем в случае аргона. Это подтверждает, что синтез покрытий происходит не только за счет распыленных с поверхности мишени атомов бора, но и за счет атомов реактивных газов, вступающих в реакцию с покрытием. Вместе с тем, покрытия в атмосфере аргона имеют наибольшую твердость и эластичность, которые по этим значениям приближаются к параметрам аморфного бора [7]. Более низкие механические свойства покрытий с реактивными газами связаны с тем, что бинарные соединения бора имеют несколько аллотропных модификаций. Так, например, покрытия бора в атмосфере кислорода соответствуют оксидам бора с высоким содержанием кислорода. Для получения покрытий бора с твердостью уровня 30 ГПа следует снижать концентрацию его атомов [8]. Это планируется реализовать в системе с раздельным напуском буферного и реактивного газов в систему нанесения покрытий.

#### 4. Заключение

Осуществлено тестирование и запуск магнетронного распылителя с мишенью из чистого бора функционирующего при напуске азота, кислорода и ацетилена. Исследованы процессы дугообразования при работе с этими газами и даны рекомендации по их минимизации. Определены характеристики магнетрона с мишенью из бора при функционировании разряда в атмосфере таких газов. Все это обеспечило возможность получения тестовых покрытий на основе бора. Полученные результаты имеют значимость при нанесении покрытий на основе нитридов, оксидов и карбидов бора для решения различных задач науки и практики.

#### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-29-00251 (<https://rscf.ru/project/24-29-00251/>).

#### 5. Литература

- [1] Arya S.P.S., and D'Amico, A., Preparation, properties and applications of boron nitride thin films, *Thin Solid Films*, **157**, 267, 1988, doi: 10.1016/0040-6090(88)90008-9
- [2] Moon O.M., Kang B.-C., Lee Y.s., and Boo J., Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method, *Thin Solid Films*, **464**, 164, 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2004.05.107
- [3] Mohammad N.S., Electrical characteristics of thin film cubic boron nitride, *Solid State Electronics*, **46**, 203, 2002, doi: 10.1016/s0038-1101(01)00160-5
- [4] Greiner E.S., and Gutowski J.A., Electrical resistivity of boron, *J. Appl. Phys.*, **11**, 1364, 1957, doi: 10.1063/1.1722660
- [5] Gushenets V.I., Hershcovitch A., Kulevoy T.V., Oks E.M., Savkin K.P., Vizir A.V., and Yushkov G.Yu., Boron ion source based on planar magnetron discharge in self-sputtering mode, *Rev. Sci. Instrum.*, **81**, 02B303, 2010, doi: 10.1063/1.3258029
- [6] Vizir A., Nikolaev A., Oks E., Savkin K., Shandrikov M., and Yushkov G., Boron ion beam generation using a self-sputtering planar magnetron, *Rev. Sci. Instrum.*, **85**, 02C302, 2014, doi: 10.1063/1.4824643
- [7] Maita J.M., Song G., Colby M., and Lee S.-W., Atomic arrangement and mechanical properties of chemical-vapor-deposited amorphous boron, *Materials and Design*, **193**, 108856, 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.108856
- [8] Mukhanov V.A., Kurakevich O.O., and Solozhenko V.L., On the Hardness of Boron (III) Oxide, *Journal of Superhard Materials*, **30**, 71, 2008, doi: 10.1007/s11961-008-1009-6