

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ВАНАДИЯ

А.И. Занько, А.Е. Жамойть, А.Г. Шидловский

ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», Минск

INFLUENCE OF MAGNETRON SPUTTERING PROCESS PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF VANADIUM OXIDE THIN FILMS

A.I. Zanka, A.E. Zhamoits, A.H. Shydouski

JSC “INTEGRAL” – “INTEGRAL” Holding Managing Company, Minsk

Аннотация. Исследован процесс магнетронного распыления ванадиевой мишени в среде аргона и кислорода. Получены гистерезисные зависимости изменения тока катода от содержания кислорода и мощности распыления. Температурный коэффициент сопротивления полученных тонких пленок оксида ванадия при их удельном сопротивлении до 0,1 Ом·м достигает 2,6% / °C. Установлено, что наиболее подходящие пленки оксида ванадия для инфракрасных фотоприемных устройств имеют аморфную структуру с кристаллическими фазами.

Ключевые слова: магнетронное распыление, ток катода, удельное сопротивление, температурный коэффициент сопротивления, терморезистор.

Для цитирования: Занько, А.И. Влияние режимов магнетронного распыления на свойства тонких пленок оксида ванадия / А.И. Занько, А.Е. Жамойть, А.Г. Шидловский // Проблемы физики, математики и техники. – 2025. – № 4 (65). – С. 85–90. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2025_4_65_85. – EDN: PBERFZ

Abstract. The magnetron sputtering process of a vanadium target in an argon and oxygen atmosphere has been investigated. Hysteresis dependencies of the cathode current change on the oxygen content and sputtering power were obtained. The temperature coefficient of resistance of the obtained vanadium oxide thin films, with a resistivity up to 0,1 Ohm·m, reaches 2,6% / °C. The most suitable vanadium oxide films for infrared photodetectors have an amorphous structure with crystalline phases.

Keywords: magnetron sputtering, cathode current, electrical resistivity, temperature coefficient of resistance, thermistor.

For citation: Zanka, A.I. Influence of magnetron sputtering process parameters on the properties of vanadium oxide thin films / A.I. Zanka, A.E. Zhamoits, A.H. Shydouski // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2025. – № 4 (65). – P. 85–90. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2025_4_65_85 (in Russian). – EDN: PBERFZ

Введение

В настоящее время микроболометры широко используются в различных сферах и их производство с каждым годом увеличивается [1]. Микроболометр представляет собой детектор инфракрасного излучения, состоящий из матрицы терморезисторов и интегральной системы считывания. В качестве термочувствительного слоя используются такие материалы, как оксид ванадия и аморфный кремний [2]. Наибольшее распространение получили микроболометры с терморезисторами на основе оксида ванадия ввиду того, что данный материал обладает высоким отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) при невысоком удельном сопротивлении [3]. Терморезисторы могут изготавливаться на основе тонких пленок оксида ванадия с температурным коэффициентом сопротивления более 2% / °C и удельным сопротивлением менее 0,1 Ом·м, измеренными при температуре 25° C [3], [4]. Для получения требуемых пленок оксида ванадия применим

метод реактивного магнетронного распыления [5], [6]. Разрядные параметры, ток и напряжение катода (мишени) магнетронной распылительной системы (МРС) определяют свойства наносимых пленок. При этом ванадий с кислородом образует множество соединений, описываемых рядом Магнели, с постоянной валентностью ванадия от 2 до 5 и соединений с переменной валентностью ванадия, насчитываемых более 15 [7], [8]. В связи с этим получение тонких пленок оксида ванадия магнетронным распылением представляет собой сложный процесс, требующий точных настроек технологического процесса.

Целью данной работы является исследование режимов магнетронного распыления ванадиевой мишени в среде аргона и кислорода для последующего применения полученных тонких пленок в микроболометрах. В рамках работы планируется исследовать влияние параметров осаждения на структурные свойства и электрофизические характеристики тонких пленок оксида ванадия.

1 Материалы и методика исследования

Пленки оксида ванадия были получены методом импульсного реактивного магнетронного распыления. Распыление проводилось из мишени ванадия (чистота 99,5%) в среде аргона (Ar) и кислорода (O₂). Импульсный режим распыления позволяет снизить накопление отрицательного заряда на поверхности мишени и повысить стабильность процесса нанесения. Блок питания МРС работал в режиме стабилизации мощности. Во всех режимах распыления фиксированными параметрами были частота отрицательных импульсов 100 кГц, длительность положительных импульсов 1 мкс, рабочее давление в камере 0,6 Па. В качестве подложки использовались кремниевые пластины с термическим оксидом кремния. Перед нанесением пленок оксида ванадия исследовались зависимости тока катода МРС от расхода O₂ в смеси Ar / O и мощности распыления.

Рентгеноструктурный анализ пленок проводился на рентгеновском дифрактометре *Ultima IV*. Фазовый состав оксида ванадия изучался методом спектроскопии комбинационного рассеяния на Рамановском микроскопе *Confotec NR500* с длиной волны лазера 633 нм при мощности 1,5 мВт. Толщину и морфологию поверхности пленок оксида ванадия определяли с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) *HITACHI S-4800* и атомно-силового микроскопа (АСМ) *NTEGRA Prima*. Поверхностное сопротивление пленок оксида ванадия измеряли четырехзондовым методом. Удельное сопротивление пленок рассчитывали, исходя из известной толщины и величины поверхностного сопротивления. Температурный коэффициент сопротивления пленок оксида ванадия рассчитывался из уравнения [9]:

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = -\frac{\Delta E}{kT^2}, \quad (1.1)$$

где ΔE – энергия активации; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Отношение энергии активации к постоянной Больцмана определяется из зависимости поверхностного сопротивления от температуры:

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (1.2)$$

где $R(T)$ – функция поверхностного сопротивления от температуры; R_0 – поверхностное сопротивление при нулевой температуре.

2 Результаты и их обсуждение

В данной работе показаны два подхода определения рабочих параметров МРС для нанесения пленок оксида ванадия, применяемых в изготовлении терморезисторов.

В первом подходе фиксированными параметрами являлись мощность распыления 300 Вт,

при общем расходе Ar и O₂ (Q_{Ar+O_2}) 12 и 40 см³/мин. Изменяемым параметром было содержание расхода O₂ в среде Ar / O₂. На рисунке 2.1 показана зависимость тока катода МРС от расхода O₂. Стрелками показано изменение тока катода при увеличении и уменьшении расхода O₂, а штриховыми линиями необратимые переходы.

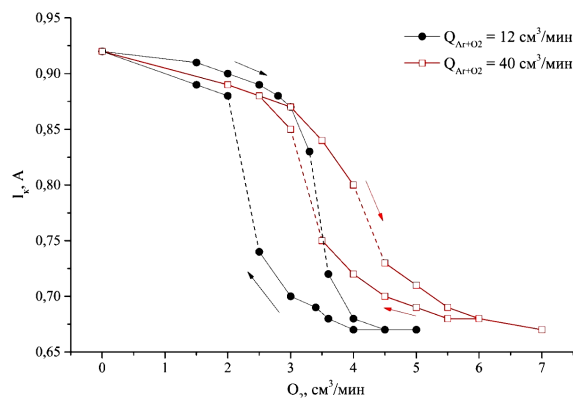


Рисунок 2.1 – Зависимость тока катода от O₂ при Q_{Ar+O_2} 12 и 40 см³/мин

Из рисунка 2.1 видно, что зависимости тока катода от расхода O₂ имеют гистерезисный характер. С увеличением расхода O₂ ток катода снижается, происходит локальное окисление поверхности мишени ванадия. При повышении Q_{Ar+O_2} ширина гистерезисной области уменьшается. Это связано с увеличением количества положительных ионов Ar в плазме магнетронного разряда, повышением скорости распыления оксидных слоев на мишени, и, в следствии, к более быстрому восстановлению мишени. Эти характерные особенности указывают на то, что время пребывания реактивных частиц над мишенью является обратной функцией от скорости откачки. При низких скоростях откачки потока реактивные газовые частицы имеют достаточно времени, чтобы повлиять на состояние мишени. Например, при фиксированном общем давлении, по мере увеличения расхода реактивного газа, необходимо увеличивать скорость откачки камеры. В результате изменения на поверхности мишени происходят тем быстрее, чем выше общий расход газов. Величина тока катода и ее положение на гистерезисной петле определяется отношением расхода реактивного газа O₂ к расходу инертного газа Ar.

Процесс реактивного распыления металлической мишени ванадия можно разделить на три режима в зависимости от массового расхода O₂ и величины тока катода. Первый режим распыления определяется при малых расходах O₂, а импеданс плазмы практически не изменяется. Это режим металлической мишени. Во втором режиме,

по мере увеличения расхода O_2 , происходит насыщение O_2 растущей пленки, и она способна меньше поглощать O_2 . Данный режим распыления является промежуточным и характеризуется гистерезисом тока катода от расхода O_2 . Возникающий избыток O_2 в камере приводит к окислению мишени и увеличению площади окисленной поверхности. Происходит уменьшение зоны распыления ванадиевой мишени, снижается поток ванадия на подложку, что приводит к снижению скорости нанесения. Эта последовательность событий в конечном итоге приводит к резкому увеличению импеданса плазмы до тех пор, пока мишень не приближается в предельное состояние. Площадь зоны распыления мишени значительно уменьшается, распыление происходит в режиме окисленной мишени.

Во втором подходе фиксированным параметром был расход Q_{Ar+O_2} , равный $12 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Изменяемым параметром была мощность распыления при различном процентном содержании расхода O_2 в среде Ar/O_2 . На рисунке 2.2 представлены зависимости тока катода от мощности распыления.

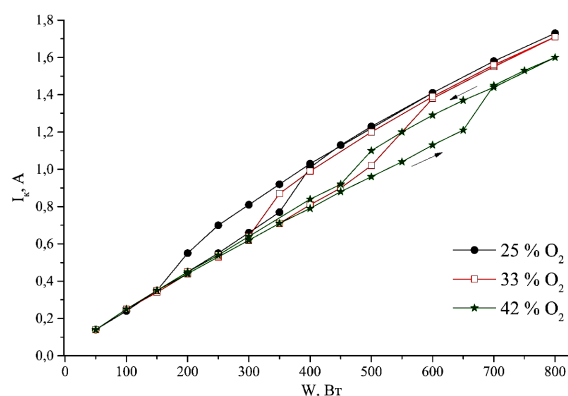


Рисунок 2.2 – Зависимость тока катода от мощности распыления

Как видно из рисунка 2.2, зависимость тока катода от мощности распыления также характеризуется гистерезисом. Для каждой зависимости тока катода от мощности при различном расходе O_2 имеются переходы с резким изменением тока катода. Это границы перехода поверхности состояния мишени из металлического в окисленное и окисленного в металлическое состояние. Мощность распыления, при которой происходят такие изменения, можно назвать граничной. В рассмотренных процентных содержаниях O_2 , в случае повышения мощности, поверхность мишени практически сразу переходит в окисленное состояние, как на рисунке 2.1. Превышение мощности распыления приводит к резкому увеличению тока катода до величины, характерной для металлического состояния мишени (первая граничная мощность). В случае снижения мощности

распыления мишень переходит из металлического состояния в окисленное и ток катода снижается. Происходит переход через вторую граничную мощность. В данном случае рабочий диапазон нанесения плёнок оксида ванадия располагается на обратной ветви тока катода при снижении мощности распыления. С увеличением содержания O_2 наблюдается повышение граничной мощности. Данный характер зависимости объясняется конкурирующими процессами на поверхности мишени, ее распыления и окисления в среде Ar/O_2 . В плазме магнетронного разряда от мощности распыления, по-видимому, изменяется отношение образуемых ионов Ar к O_2 из-за различной их степени ионизации. При постоянном расходе O_2 выйти из режима окисленной мишени можно увеличением мощности распыления.

Как в первом, так и во втором подходе ключевым параметром является количество кислорода в камере и его поддержание в стабильном состоянии. Для этого необходима газовая система с регуляторами расхода газа (РРГ) с наименьшим шагом и высокой стабильностью поддержания заданного потока газа и рабочего давления.

Для определения структуры и фазового состава пленок оксида ванадия был проведен рентгеноструктурный анализ. На рисунке 2.3 показаны рентгеновские дифракционные спектры нанесенных пленок оксида ванадия в различных режимах распыления мишени.

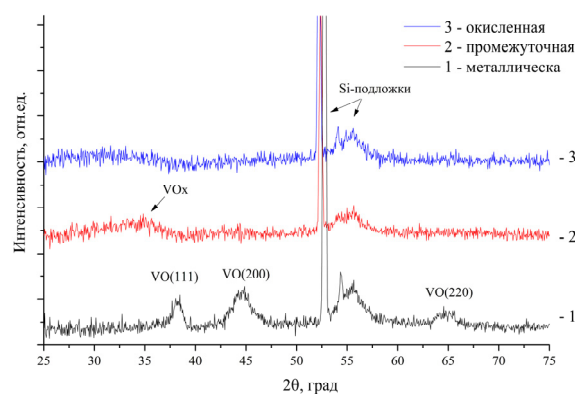


Рисунок 2.3 – Рентгеновские дифракционные спектры пленок оксида ванадия

В режиме распыления металлической мишени на рентгеновских спектрах имеются выраженные пики кремниевой подложки и фазы VO. Данные пики оксида ванадия указывают на наличие в пленке кристаллических фаз. На спектре пленки, нанесенной в промежуточном режиме, наблюдается широкая полоса низкой интенсивности на 35 градусах. Идентифицировать данную полосу с определенной фазой оксида ванадия не удалось, возможно, имеет место сложение нескольких пиков в один, на рисунке пик обозначен как VOx. При нанесении пленок в режимах

промежуточной и окисленной мишени отчетливых пиков оксида ванадия на спектрах не наблюдается, можно говорить, что пленки рентгеноаморфны. Это объясняется тем, что в этих режимах нанесения ток катода меньше и растущая пленка бомбардируется ионами с меньшей энергией, которой недостаточно для формирования кристаллических фаз оксида ванадия.

Для определения фазового состава пленок оксида ванадия, в дополнение к рентгеноструктурному анализу, было проведено исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния. На рисунке 2.4 показаны спектры комбинационного рассеяния нанесенных пленок оксида ванадия в различных режимах распыления мишени и подложки без пленки оксида ванадия. Математическая обработка полученных спектров комбинационного рассеяния не проводилась.

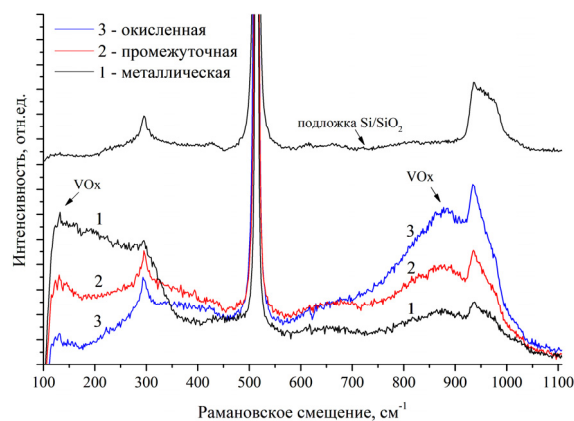


Рисунок 2.4 – Спектры комбинационного рассеяния пленок оксида ванадия и подложки без пленки оксида ванадия

На всех образцах с плёнкой оксида ванадия наблюдается повышенная интенсивность спектральных линий, нанесенных в режиме металлической мишени в диапазоне $100\text{--}300\text{ см}^{-1}$, в режиме окисленной мишени $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Данный эффект возможен за счет шумов в результате фотолюминесценции в пленках. Из полученных результатов видно, что на спектрах образцов с пленками оксида ванадия можно выделить пик при 130 см^{-1} , широкие пики в области 650 и 880 см^{-1} , которые относятся к связям V – O [10]. Ширина пика при 880 см^{-1} говорит о наличии в пленке аморфных фаз оксида ванадия. Другие ярко выраженные пики при 300 , 520 и $940\text{--}980\text{ см}^{-1}$ относятся к подложке Si / SiO₂.

Для определения морфологии поверхности и скола пленок оксида ванадия в различных режимах распыления мишени было проведено исследование образцов с использованием РЭМ. Полученные изображения сколов пленок оксида ванадия на РЭМ представлены на рисунке 2.5.

На представленных изображениях видно, что морфология поверхности пленок отличается

при распылении мишени в различных режимах. Пленка, нанесенная в режиме металлической мишени, имеет столбчатую структуру. В режиме промежуточной мишени наблюдается структура из вытянутых и округлых зерен и кристаллитов. В режиме окисленной мишени формируются сплошные пленки с небольшими кристаллическими включениями. Такое изменение морфологии поверхности согласуется с рентгеновскими спектрами.

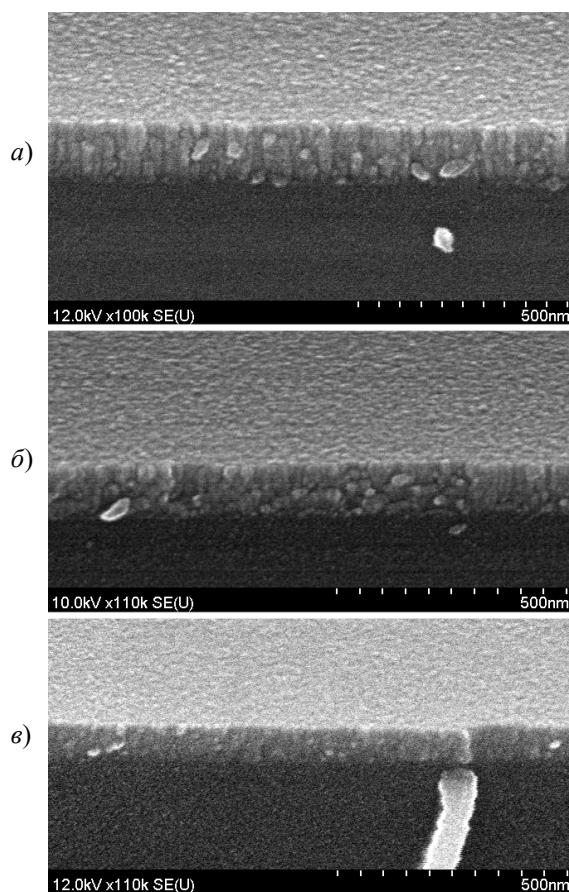


Рисунок 2.5 – Изображения сколов пленок оксида ванадия, полученные на РЭМ, нанесенные в различных режимах распыления мишени: а) металлическая, б) промежуточная, в) окисленная

Изображения поверхности пленки оксида ванадия, полученные на АСМ, представлены на рисунке 2.6.

Из полученных на АСМ изображений определялась шероховатость пленок по R_a . При переходе из режима распыления мишени от металлической к окисленной R_a снижается с $1,3$ до $0,8\text{ нм}$. Такая низкая шероховатость поверхности характерна для аморфных пленок [11]. Можно утверждать, что пленки, нанесенные в режиме окисленной мишени, более аморфны, чем нанесенные в других режимах.

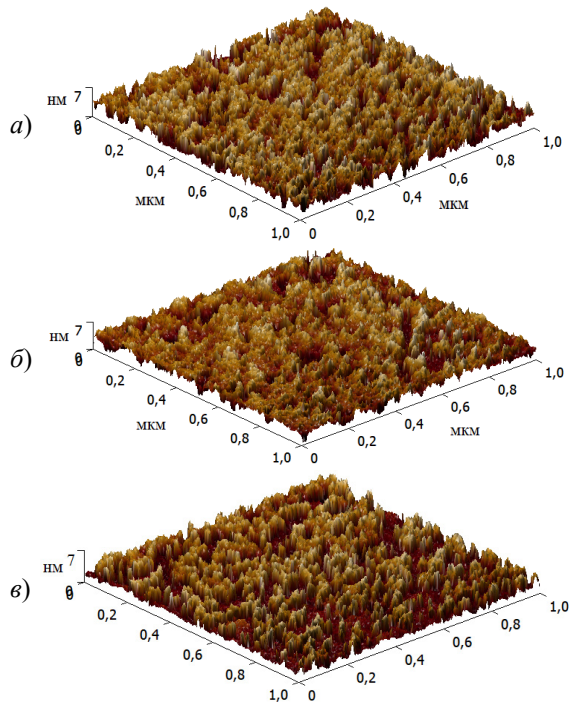


Рисунок 2.6 – Изображение поверхности пленок оксида ванадия, полученные на АСМ, нанесенные в различных режимах распыления мишени: а) металлическая, б) промежуточная, в) окисленная

На основании проведенных исследований установлено, что методом импульсного магнетронного распыления формируются пленки оксида ванадия смешанной аморфной и кристаллической структуры или преимущественно аморфной структуры в зависимости от режима распыления.

Режимы распыления мишени определяют электрофизические параметры наносимых пленок оксида ванадия. Для измерения ТКС пленок проводился их нагрев в диапазоне от 25 до 85° С. С повышением температуры их сопротивление уменьшается. Пленки оксида ванадия демонстрируют линейную зависимость поверхностного сопротивления от температуры в логарифмическом масштабе, коэффициент достоверности аппроксимации составляет более 0,98. Электрофизические параметры пленок оксида ванадия представлены в таблице 2.1. Удельное сопротивление ТКС пленок рассчитано при температуре 25° С.

Таблица 2.1 – Электрофизические параметры пленок оксида ванадия

| Режим распыления мишени | Удельное сопротивление, Ом·м | ТКС, %/С |
|-------------------------|------------------------------|------------|
| металлическая | $\leq 0,001$ | $\leq 1,5$ |
| промежуточная | 0,004 – 0,086 | 2,0 – 2,6 |
| окисленная | 0,1 – 2,8 | 1,7 – 2,9 |

Пленки, нанесенные в режиме металлической мишени, имеют низкое удельное сопротивление и ТКС, в режиме промежуточной мишени – умеренное удельное сопротивление при высоком ТКС, а в режиме окисленной мишени – высокое удельное сопротивление при умеренном и высоком ТКС. Прослеживается прямая корреляция структуры пленок оксида ванадия к их удельному сопротивлению. В результате наиболее подходящие пленки оксида ванадия для изготовления эффективных терморезисторов получены в режиме распыления промежуточной мишени.

На основе полученных плёнок оксида ванадия были изготовлены матрицы терморезисторов с размером пикселя 25 мкм, представляющие собой подвесные структуры, где в качестве несущих и пассивирующих слоёв использовались плёнки нитрида кремния, а для металлизации – плёнки титана [12]. На рисунке 2.7 показаны зависимости сопротивления единичного терморезистора при циклическом нагреве и охлаждении (1-й, 3-й и 5-й термоциклы) в диапазоне от 25 до 85° С. Результаты демонстрируют стабильность электрофизических свойств: разброс сопротивления в контрольных точках не превышает $\pm 2\%$.

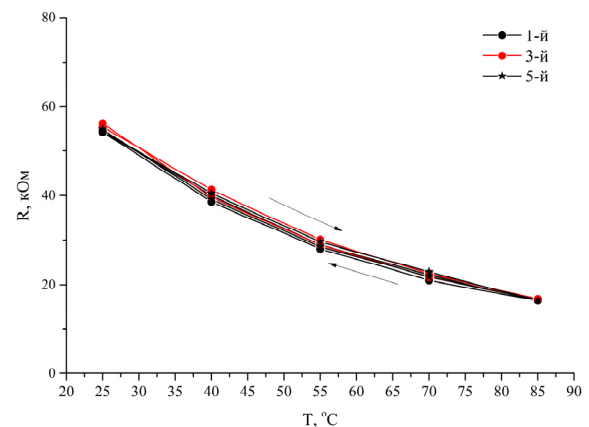


Рисунок 2.7 – Зависимость сопротивления терморезистора от температуры при первом, третьем и пятом термоцикле

Заключение

Рассмотрены два подхода по определению рабочих параметров МРС для нанесения пленок оксида ванадия, которые зависят как от регулирования и расхода реактивного газа, так и мощности распыления. Эти подходы могут быть использованы при работе с установками магнетронного нанесения, учитывая их конфигурацию и исполнение. Установлены структурные и электрофизические изменения параметров пленок оксида ванадия в зависимости от режимов реактивного магнетронного распыления. Пленки с высоким ТКС и подходящим сопротивлением для использования в качестве термочувствительных слоев микроболометров имеют аморфно-кристаллическую структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Infrared Microbolometer Market Analysis Industry Size, Share, Research Report, Insights, Covid-19 Impact, Statistics, Trends, Growth and Forecast 2024–2032* [Electronic resource] / Mark Wide Research. – Torrance, 2024. – Mode of access: <https://markwideresearch.com/infrared-microbolometer-market>. – Date of access: 29.10.2024.
2. Кульчицкий, А. Рынок неохлаждаемых микроболометров для ИК-камер: тенденции и перспективы / Н. Кульчицкий, А. Наумов, В. Старцев // *Электроника НТБ*. – 2019. – № 1 (00182). – С. 156–164.
3. Niklaus, F. MEMS-based uncooled infrared bolometer arrays: a review / F. Niklaus, C. Vieider, H. Jakobsen // *MEMS / MOEMS Technologies and Applications III*. – 2008. – Vol. 6836. – P. 68360D-1–68360D-15.
4. *Recent progress on physics and applications of vanadium dioxide* / Kai Liu, Sangwook Lee, Shan Yang, Olivier Delaire, Junqiao Wu // *Materials Today*. – 2019. – Vol. 21, № 8. – P. 875–896.
5. *Potential for reactive pulsed-dc magnetron sputtering of nanocomposite Vox microbolometer thin films* / Y.O. Jin, A. Ozcelik, M.W. Horn, T.N. Jackson // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2014. – Vol. 32. – P. 061501.
6. *Электрофизические свойства пленок оксида ванадия, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления* / Т.Д. Нгуен [и др.] // *Доклады БГУИР*. – 2020. – Т. 18, № 6. – С. 94–102.
7. Ильинский, А.В. Фазовый переход оксидов ряда Магнели: VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₅ / А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин // *ФТТ*. – 2023. – Т. 65, № 12. – С. 2068–2070.
8. *Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications* / H. Peng [et al.] // *Chem. Rev.* – 2023. – Vol. 123, № 8. – P. 4353–4415.
9. Wood, R.A. Monolithic silicon microbolometer arrays / R.A. Wood // *Uncooled Infrared Imaging Array and Systems*; Editors by Kruse P.W. and Skatrud D.D. – CA, USA: Academic Press, 1997. – Chapter. 3. – P. 43–121.
10. *A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides* / P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, A. Goikhman // *J. Raman Spectrosc.* – 2019. – Vol. 50, № 8. – P. 1126–1244.
11. Новак, А.В. Шероховатость пленок аморфного, поликристаллического кремния и поликристаллического кремния с полусферическими зернами / А.В. Новак, В.Р. Новак // *Письма в ЖТФ*. – 2013. – Т. 39, № 19. – С. 32–40.
12. *Получение многослойных подвесных структур чувствительных элементов микроболометров с низкой остаточной деформацией* / С.А. Демидович, Я.А. Соловьёв, В.В. Колос, Н.С. Ковальчук // *Материалы XXVII Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, 29–31 мая 2024 г.* – Москва: АО «НПО» «Орион» – 2024. – С. 255–257.

Поступила в редакцию 15.04.2025.

Информация об авторах

Занько Андрей Иванович – магистр технических наук
Жамойть Александр Евгеньевич – магистр технических наук
Шидловский Андрей Геннадьевич – ведущий инженер-технолог