

Д. Е. Комяков, Н. Н. Федосенко

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины,
г. Гомель, Республика Беларусь

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАКУУМНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

Тонкие пленки широко применяются в качестве различных функциональных покрытий для повышения прочности, коррозионной стойкости, улучшения электрических и магнитных свойств материалов, используемых в авиационной и космической технике, машиностроении, медицине, энергетике, цифровой микроэлектронике. В связи с расширением возможностей применения таких покрытий, важной задачей при получении тонких пленок является определение их оптических свойств. Для получения тонких оксидных плёнок можно использовать различные способы, но в данной работе был использован метод электронно-лучевого испарения. В производственных условиях широко используется электронно-лучевые испарители, дающие возможность получения тонких пленок металлов, сплавов и диэлектриков. Хорошая фокусировка электронного пучка в этих испарителях позволяет получать большую концентрацию мощности (до $5 \cdot 10^8$ Вт/см²) и высокую температуру, обеспечивая возможность испарения с большой скоростью даже самых тугоплавких материалов. Быстрое перемещение нагретой зоны в результате отклонения потока электронов, регулировка и контроль мощности нагрева и скорости осаждения создают предпосылки для автоматического управления процессом. В методе эффективно реализуется автотигельное испарение материала, т.е. испарение, при котором материал не контактирует в расплавленном виде со стенками тигля. Поэтому данный метод обеспечивает высокую чистоту и однородность осаждения.

Электронно-лучевой испаритель размещается в камере, где поддерживается уровень вакуума в 10^{-4} Па, необходимый для минимизации влияния остаточного газа на эффективность прохождения электронного луча, и исключение загрязнений другими материалами структуры получаемой пленки. Около 30–40 % мощности электронного луча расходуется на плавление (2–10 %) и испарение материала (30–35 %). Остальная мощность идет на теплообмен посредством теплопроводности, излучения и уносится вылетающими из зоны нагрева электронами. Эта мощность зависит от природы испаряемого материала и параметров электронного луча. Основная доля электронов уносится упруго- и неупругоотраженными электронами, количество которых определяется в первую очередь природой материала (для стали – около 25 % мощности, для вольфрама – 38 %).

Основным недостатком электронных пушек является то, что для их устойчивой работы необходимо достаточно низкое давление ($P < 10^{-2}$ Па). В плохом вакууме возможно образование электрических разрядов между электродами, что нарушает стабильность работы пушки.

Характерными основными параметрами электронно-лучевого нанесения покрытий являются:

- а) ускоряющее напряжение электронно-лучевой пушки до 10 кВ;
- б) плотность тока $j \sim 10^4 - 10^5$ Вт/см²;
- в) скорость испарения $2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^2$ г/см²·с;
- г) скорость роста покрытий 10 – 60 нм/с.

Недостатки метода электронно-лучевого испарения:

- высокое ускоряющее напряжение (порядка 10 кВ);
- вследствие затрат энергии на образование вторичных электронов низкий КПД установок (до 25 % энергии первичного пучка), нагрев тигля, рентгеновское и УФ-излучение;

– в процессе роста покрытия поверхность подложки подвергается воздействию высокоэнергетичных электронов. Эти электроны способны генерировать дефекты в растущей пленке, вызывать ее распыление. При попадании этих электронов на поверхность технологической оснастки возможно дополнительное газовыделение, которое отрицательно сказывается на качестве наносимых покрытий;

– плохая адгезия тонких пленок к основе вследствие низкой энергии осаждаемых частиц;

– зарядение напыляемой поверхности статическим зарядом, который может вызвать пробой по пленке и нарушить ее адгезию;

– не высокая производительность.

Преимущества метода электронно-лучевого испарения:

– возможность нанесения пленок металлов (в том числе тугоплавких), сплавов, полупроводниковых соединений и диэлектриков с температурой плавления вплоть до 3 500 °С;

– высокая скорость испарения веществ (от 1 до 10 нм/м) и возможность регулирования ее в широких пределах за счет изменения подводимой к испарителю мощности;

– возможность получения при высоком вакууме покрытий, практически свободных от загрязнений; их чистота определяется чистотой используемого для напыления материала;

– равномерность получаемых покрытий;

– свободная диффузия атомов вещества испарителя в рабочей камере, прямолинейное их движение без столкновения с остаточными молекулами компонентов воздуха и бесполезного рассеивания материала в объеме камеры;

– исключение химического взаимодействия напыляемого вещества с остатками воздуха [1].

В качестве исходных материалов в работе использовались стандартные промышленно-выпускаемые мишени на основе двуоксида кремния SiO_2 , окиси циркония ZrO_2 и диоксида титана TiO_2 .

Покрытия формировались на вакуумной установке ВУ-1А, оснащенной источником электронно-лучевого испарения УЭЛИ-1 и встраиваемой системой спектрального (широкополосного) оптического контроля серии IRIS (ИРИС) компании ЭссентОптикс (Республика Беларусь). С помощью спектрофотометра Photon RT и программы PhotonSoft, которая управляет спектрофотометром и обрабатывает данные, были получены спектральные кривые коэффициентов пропускания и отражения полученных оксидных покрытий.

Спектры пропускания сформированных покрытий на подложках из оптического стекла К8 и спектры отражения покрытий на подложках из полированных пластин кремния, измеренные в диапазоне длин волн от 400 до 1 000 нм, приведены на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что полученные спектры пропускания для покрытий, нанесенных на прозрачные подложки из оптического стекла К8 в среде азота и в вакууме имеют несколько отличные друг от друга коэффициенты пропускания. У азотсодержащих покрытий ZrO_2+N_2 , SiO_2+N_2 и TiO_2+N_2 коэффициент пропускания находится в пределах от 81 % до 89 %, а у покрытий, полученных в вакууме ZrO_2 , SiO_2 и TiO_2 от 82 % до 95 % в видимом диапазоне длин волн с некоторым снижением интенсивности в длинноволновой части спектра.

Коэффициенты отражения покрытий ZrO_2 , SiO_2 и TiO_2 нанесенных на полированные пластины кремния колеблются в пределах от 5 до 45 %. Коэффициенты отражения азотсодержащих покрытий ZrO_2+N_2 , SiO_2+N_2 и TiO_2+N_2 составляют от 7 до 43 % (рисунок 2).

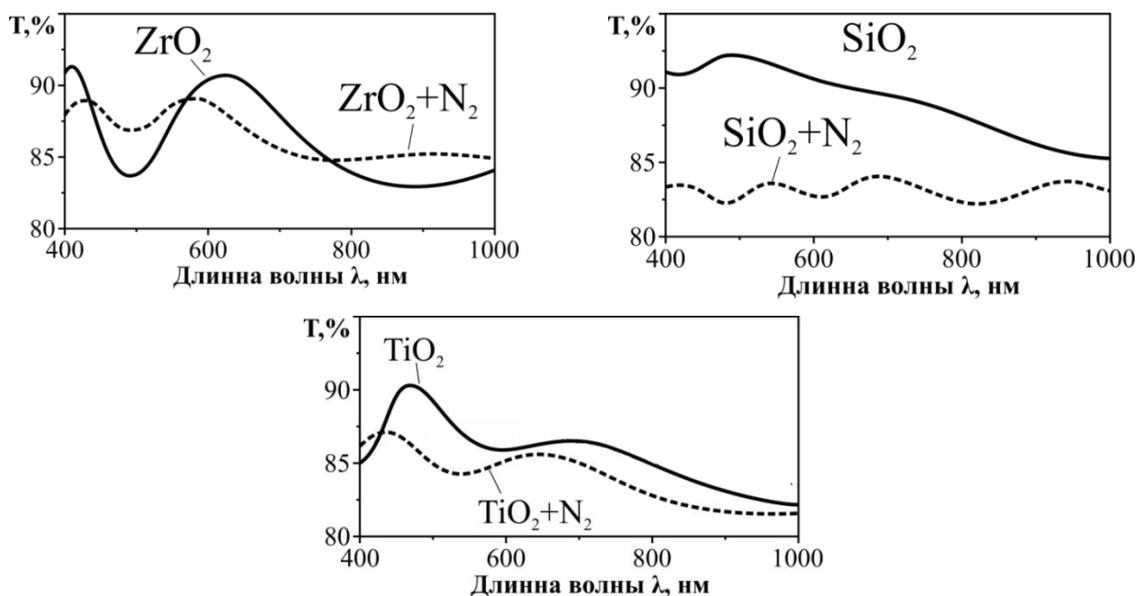


Рисунок 1 – Спектры пропускания покрытий

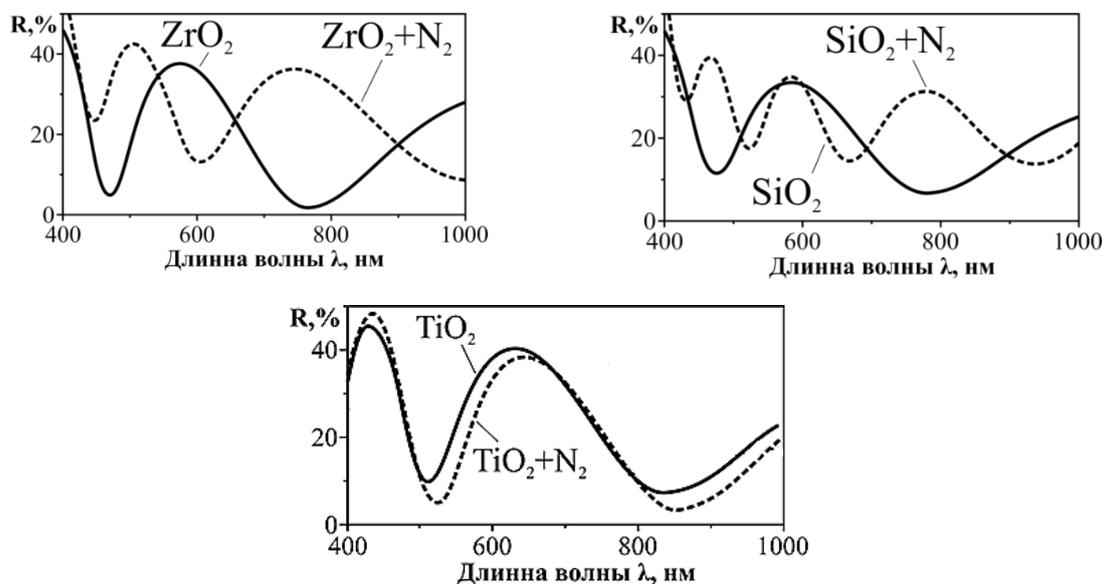


Рисунок 2 – Спектры отражения покрытий

Определение показателей преломления азотсодержащих покрытий проводилось также на спектрофотометре PhotonRT с помощью программы PhotonSoft. Полученные зависимости показателей преломления азотсодержащих покрытий от длины волны показаны на рисунке 3.

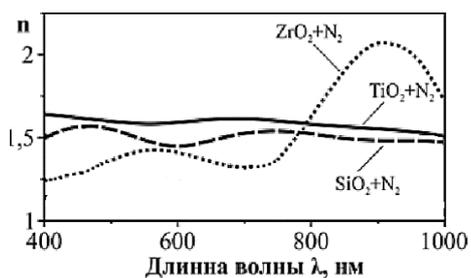


Рисунок 3 – Зависимость показателя преломления азотсодержащих покрытий от длины волны излучения

Проанализировав графики спектральной зависимости показателей преломления от длины волны излучения на рисунке 3, можно сделать вывод, что покрытие $ZrO_2 + N_2$ обладает максимальным значением показателя преломления равным 2,11 на длине волны около 900 нм. Максимально стабильным значением показателя преломления в исследуемом спектральном диапазоне обладает покрытие $TiO_2 + N_2$, со средним значением показателя преломления равным 1,60. Для покрытия $SiO_2 + N_2$ значение показателя преломления колеблется от 1,46 до 1,52.

С помощью полученных спектров пропускания и отражения были определены значения коэффициентов пропускания и отражения для азотсодержащих покрытий в диапазоне длин волн от 400 до 1 000 нм. По графикам зависимости показателя преломления от длины волны были определены значения показателей преломления для азотсодержащих покрытий в диапазоне длин волн от 400 до 1 000 нм. Результаты исследований по определению оптических характеристик оксидных покрытий, полученных в среде азота, занесены в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты исследований азотсодержащих покрытий

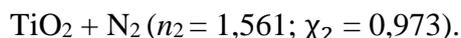
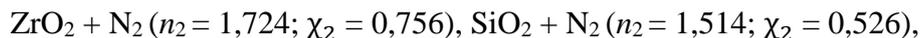
Покрытие	Длина волны λ , нм	Коэффициент пропускания T , %	Коэффициент отражения R , %	Показатель преломления n
$ZrO_2 + N_2$	400	88,1	43,0	1,27
	500	87,1	42,0	1,39
	600	89,0	13,9	1,45
	700	85,5	34,0	1,38
	800	84,8	33,0	1,66
	900	85,1	17,5	2,11
	1 000	84,9	9,0	1,78
$SiO_2 + N_2$	400	83,6	51,0	1,50
	500	82,9	22,0	1,54
	600	83,0	33,9	1,46
	700	84,1	20,0	1,51
	800	82,6	30,0	1,52
	900	83,6	15,0	1,48
	1 000	83,2	19,0	1,49
$TiO_2 + N_2$	400	86,2	35,0	1,65
	500	84,8	9,0	1,61
	600	85,1	33,0	1,60
	700	84,9	31,0	1,64
	800	83,0	10,0	1,60
	900	81,9	7,0	1,57
	1 000	81,9	20,0	1,51

Используя спектральные интерференционные кривые коэффициента пропускания T , были рассчитаны значения показателя преломления n_2 и коэффициента поглощения χ_2 для покрытий ZrO_2 , SiO_2 и TiO_2 , а также полученных в среде азота ($ZrO_2 + N_2$, $SiO_2 + N_2$ и $TiO_2 + N_2$) и для сравнения для покрытий, полученных в вакууме (ZrO_2 , SiO_2 и TiO_2).

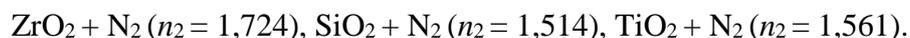
Основные оптические характеристики синтезированных покрытий ZrO_2 , SiO_2 и TiO_2 в результате расчёта получились следующими:

ZrO_2 ($n_2 = 1,712$; $\chi_2 = 0,581$), SiO_2 ($n_2 = 1,509$; $\chi_2 = 0,910$), TiO_2 ($n_2 = 1,617$; $\chi_2 = 1,007$).

Для покрытий, полученных в среде азота, рассчитаны следующие значения n_2 и χ_2 :



Полученные характеристики, зарегистрированы с помощью спектрофотометра Photon RT для покрытий, синтезированных в среде азота:



Сравнение результатов рассчитанных значений показателей преломления исследуемых покрытий и полученных на спектрофотометре показало, что для покрытий $\text{ZrO}_2 + \text{N}_2$ разница составила 0,14. Для покрытий $\text{SiO}_2 + \text{N}_2$, разница составляет 0,01. Для $\text{TiO}_2 + \text{N}_2$ разница составляет 0,03. Для покрытий $\text{SiO}_2 + \text{N}_2$ и $\text{TiO}_2 + \text{N}_2$ измеренные значения n_2 совпадают с наименьшим отклонением значений. Отклонение значений для покрытия $\text{ZrO}_2 + \text{N}_2$, вероятнее всего вызвано особенностями формирования структуры покрытия и присутствием в объеме покрытия остаточных атмосферных газов.

Сравнив значения показателей преломления и коэффициентов пропускания для оксидных покрытий, полученных в среде азота и оксидных покрытий, полученных в вакууме, был сделан вывод, что среда азота не существенно влияет на оптические свойства оксидных покрытий.

Измеренные и рассчитанные значения показателей преломления исследуемых покрытий коррелируют со значениями этих параметров, предоставленными в литературных источниках.

Литература

1. Иванов, А. Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование / А. Иванов, Б. Смирнов // Научно-технический журнал. – 2012. – № 6. – URL: <http://www.nanoindustry.su/journal/article/3388>. – Дата доступа: 25.02.2024.
2. Лапшинов, Б. А. Нанесение тонких пленок методом вакуумного термического испарения: метод. указания к лабораторной работе / Б. А. Лапшинов. – М-во образования и науки Рос. Федерации, Мос. гос. ин-т электроники и математики. – М.: МИЭМ, 2006. – 30 с.
3. Установка вакуумная модели ВУ-1А / 1984.00.00.000. Заводской номер: 031. Год выпуска: 1989 // Схемы и чертежи: альбом № 5.
4. Встраиваемая система контроля оптических характеристик. Модель Iris 0211: рук-во по эксплуатации. РКТН.007.000.000 РЭ: утв. дир. ОАО «ЭссентОптикс» 27.08.2010. – Минск, 2010. – 38 с.
5. Спектрофотометр Photon RT: рук-во по эксплуатации. РКТН.033.000.000 РЭ: утв. дир. ОАО «ЭссентОптикс» 08.05.2013. – Минск, 2013. – 41 с.

А. Н. Купо

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины,
г. Гомель, Республика Беларусь

МИКРОТОПОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФОТОРЕЗИСТОВ, СФОРМИРОВАННАЯ В УСЛОВИЯХ ЛАЗЕРНОЙ ФОТОДЕСТРУКЦИИ

Для исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) получена серия образцов представляющих собой трёхслойную структуру. На кремниевую пластинку методом