

## Осаждение пленок В<sub>4</sub>С магнетронным распылением порошковой и твердой мишеней

Д.Р. Емлин<sup>1</sup>, Н.В. Гаврилов<sup>1</sup>, А.Б. Владимиров<sup>2\*</sup>, Е.А. Кравцов<sup>2</sup>, С.А. Плотников<sup>2</sup>,  
П.А. Скорынина<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*a.vladimirov@imp.uran.ru

**Аннотация.** Исследованы пленки карбида бора, осажденные распылением порошковой и твердой В<sub>4</sub>С мишеней в различных частотных режимах работы магнетрона (13.56 МГц, 50 кГц и непрерывном) на подложки из Si и стекла при температурах 200–500°C и давлении аргона до 12 мТорр. Показано, что для магнетрона с порошковой мишенью характерны более высокие значения температуры поверхности мишени (до 900°C) и напряжения горения разряда (до 850 В). Пленки, полученные распылением порошковой мишени на частоте 50 кГц, имеют более низкую микротвердость (до 16 ГПа) и повышенное на ~20 % содержание бора, скорость осаждения пленок (до 3.5 мкм/ч) на 30–50% выше, чем при использовании твердой мишени. Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок, измеренная атомно-силовым методом, составила 16–19 нм на площади 100×100 мкм.

**Ключевые слова:** карбид бора, магнетронное распыление, порошковая мишень.

### 1. Введение

Твердые и износостойкие пленки из карбида бора, получаемые магнетронным распылением мишеней из карбида бора (В<sub>4</sub>С), применяются для повышения стойкости материалов к истиранию, коррозии и высоким температурам, а также в производстве электронных компонентов и солнечных батарей, вследствие высокой твердости, термической стабильности, высокой износостойкости и химической инертности в широком интервале температур [1]. Обладая способностью поглощать тепловые нейтроны, пленки на основе В<sub>4</sub>С, обогащенного изотопом <sup>10</sup>B, наносимые на подложки большой площади, являются перспективным материалом для создания новых твердотельных детекторов нейтронов [2]. Однако, наряду с трудностями синтеза В<sub>4</sub>С пленок, обусловленными высоким уровнем внутренних напряжений в осажденных пленках и необходимостью использования высоких температур, применение метода ограничивается также сложностью изготовления и дороговизной распыляемых мишеней с водоохлаждаемым металлическим основанием.

Альтернативным подходом является применение порошковых распыляемых мишеней низкой плотности. Особенности метода и свойства получаемых пленок рассмотрены в [3]. Основным достоинством метода является простота получения и варьирования состава многоэлементных пленок. Специфика процесса распыления порошковых мишеней заключается в их невысокой электропроводности и, соответственно, более высоких значениях рабочей температуры мишени и напряжения горения разряда. Размер зерен порошка влияет на процессы эмиссии электронов и распыления мишени, в частности, на форму диаграммы направленности потока распыленных частиц. Возможно увеличение содержания примесей в мишени вследствие большой поверхности порошка и, как следствие, загрязнение пленок.

Методом магнетронного распыления в среднечастотном режиме (135 кГц) порошковой мишени из бора были получены покрытия, обладающие аморфной структурой и плотной морфологией, с хорошей адгезией к подложке [4]. Авторы работы отмечают стабильность процесса нанесения, простоту и скорость подготовки мишени, а также возможность быстрого изменения химического состава мишени и покрытия.

В настоящей работе приведены описание экспериментальной установки и параметров процесса осаждения, впервые исследованы характеристики разряда при распылении порошковой мишени В<sub>4</sub>С в различных режимах работы магнетрона и определены условия осаждения качественных покрытий таким методом. Впервые проведено сравнение свойств покрытий, полученных распылением В<sub>4</sub>С мишеней различной плотности на подложках из кремния и термостойкого стекла.

## 2. Методика эксперимента

Для осаждения пленок карбида бора использовался планарный магнетрон с размером распыляемой мишени 75 мм. Применялись два типа мишеней: твердая мишень на медном основании (ТМ), полученная горячим изостатическим прессованием (ООО «Гирмет», 99.5 масс %, плотность ~ 2.36 г/см<sup>3</sup>) и не подвергавшиеся прессованию порошковые мишени (ПМ) В<sub>4</sub>С (99.6%, ТУ 6-09-668-76), размер частиц которых, измеренный методами электронной и оптической микроскопии, находится в диапазоне 100–5 мкм). Распыление мишеней производилось в различных режимах работы магнетрона: высокочастотном (ВЧ, 13.56 МГц, 100–400 Вт), среднечастотном (СЧ, 50 кГц, 600–900 В, 0.5 А) и в квазинепрерывном режиме (1 кГц с паузами 0.1 мс, 300–500 В, 0.5 А). Температура подложек из кремния и термостойкого стекла в процессе осаждения покрытий регулировалась с помощью радиационного нагревателя в пределах 200–500 °С. Осаждение проводилось при рабочем давлении аргона от 2 до 12 мТорр. Держатель образцов имел плавающий потенциал. Для предотвращения растрескивания ТМ мишени ток разряда увеличивали до 0.5 А в течение 40 минут, мишень охлаждали в течение 1 ч путем снижения тока разряда.

Морфология поверхности исследовалась методами оптической микроскопии и атомно-силовой микроскопии. С использованием микроскопа Solver Next были получены изображения поверхности в полуконтактном режиме с помощью кремниевого кантилевера высокого разрешения с радиусом наконечника менее 10 нм. Резонансная частота колебаний зонда – 235 кГц. Элементный анализ мишеней и пленок проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA II XMU, укомплектованного волнодисперсионным INCA Wave 700 спектрометром. Измерения толщины пленок проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA LMS с автоэмиссионным катодом при ускоряющем напряжении от 20 до 30 кВ и увеличении 30 000. Микротвердость образцов измеряли на динамическом микротвердомере Shimadzu DUN-211s при нагрузках 10–50 мН с использованием индентора Берковича. Массовая плотность пленки и шероховатость ее поверхности измерялись методом рентгеновской рефлектометрии на дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 в геометрии параллельного пучка (Co K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.179$  нм). Обработка рефлектограмм проводилась с помощью программы PANalytical X'Pert Reflectivity. Скорости осаждения оценивались по привесу образцов в предположении, что плотность В<sub>4</sub>С составляет 2.52 г/см<sup>3</sup>.

## 3. Результаты эксперимента

Зависимости напряжения горения и температуры ПМ мишени от амплитудного тока СЧ разряда (50 кГц) представлены на Рис. 1а. Напряжение горения разряда при низком давлении аргона (2 мТорр) растет с увеличением тока, а при повышенном давлении (12 мТорр) при токах свыше 0.4 А остается неизменным. Температура поверхности ПМ мишени в зоне распыления достигает 900 °С при среднем токе СЧ разряда 0.5 А. В ВЧ разряде мощностью 400 Вт (Рис. 1б) температура поверхности мишени составляет ~460 °С. Снижение температуры порошка в радиочастотном (RF) ВЧ разряде, может быть связано с увеличением

эффективной рабочей поверхности электродов при перераспределении разряда по поверхности мишени из локального кольцевого в СЧ и DC режимах в близкое к однородному. На поверхности ТМ температура не превышала 200 °С. Поверхность порошковой мишени со временем теряет плоскопараллельность, но образования глубоких каверн не наблюдается.

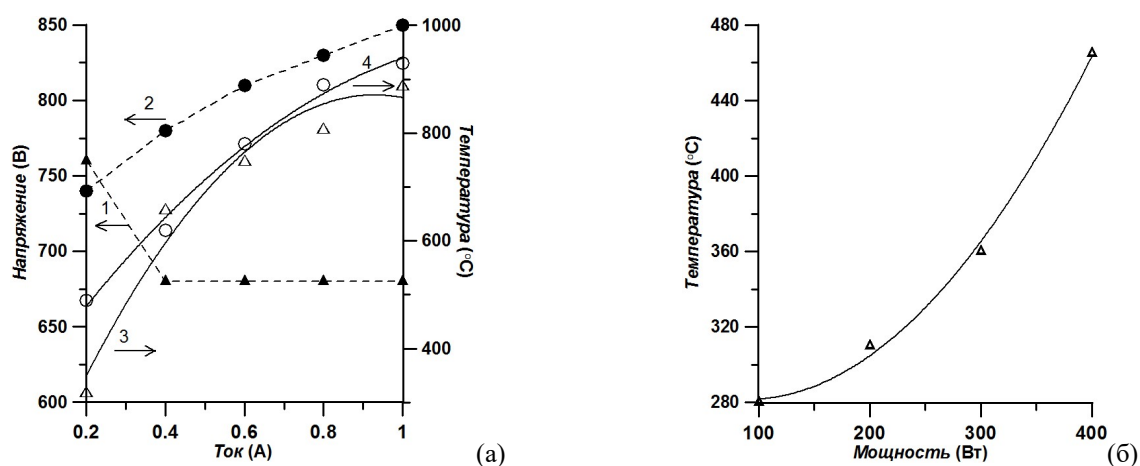


Рис. 1. ПМ мишень: вольтамперные характеристики 50 кГц разряда при давлении 1–12 мТорр, 2–2 мТорр (а); зависимости температуры мишени от тока при давлении 3–12 мТорр, 4–2 мТорр (а) и от мощности высокочастотного разряда 13.56 МГц при давлении 1.5 мТорр (б).

На рисунке 2 представлены фотографии поверхности пленок карбида бора, полученных распылением ТМ и ПМ мишеней на стеклянных и кремниевых подложках при одинаковых условиях (средний ток – 0.5 А, давление Ar – 12 мТорр, поток Ar – 25 сссм и температура подложки – 300 °С). Пленки, полученные в DC режиме с использованием ТМ мишени, имеют особенности структуры, связанные с появлением и быстрым ростом отдельных центров кристаллизации [1]. Распылением ПМ мишени при любом типе разряда получают пленки с однородной поверхностью, твердость которых не превышает 16 ГПа. При распылении ТМ мишени скорости осаждения покрытий достигают 1.5 мкм/ч в СЧ режиме, до 2 мкм/ч в DC режиме, при распылении ПМ мишени – до 3.5 мкм/ч в СЧ разряде. Максимальная скорость осаждения получена для сочетания ПМ мишени и ПТ разряда – 3.8 мкм/ч. Скорость осаждения пленок в ВЧ разряде мощностью 400 Вт не превышала 0.3 мкм/ч, а микротвердость составляла ~10 ГПа. На поверхности пленок, полученных распылением ПМ, наблюдаются микрочастицы размером до 1 мкм. Пленки с наименьшим числом микрочастиц и микротвердостью поверхности 20–30 ГПа получены с использованием ТМ мишени (Рис. 2б).

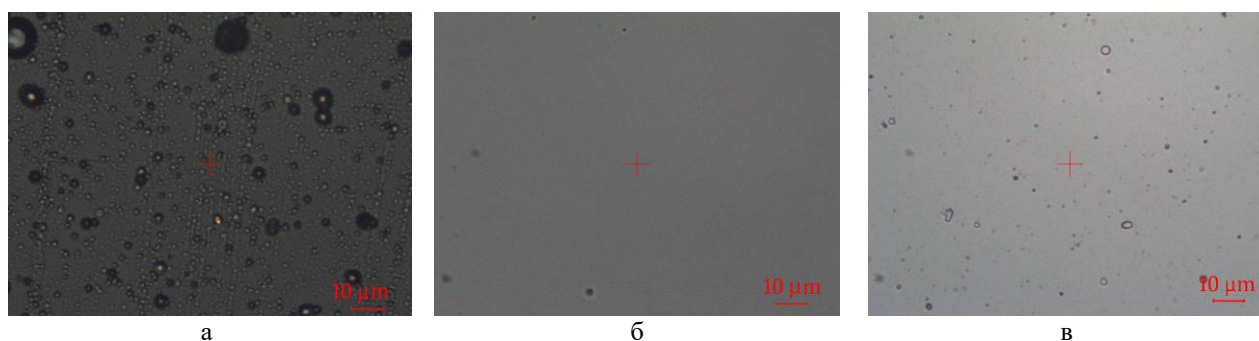


Рис.2. Пленки карбида бора на стекле, полученные: а, б – распылением ТМ мишени, в – распылением ПМ мишени в б – СЧ разряде и а, в – в DC разряде 1 кГц. Скорость осаждения: а – 1.5, б – 0.85, в – 3.8 мкм/час. Температура подложки 300 °С. Расстояние до мишени 5.5 см.

На Рис. 3 и Рис. 4 приведены изображения поверхности пленок, полученные методом атомно-силовой микроскопии. Среднеквадратичная (RMS (root mean square)) шероховатость поверхности составляет около 16 нм ( $100 \times 100$  мкм) для пленок на Si, полученных распылением ТМ мишени, 19 нм – на Si подложке (Рис. 3) и 11 нм на стекле при распылении ПМ, (Рис. 4).

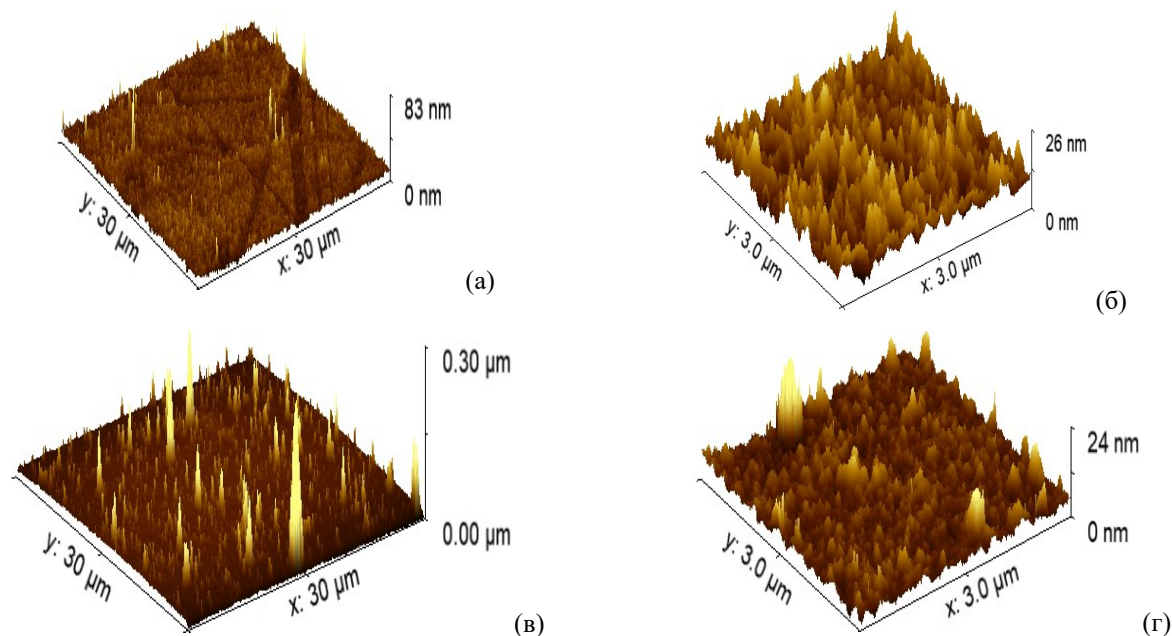


Рис. 3. Топография пленок карбида бора, а, б, в, г – на Si; полученных распылением: а, в – ТМ мишени, б, г – ПМ мишени. Ar, 12 мТорр.

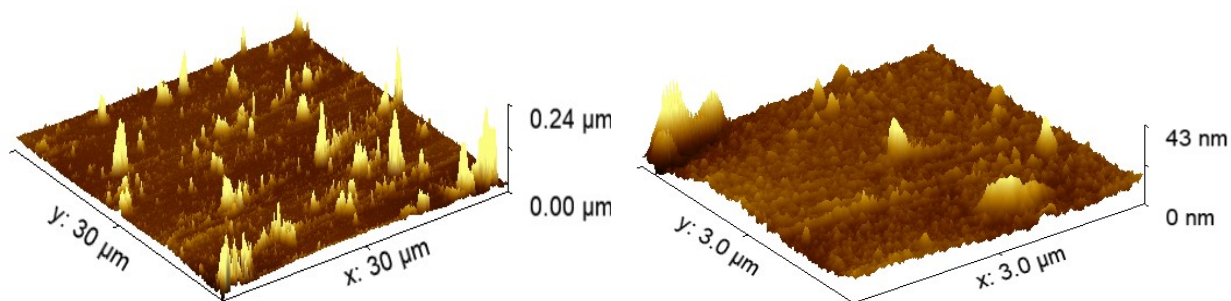


Рис. 4. Топография пленок карбида бора, полученных на стекле распылением ПМ мишени. Температура подложки 300 °С. Ar, 12 мТорр.

На Рис. 5 приведены рефлектограмма и результат ее обработки для образцов  $B_4C$  пленки, полученной распылением ТМ и ПМ мишеней при температурах подложки от 200 до 450 °С. При подгонке теоретической кривой к экспериментальной варьируемыми параметрами были плотность пленки  $B_4C$ , среднеквадратичная шероховатость поверхности пленки, интенсивность падающего рентгеновского пучка и фон. По результатам обработки было установлено, что плотность пленки карбида бора, полученной с использованием ТМ мишени составляет  $2.5 \pm 0.1$  г/см<sup>3</sup>, что очень близко к номинальной плотности объемного материала. Среднеквадратичная шероховатость поверхности составляет 3 нм. Осаждение с использованием ПМ мишени снижает плотность пленки на 16% ( $2.1 \pm 0.05$  г/см<sup>3</sup>) и увеличивает шероховатость на 25% (4 нм).

На Рис. 6 представлены картины излома пленок карбида бора, полученных распылением: а – твердой ТМ мишени и б – порошковой ПМ мишени. В поперечном сечении пленки являются достаточно плотными и однородными (Рис. 6). Рентгенофазовый анализ пленки, полученной ТМ распылением, показал, что пленка является аморфной.

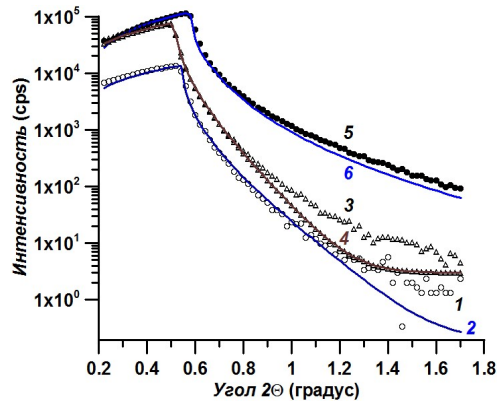


Рис. 5. Рефлектограмма: 1 – ТМ мишень, 450 °С, (2.6 г/см<sup>3</sup>), 3 – ТМ мишень, 200 °С, (2.4 г/см<sup>3</sup>), 5 – ПМ мишень, 300 °С, (2.1 г/см<sup>3</sup>), и, соответственно, 2, 4, 6 – результаты обработки. Ar, 12 мТорр. СЧ режим.

Элементный анализ мишеней и пленок показал, что состав ТМ и ПМ мишеней идентичен. Они содержат, помимо С и В, следы (суммарно до 2 ат.%) Al, Si, Ca. В ТМ мишени содержание кислорода не превышает 2 ат.%, а в ПМ – 3 ат.%. В полученных пленках может содержаться 4–10 ат.% кислорода. Следы остальных элементов, обнаруженных в мишенях, не превышают 1–2 ат.%. Пониженная чувствительность метода при регистрации легких элементов не обеспечивает проведение точного количественного анализа (оцененная инструментальная погрешность определения отношения атомов В/С составляет ±25%). Обнаружено, что независимо от режима горения разряда наибольшее количество бора содержат пленки, полученные распылением ПМ, в которых в среднем соотношение атомов В/С превышает на ~20–25% соотношение элементов в составе мишени. В пленках, полученных с использованием ТМ мишени, как правило, соотношение В/С на ~20 % меньше, чем в мишени.

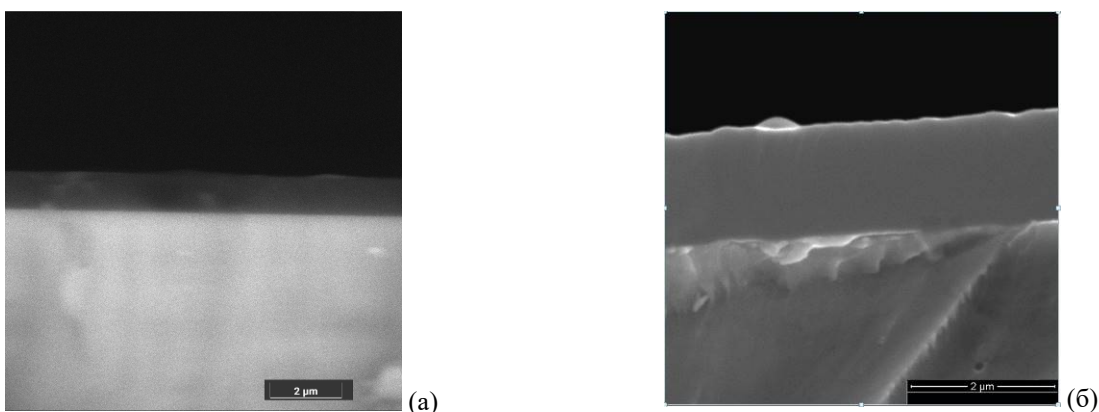


Рис. 6. Картина поперечного излома пленки карбида бора, полученной на Si-подложке распылением а – ТМ и б – ПМ мишеней. Ar, 12 мТорр.

#### 4. Заключение

Магнетрон с распыляемой мишенью из порошка В<sub>4</sub>С стабильно функционирует в режиме постоянного тока, высокочастотном (13.56 МГц) и среднечастотном (50 кГц)

режимах горения разряда. Характерными особенностями использования порошковой мишени является: 1) высокая температура поверхности мишени (до 900 °С в СЧ режиме при токе 0.5 А) и 2) повышенное напряжение горения разряда (от 650 до 900 В); 3) Скорости нагрева и охлаждения мишени не ограничены условиями, при которых исключается растрескивание твердой мишени; 4) Минимальная температура подложек без дополнительного подогрева составляет около 300 °С.

На поверхности пленок, полученных распылением порошковой мишени, во всех режимах отсутствуют особенности структуры, связанные с образованием крупных центров кристаллизации, что характерно для пленок, полученных с использованием DC режима распыления твердой мишени.

В<sub>4</sub>С пленки, полученные распылением порошковой мишени, являются аморфными и характеризуются хорошей адгезией к подложкам из кремния и стекла, плотной однородной структурой со среднеквадратичной шероховатостью поверхности 11–19 нм. Плотность пленок, полученных распылением твердой мишени (~2.5 г/см<sup>3</sup>) близка к табличному значению для В<sub>4</sub>С, а для пленок из порошковых мишеней ниже (2.1 г/см<sup>3</sup>).

Скорость осаждения пленок карбида бора при распылении твердой мишени примерно в 1.5 раза ниже, чем пленок, полученных распылением порошковой мишени. Скорость осаждения пленок в высокочастотном RF разряде ~5 раз ниже, чем скорость осаждения в среднечастотном разряде (50 кГц) для любого типа мишеней.

Микротвердость В<sub>4</sub>С пленок, полученных распылением порошковой мишени, составляет 10–16 ГПа, что ниже, чем при распылении твердой мишени (до 25–30 ГПа на Si подложке).

Содержание бора в пленках, полученных в магнетроне с порошковой мишенью при температуре подложки 300 °С, превышает на 20–25% содержание бора в мишени, а пленки, полученные распылением твердой мишени В<sub>4</sub>С, как правило, обеднены бором.

## Благодарности

Работа частично выполнена в рамках гос. задания ИЭФ УрО РАН №122011200365-3 и при частичной поддержке министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-10-1021-115 от 13.10.2021 (международный номер 15.SIN.21.0021. Исследования элементного состава пленок выполнены на оборудовании ЦКП “Пластометрия” ИМАШ УрО РАН.

## 5. Литература

- [1] M. Engwall, L.B. Bayu Aji, S.J. Shin, P.B. Mirkarimi, J.H. Bae and S.O. Kucheyev, Sputter-deposited low-stress boron carbide films, *J. Appl. Phys.*, vol. **128**, 175301, 2020, doi.org/10.1063/5.0022191
- [2] А.Г. Колесников, Ю.А. Крюков, Н.В. Горбунов, А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, С.А. Куликов, А.В. Чураков, А.В. Шадрин, Формирование тонких пленок карбида бора, обогащенного изотопом <sup>10</sup>B, при низких температурах, *Наноиндустрия*, **15**(5), 290, 2022, doi: 10.22184/1993-8578.2022.15.5.290.299
- [3] D. Depla, Sputter deposition with powder targets: An overview, *Vacuum*. vol. **184**, 109892, 2020, doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109892
- [4] M. Audronis, P.J. Kelly, A. Leyland, A. Matthews, A New Approach to the Deposition of Elemental Boron and Boron-Based Coatings by Pulsed Magnetron Sputtering of Loosely Packed Boron Powder Targets, *Plasma Process and Polym.* №4, 160, 2007, doi: 10.1002/ppap.200730603