ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИФИ»

На правах рукописи

Егоров Григорий Петрович

МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ПРИ МАГНЕТРОННОМ ОСАЖДЕНИИ

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук
Волков Андрей Александрович

Москва – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ..... 5

ГЛАВА 1. МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ, ВОЗНИКАЮЩИЕ В ПРОЦЕССЕ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ..... 10

1.1 Обзор современных методов получения тонких пленок..... 10

1.2 Влияние технологии на уровни напряжений в тонких пленках15

1.2.1 Стадии формирования пленочных структур 15

1.2.2 Дефекты в пленке..... 18

1.2.3 Структурно-зонные модели..... 19

1.3 Преимущества и недостатки методов измерения механических напряжений в тонких пленках 20

1.3.1 Измерение напряжений, базирующееся на измерении радиуса кривизны подложки 21

1.3.2 Рентгеноструктурные измерения 28

1.4 Распределение напряжений по толщине 29

1.5 Классификация существующих моделей возникновения механических напряжений в тонких пленках 31

1.5.1 Источники напряжений внутри пленки..... 31

1.5.2 Источники напряжений, связанные с границей раздела пленка/подложка 38

1.5.3 Источники напряжений, связанные с границей раздела пленка/вакуум..... 41

1.6 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1 43

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ..... 45

2.1 Атомарно-диспергирующая система с дополнительным разрядом 45

2.2 Устройство для измерения механических напряжений в тонких пленках «IN-SITU» 51

2.3 Экспериментальная установка 54

2.4 Методика проведения экспериментов 56

2.4.1 Подготовка образцов 56

2.4.2 Установка образца 59

2.4.3 Градуировка измерительного устройства 60

2.4.4 Измерение толщины пленок 62

2.4.5 Расчет средних напряжений 62

2.4.6 Особенности методики измерения внутренних напряжений.. 63

2.5 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2 67

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ФОРМИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ 68

3.1 Напряжения в пленке на начальной стадии осаждения 71

3.2 Кинетика напряжений при формировании сплошной пленки 73

3.3 Разрушение пленок. Определение уровня критических напряжений в системе пленка-подожка 79

3.4 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3 85

ГЛАВА 4. МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ 86

4.1 Модель для оценки напряжений на начальной стадии осаждения 89

4.2 Верификация моделей формирования напряжений для сплошной пленки 91

4.3 Кинетика изменения напряжений при росте непрерывной пленки 95

4.4 Механизм релаксации при остановке осаждения 95

4.5 Релаксация напряжений при взаимодействии с атмосферой воздуха 99

4.6 Механизм разрушения пленочных структур 99

4.7 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4 107

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ 111

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 113

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Расчет давления газа 124

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Вывод формулы для расчета средних напряжений в пленке 128

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Оценка погрешности определения удельных усилий S и средних напряжений σ_f 136

ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Оценка отклонения частоты $f_{изм}$, измеряемой во время эксперимента от частоты, измеренной во время градуировки $f_{мод}$ 141

ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Оценка применимости подходов балочной теории изгиба для расчета перемещений в подложке 145

ПРИЛОЖЕНИЕ 6. Оценка чувствительности измерений 151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Тонкие металлические пленки самой различной структуры и свойств применяются практически во всех областях современной науки и техники. Они используются в оптике в качестве фильтрующих и просветляющих покрытий, в машиностроении – для антикоррозионных и упрочняющих покрытий. В измерительной технике на основе тонкопленочной технологии изготавливаются термопары, терморезисторы и тензометры, в медицине тонкие пленки используются при изготовлении асептических повязок, покрытий на имплантах и протезах. Основное применение тонкие пленки нашли в микроэлектронике и наноэлектронике: при производстве интегральных микросхем, полупроводниковых приборов, элементов СВЧ техники, пленочных резисторов и конденсаторов, магнитных пленочных элементов памяти компьютеров, сверхпроводящих пленок, проводящих покрытий флюоресцирующих экранов электронно-лучевых трубок, фотоэлектронных умножителей и др.

Основным требованием к тонкопленочным структурам является сохранение их работоспособности на протяжении всего срока службы изделия. Одной из основных причин выхода из строя деталей и изделий с металлическими покрытиями является разрушение тонких пленок (отслоение, растрескивание), что вызвано совместным действием внутренних механических напряжений (далее – напряжений), возникающих в процессе их формирования (остаточных напряжений), и напряжений, возникающих во время эксплуатации.

Исследования, проведенные научными коллективами под руководством Р. Гоффмана, Д. Гоффмана, Р. Абермана, Дж. Торнтона, Р. Коха, Г. Виндишмана, Г. Абадиаса, Э. Чейсона, позволили добиться значительных успехов в выявлении общих закономерностей формирования напряжений в тонких пленках, а также указали на необходимость создания моделей, описывающих формирование напряжений в тонких пленках. Однако обнаружено, что результаты исследований напряжений в пленках, полученных разными методами, часто противоречат друг другу. Большое количество

предлагаемых в настоящее время моделей (более 10), описывающих причины возникновение напряжений, не позволяют однозначно судить о природе возникающих напряжений и определить критическое состояние системы «пленка-подложка». Работы Э. Клокхольма и М. Тулеса подчеркнули необходимость исследования роли напряжений в процессе разрушения (отслоения) пленок.

Поэтому экспериментальное исследование кинетики и физической природы напряжений в тонких, а также определение критического значения напряжений необходимо для прогнозирования работоспособности тонкопленочных структур и является актуальной научно-технической задачей. Рекомендации по условиям нанесения пленок, полученные в результате данной работы, имеют большое практическое значение

Цель работы – определение моделей формирования напряжений в металлических пленках во время их осаждения в вакууме и определение уровня критических напряжений в пленке, приводящих к отслоению пленки от подложки.

В соответствии с поставленной целью решены следующие **задачи**:

– разработана экспериментальная установка со специальной атомарно-диспергирующей системой (АДС) – магнетронной распылительной системой с дополнительным разрядом, позволяющей проводить осаждение металлических пленок в высоком вакууме;

– разработаны методика и устройство, позволяющие проводить измерения напряжений в тонких пленках “*in-situ*” во время их осаждения в вакууме и определять уровень критических напряжений;

– экспериментально исследована кинетика формирования напряжений в тонких пленках при различных сочетаниях пленка-подложка;

– верифицированы модельные представления о формировании напряжений в тонких пленках на основании комплексного анализа экспериментальных данных;

– экспериментально определены уровни критических напряжений, приводящего к разрушению тонкопленочной структуры;

– исследовано напряженное состояние системы «пленка-подложка» с целью установления роли напряжений в отслоении пленок.

Научная новизна и практическая значимость работы.

1. Проведена экспериментальная верификация моделей формирования напряжений на начальных стадиях, а также на стадиях формирования сплошной пленки.
2. Впервые экспериментально определены значения критических напряжений и деформаций, приводящих к отслоению пленок для случаев осаждения Al, Ti, Cu, Ta на медную подложку, а также для случая осаждения Ta на стеклянную подложку.
3. Впервые установлены закономерностях формирования напряжений в пленках Ta, Al, Ag в процессе осаждения на медную подложку
4. Предложен механизм развития отслоения тонких пленок, осажденных на поликристаллическую подложку.
5. Разработаны методика и устройство, позволяющие проводить измерения напряжений (удельных усилий) в тонких пленках «in-situ» непосредственно во время их осаждения; предлагаемое измерительное устройство отличается от традиционного емкостного датчика повышенной чувствительностью измерений.

Практическая значимость работы заключается в том, что результаты исследования позволяют разработать рекомендации по определению и учету напряжений в тонких пленках, которые формируются при их осаждении. Предложенная методика позволяет определять критический уровень напряжений и деформаций не только для магнетронного осаждения в вакууме, но для любого другого метода получения тонкопленочных покрытий. Установленные закономерности формирования напряжений в тонких пленках на

всех стадиях структурообразования расширяют представления о возможностях управления свойствами многослойных тонкопленочных структур. Совокупность полученных в работе результатов может быть использована в дальнейших углубленных разработках, направленных на формирование наноструктурных пленок с пониженным уровнем напряжений.

Методология и методы исследования.

Поставленные задачи решались аналитическими, численными и экспериментальными методами. Экспериментальные исследования проводились по стандартным и оригинальным методикам с использованием аттестованных приборов и контрольно-измерительной аппаратуры.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследований закономерностей формирования напряжений в тонких пленках в процессе их осаждения, после остановки осаждения, а также во время напуска атмосферы воздуха для двух типов подложки: поликристаллической и аморфной.
2. Экспериментально определенные уровни критических напряжений.
3. Разработанный механизм развития отслоения в тонких пленках.
4. Разработанная методика измерения интегральных напряжений в тонких пленках «in-situ».

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена детальным рассмотрением физических явлений и процессов, определяющих формирование напряжений в пленках, физической обоснованностью применяемых приближений, применением современных методов обработки экспериментальных данных, а также корреляцией полученных данных с результатами других исследователей.

По теме диссертации опубликовано 13 работ в научных журналах и сборниках трудов Международных и Российских конференций, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ. Основные положения

работы представлялись на следующих научных конференциях: Научная Сессия НИЯУ МИФИ–2010 и НИЯУ МИФИ–2013 (г. Москва, 2010 и 2013 гг.); IV Международная конференция «Деформация и разрушение наноматериалов», 25–28 октября 2011 г., Москва; IV Международная конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 1–5 октября 2012 г., Суздаль; XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13–18 2014, Moscow, Russia; 16th International Conference on Thin Films, 13-16 October 2014, Dubrovnik, Croatia.

ГЛАВА 1. МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ, ВОЗНИКАЮЩИЕ В ПРОЦЕССЕ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

1.1 Обзор современных методов получения тонких пленок

На сегодняшний день существуют различные классификации методов и средств осаждения тонких пленок: по способу генерации частиц; по типу осаждаемых частиц; по энергии и массе потоков, переносимых от источника к подложке; конструктивным особенностям или областям применения источников и т.д. Наиболее полная классификация методов осаждения покрытий в вакууме, по мнению автора, предложена в [1] и представлена на *Рисунке 1*. Состав и структура пленок, получаемых в вакууме, зависят от основных технологических параметров выбранного метода осаждения: давление в рабочей камере, $p_{вак}$; максимальная скорость осаждения, $V_{осажд}$; энергия осаждающихся атомов, молекул, ионов, кластеров, E.

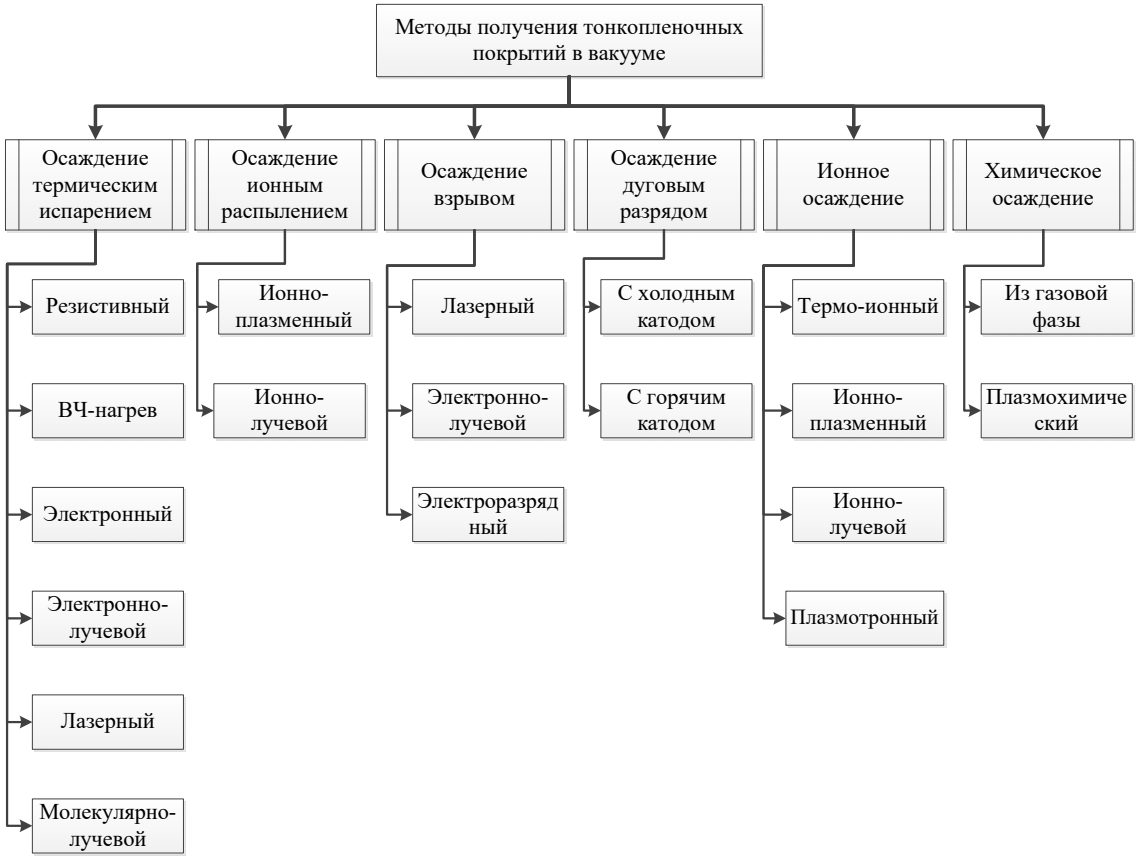


Рисунок 1 – Классификация методов получения тонкопленочных покрытий в вакууме [1]

Термическое испарение. Осаждение тонких пленок в вакууме методом термического испарения осуществляется путем подведения к веществу энергии достаточной для его активного испарения. В момент, когда температура вещества достигает температуры испарения $T_{исп}$, частицы покидают испаритель, переносятся в вакууме на подложку, где начинается процесс их конденсации на поверхности подложки в виде тонкой пленки. К достоинствам метода осаждения тонких пленок термическим испарением можно отнести: достаточно хорошую изученность метода (первые эксперименты проведены в конце XIX [2]), высокую чистоту осаждаемого материала (возможность осаждения при высоком и сверхвысоком вакууме, $p_{вак} = 10^{-4}…10^{-8}$ Па), универсальность (возможность нанесения пленок металлов, сплавов, полупроводников, диэлектриков) и относительную простоту реализации. Основными ограничениями метода являются: нерегулируемая скорость осаждения ($V_{осажд}$ = 0,1…1,0 мкм/с); низкая, непостоянная и нерегулируемая энергия осаждаемых частиц (E = 0,001…0,003 эВ), кроме того данный метод не обеспечивает достаточной воспроизводимости свойств пленок.

Осаждение взрывом. Получение тонкопленочных покрытий также возможно путем испарения вещества взрывом. Продукты взрыва с большой скоростью (энергия частиц может составлять величину порядка 1000 эВ) переносятся к подложке и конденсируются на ее поверхности. Достоинством метода является высокая скорость осаждения и хорошая адгезия получаемого покрытия. Однако этот метод не лишен недостатков большинства методов, основанных на термическом испарении, а именно: большая неравномерность толщины пленки, а также неуправляемость процесса в виду его кратковременности, наличие капельной фазы в паровом потоке.

Осаждение дуговым разрядом. В данном случае под действием сильноточных дуговых разрядов происходит эрозия вещества катода; образованная ионизированная фаза с большой скоростью (энергия частиц ~10 эВ) переносится в сторону подложки и конденсируется на

ее поверхности. Основными достоинствами данного метода являются: возможность получения большого коэффициента ионизации (КИ), который может варьироваться от 0,2 до 1,0; возможность получения пленок сплавов, нитритов, окислов, карбидов и т.п. Максимально возможная скорость осаждения ограничивается подводимой электрической мощностью и может варьироваться от 0,1 до 50,0 мкм/с. Основные недостатки – относительная конструктивная сложность; возможное наличие капельной фазы в осаждаемом потоке, а также нерегулируемая энергия осаждаемых частиц (E = 0,1-10,0 эВ).

Ионное осаждение. Методы ионного осаждения основаны на последовательной реализации двух процессов: 1) формирование плазмы исходного вещества; 2) ускорение полученной квазинейтральной плазмы с последующей конденсацией на поверхности подложки. К основным достоинствам метода следует отнести: широкий регулируемый диапазон энергий осаждаемых частиц; высокая скорость осаждения ($V_{\text{осажд}}$ = 0,1…50,0 мкм/с); чистота подложки. Главные недостатки – техническая сложность реализации, а также побочное распыление конструкционных материалов, что приводит к загрязнению плазмы и получаемой пленки.

Ионное распыление. Этот метод заключается в физическом выбивании атомов с поверхности твердого материала (мишени) отдельными налетающими атомами, ионами или молекулами. Выбитые с поверхности материала мишени атомы осаждаются в виде тонкой пленки на поверхности подложки. Ионное распыление имеет место, когда кинетическая энергия налетающих ионов превышает величину $4H$ (H – теплота сублимации). Различают ионно-плазменный и ионно-лучевой методы. При ионно-лучевом распылении осуществляется бомбардировка мишени пучком ускоренных ионов, сформированных в автономном ионном источнике. При ионно-плазменном распылении сама мишень является одним из электродов в газоразрядной камере, и ее бомбардировка осуществляется ионами, образующимися в результате газового разряда. К основным достоинствам метода следует отнести:

универсальность (можно наносить металлы, сплавы, диэлектрики, магнитные композиции), регулируемая скорость осаждения ($V_{осажд}$ = 10^{-3}…$5 \cdot 10^{-5}$ мкм/с) и относительно простая конструкция. К недостаткам – невысокая чистота осаждаемой пленки (из-за наличия рабочего газа), низкая и нерегулируемая энергия осаждаемых частиц (E = 3…5 эВ).

Особое место среди широкого класса устройств для генерации потока осаждаемых частиц на основе эрозии электродов в вакуумном разряде занимают магнетронные распылительные системы (МРС). Физической основой принципа действия магнетронного распылительного устройства является разновидность классического самостоятельного аномального тлеющего разряда в разреженном газе. Отличительной особенностью магнетронных распылительных устройств является наличие кольцеобразной замкнутой зоны скрещенных неоднородных электрических и магнитных полей, локализующих разрядную плазму непосредственно у мишени. Особенности работы МРС позволяют расширить технологические возможности обычных диодных и других разновидностей распылительных систем:

- повысить в несколько десятков раз скорость осаждения материалов, приблизив ее к скорости термовакуумного осаждения;
- на порядок понизить рабочее давление, что уменьшает загрязнение пленок газовыми включениями;
- исключить интенсивную бомбардировку подложек высокоэнергетическими электронами, т.е. устранить нагрев подложек и повреждение структур.

Кроме того, такие устройства обеспечивают длительный ресурс работы, что позволяет создавать установки полунепрерывного и непрерывного действия, удобные для эксплуатации в промышленных условиях. Несмотря на большое разнообразие применяемых модификаций магнетронных распылительных систем, каждая из них включает три основных конструктивных элемента: охлаждаемый катод, магнитную систему и анод. Схема, упрощенно

представляющая типичную конструкцию планарного магнетрона, представлена на *Рисунке 2* [3].

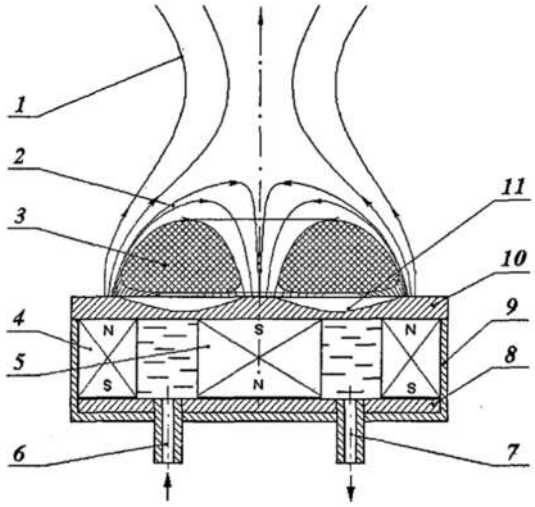


Рисунок 2 – Схема планарного магнетрона с дисковым катодом [3]: 1 – периферийное магнитное поле; 2 – арочная конфигурация магнитного поля (магнитная ловушка); 3 – тороидальная область локализации магнетронного разряда (область ионизации); 4 – периферийный кольцевой магнит; 5 – центральный цилиндрический магнит; 6 – подача охлаждающей жидкости; 7 – слив охлаждающей жидкости; 8 – магнитопровод; 9 – корпус магнетрона; 10 – распыляемый катод; 11 – кольцевая область эрозии распыляемого катода

Одним из недостатков магнетронных распылительных систем является сравнительно высокое рабочее давление во время осаждения, что может приводить к загрязнению пленки. Данную проблему способны решить МРС с дополнительным разрядом, в которых вблизи основного разряда формируется дополнительный разряд, который является суплементарным источником ионов и позволяет поддерживать основной разряд при более низких давлениях.

В заключение следует отметить, что на сегодняшний день отсутствуют общепринятые критерии оценки эффективности того или иного метода осаждения, что не позволяет сделать даже приблизительных оценок их экономической эффективности. Существующие критерии, например для ионных источников [4], не универсальны, т.е. не имеют прямых аналогов для

диспергирующих систем других типов, и требуют достаточно сложных специальных технических приемов их определения.

1.2 Влияние технологии на уровни напряжений в тонких пленках

Процесс формирования структуры тонких пленок является сложным. Исследования проводятся на протяжении последних 50 лет, и не прекращаются по сей день. Подробное описание эволюции структуры тонких пленок можно найти в монографиях, обзорах и статьях разных авторов [5-10]. Кроме того, более подробно можно ознакомиться также с процессами зародышеобразования [11, 12], роста зерен [13, 14], и роста кристаллов на атомарном уровне [15, 16]. В этом разделе будет дан краткий обзор имеющихся данных о структуре тонких пленок.

1.2.1 Стадии формирования пленочных структур

На сегодняшний день существует три основных принципа (механизма) роста пленок на подложке [11, 17] (*Рисунок 3*).

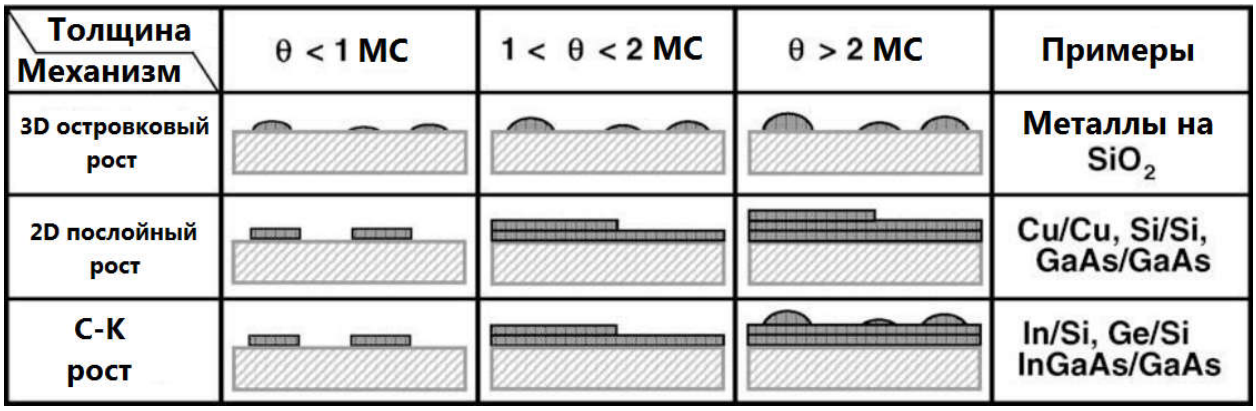


Рисунок 3 – Схематичное представление трех механизмов роста тонких пленок. Где θ – толщина материала нанесенного на поверхность в монослоях (МС) [10]

При *трехмерном (3D) островковом росте (механизм Фольмера-Вебера)* стабильные кластеры объединяются в 3D островки, которые, в свою очередь, путем коалесценции формируют непрерывную пленку. Такой тип роста характерен, когда адатомы связаны между собой гораздо сильней, чем с подложкой. Это часто наблюдается в случаях металлических пленок на

поверхности изолятора или загрязненных подложках (слабое взаимодействие на границе пленка/подложка и высокая энергия поверхности раздела фаз).

При *двумерном* (*2D) послойном росте (механизм Франка-ван дер Мерве)* энергия связи адатом-адатом приблизительно равна или меньше энергии связи адатом-подложка. Ярким примером 2D послойного роста является случай гомоэпитаксии на чистой подложке; кроме того существует множество примеров 2D гетероэпитаксии в системах металл/металл (например, Cd на W), металл/полупроводник (Fe на GaAs), полупроводник/полупроводник ($Si_{1-x}Ge_x$ на Si). Следует отметить, что при гетероэпитаксиальном росте, начиная с определенной «критической» толщины, непрерывно увеличивающаяся энергия упругой деформации может привести к возникновению механизма релаксации (например, формирование дислокаций несоответствия и/или увеличение шероховатости поверхности).

Третий возможный механизм роста, предсказанный в 1938 году учеными *Странски и Крастановым* (*С-К рост*) [18], является комбинацией первых двух. В данном случае после формирования гетероструктуры из одного или нескольких двумерных монослоев дальнейший послойный рост становится энергетически невыгодным, поэтому дальнейший рост происходит по механизму Фольмера-Вебера. Переход от двумерного послойного роста к трехмерному островковому обусловлен изменением упругой энергии [19]:

$$E_{\text{упр}} \sim \varepsilon^2 \cdot h \,, \qquad (1)$$

где $\varepsilon = (a_f - a_s)/a_s$ – характеризует несоответствие между параметром решетки пленки a_f и параметром решетки подложки a_s; h – толщина пленки.

Такой переход может иметь место в случае, если величина упругой энергии во всем объеме пленки, необходимая для роста дополнительного слоя больше величины поверхностной энергии, необходимой для формирования трехмерных островков. Следует отметить, что может происходить частичная релаксация энергии за счет дилатации верхних слоев трехмерного островка относительно

первых слоев пленки (*Рисунок 4*). Таким образом, переход от двумерного к трехмерному росту обусловлен снижением полной энергии системы [20, 21].

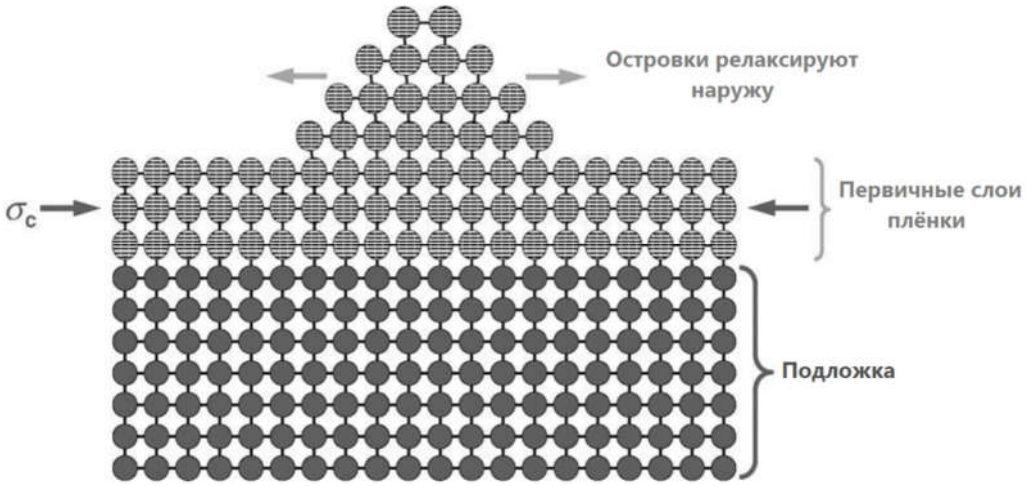


Рисунок 4 – Схематичное представление структуры, формируемой по механизму С-К. Показан случай, когда параметр решетки пленки больше параметра решетки подложки, т.е. пленка находится в сжатом состоянии (сжимающие напряжения σ_c) [10]

Независимо от того по какому механизму будет происходить процесс роста пленок, известно, что этот процесс условно можно разделить на несколько стадий, характеризуемых специфичными процессами в эволюции структуры: зародышеобразование, рост островков, коалесценция островков, формирование поликристаллических островков и каналов, развитие непрерывной структуры и рост толщины (*Рисунок 5*).

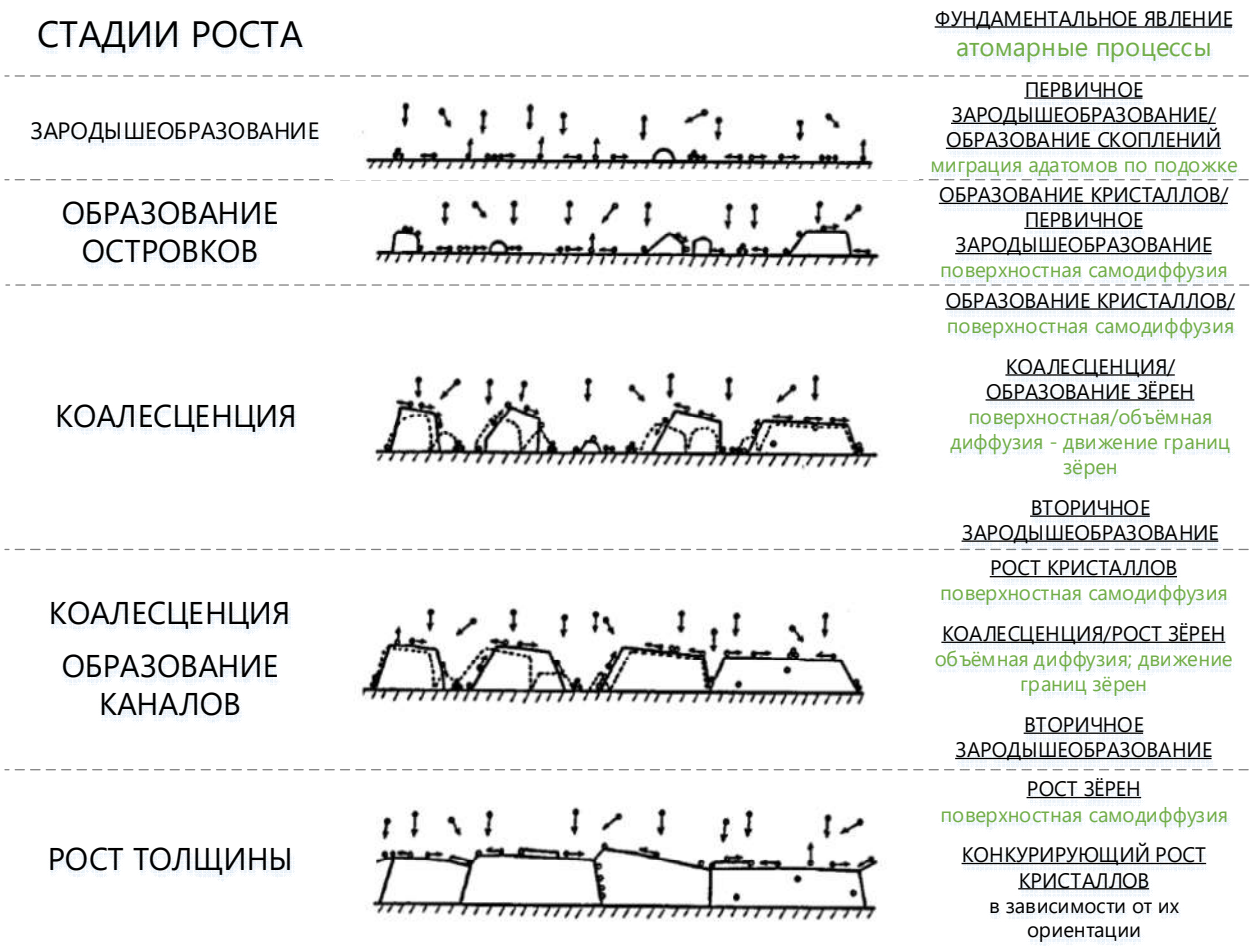


Рисунок 5 – Схематическое изображение, иллюстрирующее особенности основных стадий роста тонких пленок (построено на основании [9])

1.2.2 Дефекты в пленке

Систематические электронно-микроскопические исследования структуры пленок [22-30] выявили множество структурных несовершенств: линии дислокаций; дефекты упаковки; микродвойники и двойниковые границы; многопозиционные границы; границы зерен; дислокационные петли; тетраэдры точечных дефектов. Наиболее часто встречающимися дефектами в напыленных поликристаллических пленках являются дислокации и границы зерен. Исследования показали, что плотность дислокаций может составлять от 10^{10} до 10^{12} $см^{-2}$, а также то, что для ГЦК металлов предположительно существует несколько механизмов образования дислокаций: образование субграницы, состоящей из дислокаций в результате срастания двух островков с

кристаллическими решетками, слегка повернутыми друг относительно друга; образование дислокаций при срастании островков из-за несоответствия смещения атомов пленки и подложки друг относительно друга, вызванного разными параметрами решетки подложки и пленки; образование дислокаций на краях плоскостей от действия напряжений, действующих в непрерывной пленке; дислокации, оканчивающиеся на поверхности подложки, могут продолжаться в пленку; образование частичных дислокаций при коалесценции островков, содержащих дефекты упаковки, выходящие на поверхность островков.

1.2.3 Структурно-зонные модели

Конечная структура пленки, а также ее морфология определяются процессами диффузии и фундаментальными явлениями структурообразования: зародышеобразование, рост кристаллов, кристаллизация и др. Так как все эти процессы описываются температурными зависимостями Аррениуса, то скорости таких процессов контролируются соответствующими энергиями активации. На рост пленок помимо мобильности адатомов могут влиять: скорость осаждения [31], наличие примесей [32], бомбардировка энергетическими частицами [33]. Влияние нескольких параметров осаждения на конечную структуру и морфологию пленки нашло отражение в структурно-зонных моделях (СЗМ) (*Рисунок 6*), над созданием и развитием которых работало множество авторов [7, 34-46].

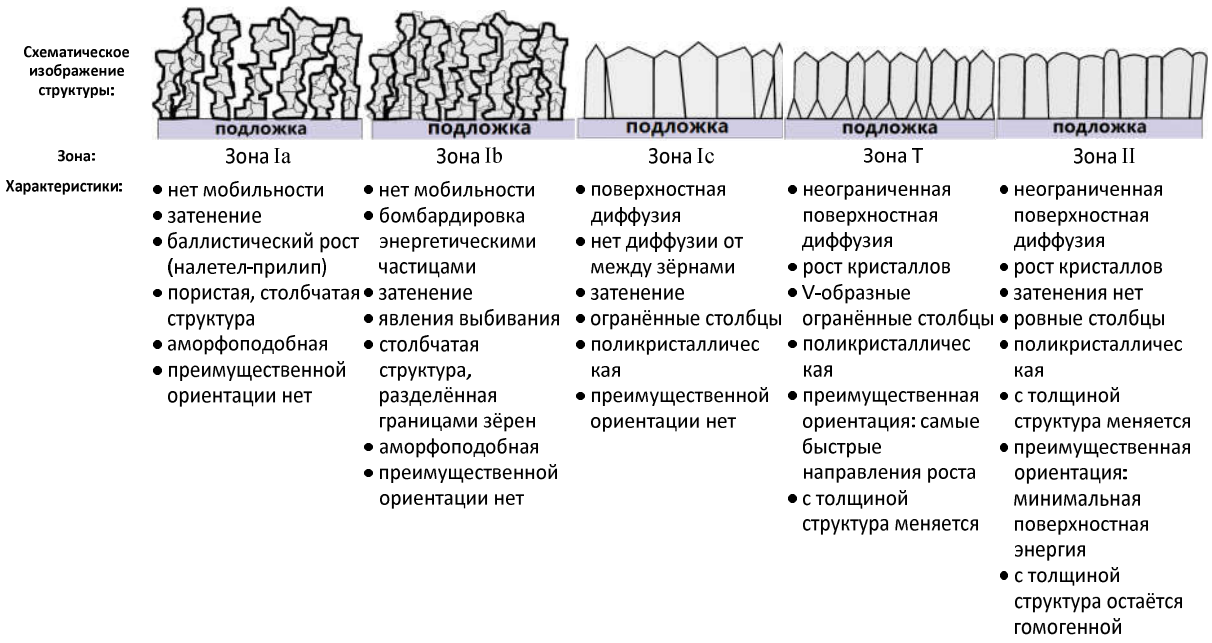


Рисунок 6 – Обзорное представление расширенной СЗМ (построено на основании [47])

Структурно-зонные модели классифицируют пленки в соответствии с их микроструктурой. Последняя в сильной степени зависит от поверхностной подвижности или от температуры поверхности роста. Поэтому СЗМ часто представляются в виде функции от гомологической температуры T, равной отношению температуры подложки T_s к температуре плавления осаждаемого материала $T_{\text{пл}}$. СЗМ является простым и эффективным методом качественной классификации микроструктур, наблюдаемых в тонких пленках, но они не дают количественного понимания механизмов роста пленок. Более того, следует быть аккуратным в использовании структурно-зонных моделей для предсказывания ожидаемой микроструктуры и свойств, так как кинетика роста пленок сильно зависит не только от гомологической температуры, но и от других факторов, например, шероховатости поверхности подложки [7].

1.3 Преимущества и недостатки методов измерения механических напряжений в тонких пленках

Методов прямого измерения механических напряжений, действующих внутри пленки, на сегодняшний день не существует. Напряжения определяются

косвенно: проводится измерение перемещений, которые вызваны действующими напряжениями. Затем проводится пересчет перемещений в напряжения по соответствующим формулам. Обсуждение адекватности такого преобразования и его допустимости выходят за рамки данной работы.

Существующие методы определения напряжений в тонких пленках можно разделить по типу используемого физического явления. Детальное описание инструментария, используемого при определении напряжений различными методами можно найти в [48-51]. Выбор подходящего метода может зависеть от множества факторов и нужд исследования: *in situ* или *ex situ* измерения; материал подложки; тип структуры пленка-подложка и т.д. Наиболее широко используются два основных метода для определения напряжений в тонких пленках. Первый метод основан на измерении кривизны подложки, которая изгибается в результате действия напряжений в пленке. Второй метод основан на непосредственном измерении упругой деформации в пленке с помощью рентгеновской дифракции. В первом случае для определения напряжений в пленке необходимо знать упругие свойства подложки, а во втором – упругие свойства материала пленки.

1.3.1 Измерение напряжений, базирующееся на измерении радиуса кривизны подложки

Наиболее распространенными методами определения напряжений в тонких пленках, осажденных на поверхность подложки в форме круга или балки (тонкой пластинки), основаны на измерении деформации подложки. Впервые определение напряжений в тонких пленках по средствам измерения кривизны подложки были проведены Стоуни [52]. Для подсчета напряжений ученый вывел формулу, которая связывает напряжение в пленке σ_f и радиус кривизны подложки R_s:

$$\sigma_f = \frac{E_s \cdot {t_s}^2}{6 \cdot R_s \cdot t_f}, \quad (2)$$

где E_s – модуль упругости подложки; t_s – толщина подложки; R_s – радиус кривизны подложки; t_f– толщина пленки.

Уравнение Стоуни основано на следующих допущениях:

- толщина пленки много меньше толщины подложки: $t_s \gg t_f$;
- толщина пленки много меньше радиуса кривизны подложки: $t_f \ll R_s$;
- перемещение подложки много меньше толщины подложки: $\delta \ll t_f$;
- пленка находится в условиях плоского напряженного состояния (изотропная подложка, случайно ориентированная поликристаллическая полоска, аморфное предметное стекло и т.д.).

К основным недостаткам формулы Стоуни следует отнести:

- формула выведена для случая, когда пленка покрывает всю поверхность подложки;
- Стоуни полагал, что напряжения в пленке одноосные, что для изотропных подложек не верно – напряжения двуосные. Корректную форму уравнения Стоуни, таким образом, в данном случае можно записать в виде [53]:

$$\sigma_f = \frac{E_s \cdot {t_s}^2}{6 \cdot (1-\nu_s) \cdot R_s \cdot t_f}, \quad (3)$$

где ν_s – коэффициент Пуассона подложки.

Для измерения напряжений часто используют тонкую анизотропную Si(001) подложку. В таком случае [53]:

$$\sigma_f = \frac{M_s \cdot {t_s}^2}{6 \cdot R_s \cdot t_f}, \quad (4)$$

где M_s – модуль двухосности (для изотропного материала: $M_s = E_s/(1-\nu_s)$); например, для Si(001) – M_s = 180,3 ГПа.

Со времени первого определения напряжений Стоуни (1909 г.) учеными проведено большое количество исследований с использованием самых

разнообразных техник. Чаще других в литературе можно встретить две конфигурации пленка-подложка: в виде диска и в виде балки (пластины).

При использовании метода изгибания консольной балки пленку осаждают на одну из поверхностей консольно-закрепленной балки. Кривизну балки находят, измеряя отклонение одного из ее концов, в то время как другой конец закреплен, или — по изгибу середины балки, если закреплены оба ее конца (*Рисунок 7*).

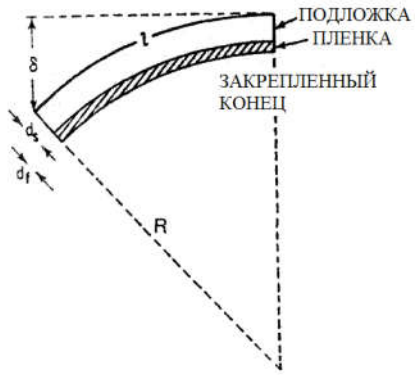


Рисунок 7 – Схематичное изображение измерения прогиба консольной балки [48]

При этом удельная сила *S*, равномерно распределенная по ширине пластинки, определяется через напряжения и толщину в пленке:

$$S = \sigma_f d_f = \frac{\delta E_s {d_s}^2}{3l^2(1-\nu_s)} \quad (5)$$

Подложку, как правило, выбирают длиной в 3—5 раз больше ее ширины. Для точного определения напряжений, необходимо измерять радиус кривизны подложки в большом диапазоне: от нескольких метров до нескольких километров, или измерять перемещение свободного конца в мкм. Результат достигался посредством: оптических [54-61]; емкостных датчиков [62-65]; методом вытравливания подложки [66]; механических [67], электромеханических [68] или магнитных методов [69-71] вынужденного возвращения образца в исходное состояние. Наиболее чувствительными

методами, позволяющими проводить измерения непосредственно во время осаждения, являются методы, использующие оптические (с применением лазера) и емкостные датчики. Эти методы позволяют определять напряжения в пленках во время начальных стадий роста, т. е. когда пленка состоит из изолированных островков. К основным недостаткам определения напряжений по кривизне подложки следует отнести то, что изменение кривизны подложки в процессе осаждения обусловлено совместной деформацией системы «пленка-подложка», т.е. в каждый момент времени кривизна будет определяться взаимной жесткостью осажденного слоя пленки и подложки. Поэтому уровень и распределение напряжений, как и чувствительность соответствующего измерительного устройства, будут зависеть от геометрии измерительной системы и физико-механических свойств пленки и подложки.

Емкостные датчики

Измерение прогиба балки. В основу емкостных датчиков положено измерение емкости конденсатора, образованного подвижной, прикрепленной к подложке, и неподвижной обкладками (*Рисунок 8*.). Во время осаждения тонких пленок изгиб подложки приводит к изменению расстояния межу обкладками, и, следовательно, к изменению емкости конденсатора. Подобные изменения емкости крайне малы (~пФ), поэтому для усиления сигнала такие конденсаторы часто включают в состав резонансных схем. Датчики перемещений, основанные на измерении емкости конденсатора, позволяют измерять чрезвычайно малые смещения. Связь между отклонением свободного края (искривлением подложки) и суммарным изменением емкости конденсатора можно записать в следующем виде [65, 72]:

$$d = \frac{3\omega(l-b)l^2}{4\pi C_0^2(l^2+bl+b^2)}\Delta C, \qquad (6)$$

где ω – ширина подложки; (l–b) – расстояние между эталонной и опорной пластинами; C_0 – начальная емкость; ΔC – изменение емкости.

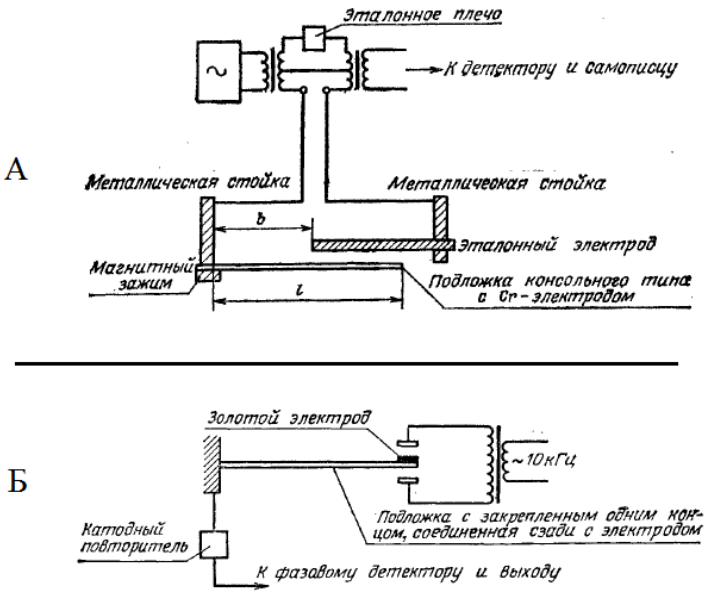


Рисунок 8 – Принципиальные схемы емкостных датчиков:
А – предложенная Уилкоком [65]; **Б** – предложенная Хиллом и Гоффманом [64]

Оптические датчики

Измерение прогиба балки. На сегодняшний день существует два принципиальных метода измерения кривизны подложки в виде балки с помощью лазера – метод сканирующего одиночного луча [55-61] и метод нескольких лучей [54, 73, 74].

А) При использовании сканирующего луча посредством поворота зеркала падающий луч сканирует поверхность подложки вдоль прямой линии (*Рисунок 9*).

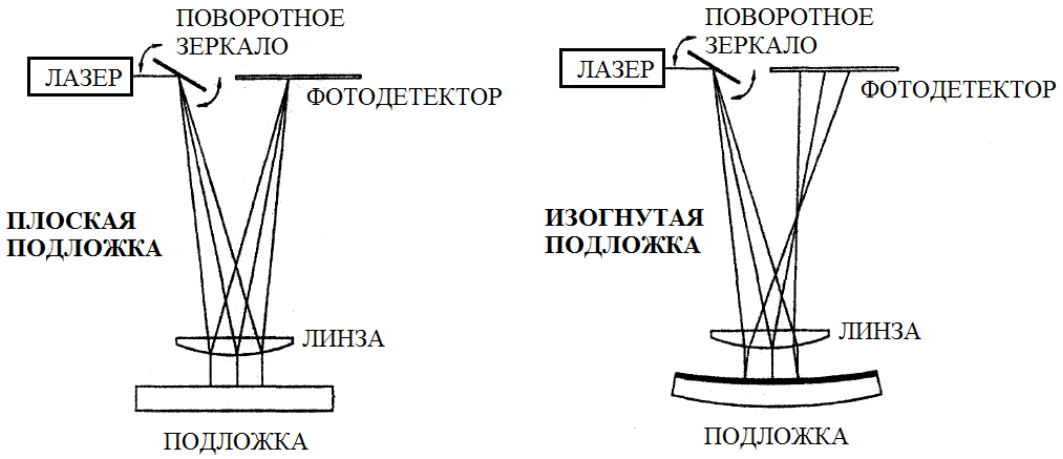


Рисунок 9 – Схематичное изображение метода сканирующего луча [75]

Для ненапряженной системы пленка-подложка поверхность является гладкой, поэтому отраженный луч сходится в одной и той же точке, независимо от положения сканирующей точки. Но если подложка изогнута, то луч отразится в другую точку детектора. Информация с фотодетектора переводится в зависимость углового отклонения 2Θ отраженного луча от падающего от расстояния *r* от реперной точки. Угол отражения зависит от кривизны подложки κ в точке сканирования:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{d^2\omega(r)}{dr^2} = \frac{d\Theta(r)}{dr} \quad (7)$$

Методами линейного регрессионного анализа зависимости Θ от *r* можно получить оценку κ, подставив которую в формулу Стонея можно определить напряжения в пленке.

Большинство доступных лазеров позволяют измерять кривизну до 10 км, что соответствует чувствительности по напряжениям ~0,2 МПа. Главным преимуществом данного метода, по мнению автора, является возможность получения информации о любой точке поверхности подложки, т.е. возможность получения реальной кривизны подложки. Основными недостатками является то, что, во-первых, время сканирования поверхности образца ограничивает его применение при измерениях непосредственно во время осаждения; во-вторых, появляется возможность получения ложной информации о перемещениях в случае небольшой вибрации образца как целого.

Б) Схематичное изображение метода нескольких лучей представлено на *Рисунке 10*.

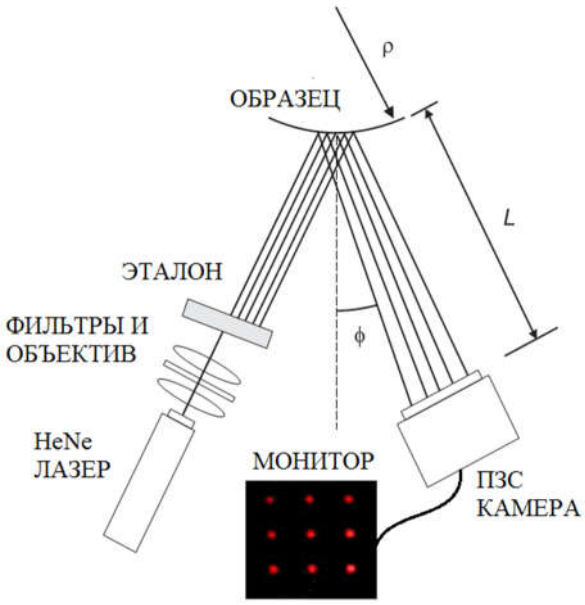


Рисунок 10 – Схематичное изображение установки датчика перемещений по методу нескольких лучей [73, 75]

В данном случае [54], лазерный пучок, проходя сквозь пространственный фильтр с фокусирующими линзами, падает на эталон, который генерирует несколько параллельных лучей, направленных на исследуемый образец. Лучи, отраженные от изогнутой поверхности образца, попадают на ПЗС-матрицу. ПЗС-матрица преобразует световые сигналы в цифровые и позволяет получать и анализировать изображение лучей на экране компьютера. При таком подходе искривление подложки определяется следующим образом [54]:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{\cos\phi}{2L}\left(1 - \frac{D}{D_0}\right), \quad (8)$$

где ϕ – угол отражения лучей; L – расстояние от образца до ПЗС-камеры; D – среднее расстояние между соседними отраженными лучами; D_0 – среднее начальное расстояние между падающими лучами.

Подставляя полученное значение кривизны в формулу Стоуни, можно определять напряжения в пленке непосредственно во время осаждения. В данном

случае вибрации и смещения установки как целого в данном случае не повлияют на результат измерений, так как все лучи во время измерения двигаются синхронно.

Измерение прогиба диска. При использовании дискового метода в качестве подложки выбирают круглую тонкую пластинку, а пленку осаждают на одну из сторон пластинки. Напряжения в пленке определяют измерением прогиба центра круглой пластинки. Для измерения прогиба диска, который может быть стеклянным, кварцевым или кремниевым, толщиной 25÷250 мкм, используются интерференционные полосы (кольца Ньютона) между диском и оптически плоской поверхностью. Зная прогиб диска на расстоянии r от его центра, напряжение можно записать в следующем виде:

$$\sigma = \frac{E_s {h_s}^2}{r^2 \cdot 3(1-\nu) h_f} \tag{9}$$

Дисковый метод хорошо подходит для измерения анизотропии напряжений, однако его чувствительность ограничена допустимой толщиной подложки. Уменьшение толщины ограничено как проблемами электростатического притяжения между подложкой и оптической плоскостью, так и непригодностью обычных соотношений между напряжением и смещением луча для очень тонких подложек. Основным недостатком данного метода является его неприменимость при измерении напряжений *in-situ.*

Использование монохроматических лучей в рассмотренных техниках может привести к сложностям при измерении кривизны прозрачных пленок толщиной ¼ длины волны излучения. Рассмотренные методы требуют отражающих поверхностей для определения кривизны.

1.3.2 Рентгеноструктурные измерения

Рентгеноструктурный анализ является мощным инструментом для выявления характерных признаков микроструктуры поликристаллических пленок, в частности, для измерения параметра кристаллической решетки.

Деформация кристаллической решетки может быть определена по данным рентгеновской дифракции, а напряжения рассчитаны из предположения линейного упругого искажения решетки. Детали теоретических аспектов, а также интерпретация измерений с помощью рентгеноструктурного анализа подробно описаны в [50, 76-80]. Существует три наиболее используемых техники измерения напряжений с помощью рентгеноструктурного анализа. Все они основанных на модели плоского напряженного-состояния: одно угловая, двух угловая и $\sin^2\psi$. Более подробно с каждой из перечисленных техник можно ознакомиться в обзорах [80, 81].

Основным недостатком методик, основанных на рентгеноструктурном анализе, является их неприменимость для измерения напряжений непосредственно во время осаждения.

1.4 Распределение напряжений по толщине

В общем случае распределение напряжений между пленкой и подложкой является сложным и неоднородным. Тем не менее, некоторые упрощения позволяют приблизиться к пониманию этой проблемы. На *Рисунок 11* схематично показано идеализированное распределение напряжений в поперечном сечении гомогенной пленки и свободно установленной подложки вдали от края.

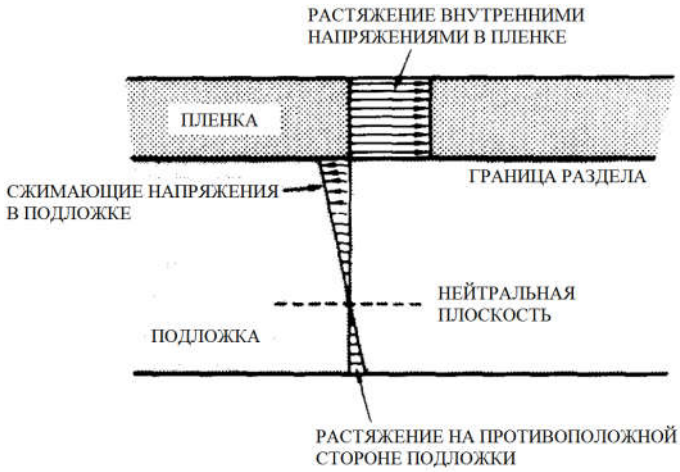


Рисунок 11 – Распределение напряжений в поперечном сечении пленки и подложки [82]

Распределение напряжений определяется требованиями равенства нулю суммарных нормальных сил и изгибающих моментов по всему поперечному сечению. Первое требование означает, что в подложке должны формироваться напряжения противоположного знака, поэтому на поверхности напряжения имеют противоположный знак. Второе требование означает, что подложка должна изогнуться, чтобы компенсировать изгибающий момент, создаваемый пленкой на одной из ее поверхностей. Поэтому напряжения в подложке должны менять знак, как показано на *Рисунке 11*. Если толщина пленки значительно меньше толщины подложки (например, в случае декоративных покрытий), то напряжения в подложке составляют лишь маленькую долю напряжений в пленке. В таких случаях возможно пренебречь изгибом подложки. Внутренние напряжения должны равняться нулю на свободном конце пленки (*Рисунок 12*). Как правило, внутренние напряжения относительно равномерно распределены по толщине пленки (как показано на *Рисунке 11*). Касательные напряжения на границе раздела пропорциональны толщине пленки и градиенту внутренних напряжений вдоль границ [83], поэтому касательные напряжения максимальны на краю пленки.

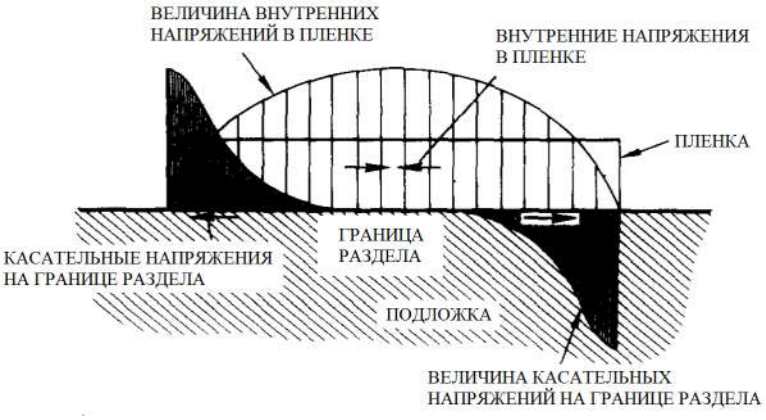


Рисунок 12 – Распределение касательных напряжений на границе раздела пленка – подложка [82]

1.5 Классификация существующих моделей возникновения механических напряжений в тонких пленках

По мнению автора, в зависимости от механизма источники возникновения механических напряжений в тонких пленах можно условно разделить на три группы: источники, связанные с внутренней структурой пленки; источники, связанные с границей раздела пленка – подложка и источники, связанные с границей раздела пленка – вакуум. Следует подчеркнуть, что данное деление условно, и что некоторые источники (механизмы) можно отнести сразу к нескольким группам.

1.5.1 Источники напряжений внутри пленки

Источники напряжений, связанные с границей растущих зерен

Модель, связывающая границы зерен с формирование напряжений в тонких пленках, впервые была предложена Финеганом и Гофманом [84]. Модель основана на следующем физическом доводе: по мере прохождения роста пленки через морфологические стадии (изолированные атомные кластеры-центры кристаллизации-островковая пленка-непрерывная пленка) межатомные силы притяжения, действующие в зазорах между соседними зернами, приводят к упругой деформации границ зерен. Такая деформация уравновешивается внутризеренными растягивающими силами, обусловленными адгезией пленки к подложке. В модели подразумевается, что силы адгезии пленки к подложке превышают внутризеренные силы притяжения. Среднее значение изменения положения атомов границы зерен из-за вынужденной релаксации Δ имеет следующий вид:

$$\Delta \sim \frac{ar - r^2/_2}{2a - r}, \tag{10}$$

где a – постоянная решетки объемного материала, r – расстояние наибольшего приближения, которое равно сумме ионных радиусов, $r = 2r_0$. Это значение было посчитано Спрингером [85] с использованием потенциала взаимодействия между двумя атомами. Вдоль границ зерен формируются локальные области

сжатия и растяжения, но результирующее напряжение является растягивающим. Выражение для внутренних напряжений в пленке согласно этой модели:

$$\sigma \sim \frac{E}{1-\nu}\frac{\Delta}{d}p, \tag{11}$$

где ν – коэффициент Пуассона; p – плотность упаковки.

Таким образом, для подсчета напряжений необходимо иметь информацию о конечном размере зерна и упругих свойствах. Подсчитанные значения напряжений для Cr [86, 87], Ni [88], алмазов [89], MgF_2 [90] находятся в хорошем соответствии с измеренными значениями. Зернограничная модель предсказывает обратную зависимость от размера зерна, что и наблюдалось многими исследователями [91-93]. Айтах [94] предложил физическую модель, похожую на модель Финегана и Гофмана, но с использованием потенциала Морса для подсчета силы, действующей сквозь границы зерен, и получил хорошее совпадение между подсчитанными и измеренными внутренними растягивающими напряжениями.

Перестройка внутренней структуры зерен

Одним из источников растягивающих напряжений в пленке могут являться дефекты (поры), которые появляются в результате рекристаллизации и перестройки структуры. Если самодиффузия осаждаемого материала достаточно велика (см. *Рисунок 6* – Зона II), то во время и после осаждения могут происходить процессы рекристаллизация [95]. При этом все виды дефектов (границы зерен, поры, точечные дефекты и т.д.) уничтожаются, что может привести к уплотнению пленки. Согласно Чодари [96], итоговое уплотнение пленки вносит вклад в растягивающую составляющую напряжений:

$$\sigma_{recr} = \frac{2E}{1-\nu}\Delta v_{ex}\left(\frac{1}{D_0} - \frac{1}{D}\right) \tag{12}$$

Используя данные работы [95] о морфологии и напряжениях в пленке может быть получено разумное значение $\Delta v_{ex} \sim 0{,}1$ нм. Однако следует заметить, что в выражении (17) не учтен вклад напряжений, связанный с релаксацией

напряженных участков из-за рекристаллизации. В зависимости от знака деформаций это могут быть растягивающие напряжения (например, из-за наличия неравновесных малоугловых границах зерен) или сжимающие (вследствие капиллярных явлений (напряжений)). Рассуждения Чодари были расширены в работе Дорнером и Никсом [97]. Последние получили выражения для скорости формирования напряжений, а также для подсчета напряжений во время отжига.

Дефектообразование, вызванное потоком энергетических частиц (нейтральных атомов)

Важным механизмом, который обнаруживается в пленках, полученных распылением является т.н. «атомарный наклеп» (atomic peening). Этот термин впервые был предложен Дерлем [98]. В соответствии с этим механизмом, напряжения формируются в результате бомбардировки поверхности осаждаемыми атомами («атомарный наклеп»), которые в случае распыления достигают поверхности, обладая значительной кинетической энергией. В условиях распыления осаждаемый атом может внедриться в маленькие междоузлия (пустоты), которые, оставаясь незаполненными, вызывают растягивающие напряжения, а с атомами внедрения – сжимающие напряжения. Позднее было проведено количественное моделирование данного механизма [99]. Оно основано на теории линейного каскада прямых столкновений «передаваемого распыления», предложенного Зигмундом [100]. Модель Зигмунда (модель «передаваемого распыления») основана на следующих допущениях:

- атомы смещены из их равновесных положений путем прямых и рикошетных столкновений, которые создают объемное искажение;
- при малой температуре осаждения ($T/T_{пл}$<0,25), перенос масс, а также подвижность дефектов настолько мала, что объемное искажение локализовано на месте;

- относительное объемное искажение *d* пропорционально числу атомов *n/N*, смещенных из своих равновесных положений:

$$d = \frac{K \cdot n}{N}$$

где *K* – коэффициент пропорциональности; *N* – атомная плотность.

Теоретическое обоснование данного предположения обсуждалось Кинчиным и Пизом [101]. С помощью рентгеновской дифракции получено экспериментальное доказательство искажения кристаллической решетки [102, 103]. На основании этих допущений, авторы получили выражение для сжимающих напряжений в пленке:

$$\sigma_f = k \cdot \Phi \cdot \sqrt{E_p} \cdot \frac{E \cdot M}{(1-\nu) \cdot D} \quad (13)$$

где *k* – множитель, содержащий число Авогадро и другие численные константы; *Ф* – поток ионов; E_p – энергия частицы; *E* – модуль Юнга; ν – коэффициент Пуассона; *M* – атомная масса частицы; *D* – плотность мишени.

Зависимость напряжений от молярного объема *M/D* показывает, что взаимодействие между энергетическими частицами и пленкой порождает деформации не постоянные, а зависящие от расположения атомов. Линейная зависимость между сжимающими напряжениями и *E·M/(1–ν)·D* экспериментально подтверждена для пленок, полученных распылением ионным пучком, магнетронным-, триодным- и диодным- методами [104]. Важной особенностью модели «передаваемого распыления» является предположение о том, что определяющее значение имеет импульс частицы, а не ее энергия [105]. Модели атомарного наклепа и «передаваемого распыления» обладают энергетическими ограничениями. При очень маленькой энергии налетающих частиц, порядка величины энергии смещения атомов (18÷29 эВ) для большинства материалов [106, 107], модель может быть неприменима из-за нарушения предположений линейной теории каскада. Кроме того при маленькой энергии нарушается предположение о сравнительной малой величине энергии

связи атомов по сравнению с E_p. Верхняя энергетическая граница применимости модели обусловлена процессами повторного (двойного) осаждения [108] и возможным нарушением целостности пленки из-за образования пор и пластического течения [109].

Примеси (включения)

В отсутствие бомбардировки высокоэнергетическими частицами как в осажденных, так и в испаренных пленках наблюдается пористая микроструктура, подобная массивному материалу. Она идентична структуре, получаемой при низкотемпературном испарении. При этом, как правило, наблюдаются, растягивающие напряжения. Однако, пористые структуры склонны к заполнению газами и внутреннему окислению. Следовательно, сжимающие напряжения, которые вызваны наличием примесей, наложенные на растягивающие напряжения могут или снизить растягивающие напряжения или образовать результирующие сжимающие напряжения. Степень данного влияния будет определяться температурой плавления материала (которая определяет долю пустот), его реактивностью и химической природой примесей. Точный механизм данного явления не определен, но модель примесей основана на концепции искажения кристаллической решетки, вызванной:

- объединением атомов, размеры которых отличны от основного кристалла;
- реакцией на границе зерен (таких как окисление или гидрирование), создающей фазу с другим молярным объемом;
- уменьшением поверхностной энергии зерен.

На сегодняшний день не разработаны количественные модели влияния примесей. Данные о напряжениях, как правило, коррелируют с концентрацией примесей, определенной с помощью спектроскопии. Исследования влияния кислорода [87, 110-115] показали, что в присутствии кислорода в пленках формируются, как правило, сжимающие напряжения. Повышение уровня сжимающих напряжений связывают также с включением (внедрением) водяного

пара во время или после осаждения [90, 116-119]. Однако в ряде работ было показано формирование растягивающих напряжений [87, 118, 120]. Взаимосвязь между сжимающими напряжениями и содержанием водорода отмечается для множества материалов [121-126]. Тем не менее, точный механизм, как для кислорода так и для водяного пара, не выявлен. Спектральный анализ показал, что пленки, полученные распылением, содержат некоторое количество рабочего газа [127, 128]. На сегодняшний день существует множество данных, которые связывают сжимающие напряжения в пленках, полученных распылением, с захватом инертного газа [129-131]. Однако, Торнтон [127, 132, 133] в серии экспериментов показал, что напряжения и внедрение газа являются независимыми явлениями.

Скрытый слой (модель Клокхольма и Берри)

Клокхольм и Берри [134] предложили модель, основанную на вынужденном сжатии (сокращении) и самодиффузии. Предполагается, что налетающие атомы изначально внедряются в растущий слой. Они формируют таким образом, поверхностный слой. Этот слой является неупорядоченным, потому что такие атомы быстро покрываются новым слоем, не успевая образовать упорядоченную структуру. Основной вклад во внутренние напряжения вносится во время отжига и сжатия (сокращения) неупорядоченных, аморфо-подобных структур, расположенных под непосредственно осаждаемым слоем (*Рисунок 13*).

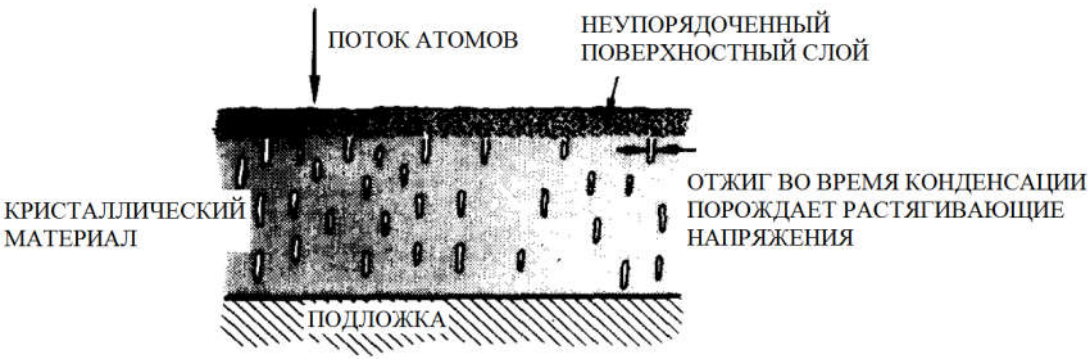


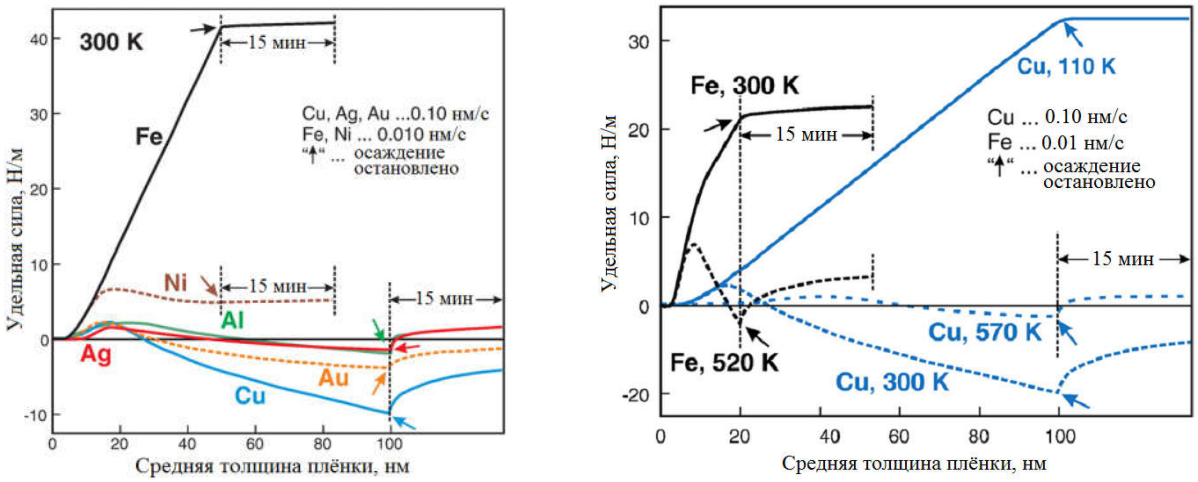
Рисунок 13 – Схематичное представление неупорядоченной кристаллизации, модели вынужденного сжатия [82]

Величина напряжений характеризуется количеством неупорядоченности изначально присутствующем до укладки последующего слоя. Величина напряжений, а также их температурная зависимость являются функцией скорости отжига Γ, относительно скорости осаждения R_0. Предполагается, что скорость отжига подчиняется температурной зависимости типа Аррениуса. Следовательно, когда $\Gamma \gg R_0$, т.е. температура осаждения высокая, то напряжения небольшие (сохраняется малое количество неупорядоченного материала); когда $\Gamma \ll R_0$ – температура осаждения низкая – напряжения большие. Предложенный механизм может возникать в термически активируемых процессах: рост зерен, аннигиляция дефектов и перенос массы вследствие поверхностной диффузии, которая становится значимой при температуре выше $T/T_{пл}$~0,3. Клокхольм и Берри подсчитали, что для согласования температурной зависимости внутренних напряжений, энергия активации поверхностной диффузии должна быть равна примерно половине объемного значения. Данная модель была успешно применена для объяснения обратной зависимости между внутренними напряжениями и температурой осаждения, наблюдаемой в испаренных [92, 135] и осажденных пленках [91, 136]. Данные как для металлических, так и для неметаллических осажденных пленок [136, 137] подтверждают модель формирования напряжений Клокхольма.

Кинетическая модель (модель Чейсона)

В соответствии с моделью Чейсона [138] из-за изменения химического потенциала поверхности сжимающие напряжения после коалесценции связаны с возникновением потока атомов с поверхности в границы зерен. Когда осаждение останавливается химический потенциал поверхности внезапно падает до равновесных значений. Как следствие избыточные атомы покидают границы зерен и происходит релаксация сжимающих напряжений. Модель Чейсона объясняет обратимые изменения напряжений, которые происходят во время и после остановки осаждения для пленок Фольмера-Вебера с высокой

подвижностью адатомов. На *Рисунок 14* показано резкое изменение растягивающих напряжений после остановки осаждения.



А **Б**

Рисунок 14 – **А:** Изменение удельной силы в пленке во время и после роста (по механизму Фольмера-Вебера) металлических пленок испаренных на слюду (001): Ag [139]; Au и Cu [140]; Al [141]; Ni и Fe [142]; **Б:** Изменение удельной силы в пленке во время и после роста (по механизму Фольмера-Вебера) металлических пленок при различных температурах осаждения: Fe на окисленную Si (001) [142]; Cu на слюду (001) [139]

При повторном осаждении, то есть в случае продолжения осаждения, наблюдается крутой наклон кривой, прежде чем достигается устойчивое значение [56, 99, 138, 143]. Согласно модели Чейсона такое поведение связано с диффузией атомов от границ зерен.

1.5.2 Источники напряжений, связанные с границей раздела пленка/подложка

Различное тепловое расширение

В тонких пленках возникает температурная составляющая напряжений в случае, если пленка находится при температуре, отличной от температуры осаждения. Эта составляющая обусловлена различием коэффициентов

термического расширения материалов пленки и подложки. Для одноосного приближения термическая составляющая σ_{th} рассчитывается по формуле [144]:

$$\sigma_{th} = E_f \cdot (\alpha_f - \alpha_s) \cdot (T_s - T_a) \quad (14)$$

где E_f – модуль Юнга пленки; α_f и α_s – средние значения коэффициентов термического расширения пленки и подложки соответственно; T_s – температура подложки во время осаждения; T_a – температура во время измерения.

Различные параметры решетки

В случае эпитаксиального (ориентированного) роста пленки, решетки пленки и подложки, как правило, отличаются в определенных кристаллографических плоскостях. Для пленки, осажденной на толстую подложку несоответствие параметров решетки f вдоль определенного направления в общем виде можно записать:

$$f = \frac{a_s^0 - a_f^0}{a_s^0}, \quad (15)$$

где a_f^0 и a_s^0 – параметры решеток (свободных от напряжений) пленки и подложки соответственно.

Если несоответствие не превышает критическую величину f_{crit}, которая обычно не превышает нескольких процентов, то первые слои могут расти псевдоморфно, то есть с идеальным совпадением расположения атомов пленки и подложки. Во время роста пленки несоответствие f компенсируется упругим деформированием пленки, что ведет к немедленному возникновению соответствующих *напряжений несоответствия* [145, 146]. Напряжения несоответствия могут достигать значения порядка 10^9 – 10^{10} Па, что является существенным вкладом в сравнении с другими источниками напряжений [147]. При достижении определенной толщины t_{crit} энергетически выгодным становится введение дислокаций несоответствия для полной или частичной релаксации накопленных деформаций. В последние десятилетия были приложены большие усилия для теоретического нахождения f_{crit} и t_{crit}. Основную сложность вызывает подсчет

энергии дислокаций U_{md}, которая включает в себя энергию рассогласования атомов и энергию локальной деформации дислокации несоответствия. Наиболее часто встречаются два аналитических подхода: один базируется на модели Френкеля-Конторовой [148, 149], другой – на модели Вольтерра [150]. Обе модели достаточно хорошо подтверждаются экспериментами, но ввиду упрощенных гипотез, обе дают заниженные теоретические значения f_{crit} и t_{crit}, в сравнении с экспериментальными.

Химические реакции и взаимная диффузия

Как известно, две твердые фазы (в нашем случае: подложка *S* и пленка *F*) при соединении могут подвергаться химическим реакциям, в результате чего на границе раздела может образоваться новая фаза – F_pS_q. Информацию о возможных химических реакциях можно получить из фазовых диаграмм. Очень часто подобные химические реакции сопровождаются возникновением значительных напряжений. Как было показано Жангом и Дерлем [151], величину и знак таких напряжений невозможно получить путем простого сравнения объемов исходных компонентов $(pF+qS)$ с продуктами химической реакции F_pS_q. После формирования непрерывного слоя F_pS_q, разделяющего *F* и *S*, скорость последующей химической реакции будет определяться диффузией частиц *F* и *S* в промежуточный слой. Если один из компонентов более мобилен, то новая фаза будет расти преимущественно на границе со стороны менее мобильного компонента. Поэтому стоит учитывать только объем менее подвижной фазы, что объясняет наличие сжимающих напряжений при формировании $PtSi_2$ или $PdSi_2$ [152]. Дополнительный вклад в напряжения могут вносить подвижные частицы, которые внедрены в подложку и диффундируют в растущую пленку. Аберманн [153] исследовал внутренние напряжения в чистых пленках Al, полученных испарением на Al пленки-подложки, которые были получены при повышенном парциальном давлении O_2, и поэтому содержащих значительное количество растворенного кислорода. В данном случае наблюдалась миграция O в чистую пленку, которая приводила к возникновению растягивающих напряжений. С

другой стороны, Винау [154] наблюдал сжимающие напряжения во время взаимной диффузии O из сверхпроводящей пленки-подложки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в пленки Ag и Au при температуре выше 570 К. Это указывает на различные механизмы формирования напряжений в рассмотренных случаях.

1.5.3 Источники напряжений, связанные с границей раздела пленка/вакуум

Ввиду того что, количество межатомных связей на поверхности меньше, равновесное межатомное расстояние изолированных поверхностных слоев отличается от такового для объемного материала. Следовательно, если поверхностные слои уложены когерентно с кристаллографическими плоскостями подложки, то они будут подвержены напряжениям поверхностного натяжения или *поверхностным напряжениям*. Физический смысл «поверхностных напряжений» связан с расширением термодинамического понятия «поверхностное натяжение», которое было введено для описания поверхностей жидкостей. Первоначально поверхностное натяжение γ является свободной энергией Гиббса, необходимой для создания единицы площади жидкой поверхности (A): $\gamma = (\partial G/\partial A)_{P,T,n}$. Свободная поверхностная энергия γ для твердых тел определяется подобным образом при условии, если атомная плотность поверхности твердого тела остается неизменной во время наращивания (расширения). Кроме того, в твердых телах новая поверхность может быть получена упругим растяжением уже существующих поверхностей, т.е. уменьшением соответствующей поверхностной плотности. Изменение свободной энергии, вследствие упругой деформации поверхностей, может быть посчитано посредством тензора поверхностного натяжения g_{ij} [155]:

$$g_{ij} = (1/A)\partial(\gamma A)/\partial\varepsilon_{ij} = \gamma\delta_{ij} + \partial\gamma/\partial\varepsilon_{ij}, \quad (16)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера.

Более подробное и глубокое объяснение поверхностных напряжений может быть найдено в [156]. На сегодняшний день наиболее популярными

моделями развития концепции поверхностных напряжений являются деформационные поля Лапласа [63, 157], модель Спепена [158], модель Флоро [159]. Основным недостатком всех моделей, связанных с поверхностным напряжением, является отсутствие абсолютных значений поверхностных напряжений, измеренных экспериментально.

Не смотря на большое количество данных о напряжениях в тонких пленках, на сегодняшний день не существует общей теории, описывающей формирование напряжений в них. На основании существующих данных можно сказать, что процессы формирования напряжений являются очень чувствительными к условиям проведения эксперимента (метод получения тонких пленок). Существующие модели в большинстве своем дают лишь частичное понимание природы, а экспериментальные результаты часто противоречат друг другу, что ставит под сомнение ту или иную модель. Кроме того, ни один из механизмов не в состоянии дать ни количественной ни качественной оценки достижения критического состояния в пленке, т.е. определения условий, определяющих разрушение тонкопленочных структур.

1.6 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

1. Существует большое разнообразие методов получения тонкопленочных покрытий. Выбор того или иного метода зависит от множества факторов, таких как: экономичность, экологичность, энергетическая эффективность, простота технологического процесса и др. Особое место в ионном распылении занимают МРС. МРС являются наиболее гибким и перспективным методом получения тонких пленок, они позволяют получать чистые и равномерные по структуре пленки в широком диапазоне скоростей осаждения. МРС, которая может быть использована в исследованиях по формированию напряжений в пленках, должна отвечать следующим требованиям:
   - сохранять высокую эффективность работы в высоком вакууме;
   - иметь широкий рабочий диапазон (давление, ток, напряжение);
   - обеспечить отсутствие нагрева поверхности подложки рабочим газом;
   - полностью исключить образование капельной фазы в рабочем объеме и попадание ее на образец.

   Стандартные магнетронные системы не обеспечивают выполнения всех этих требований, поэтому необходима существенная модернизация МРС для проведения экспериментальных исследований.
2. Проведенные исследования позволили добиться значительных успехов в выявлении общих закономерностей формирования напряжений в тонких пленках. Они также указали на необходимость создания моделей и механизмов, описывающих формирование напряжений в тонких пленках. Однако, обнаружено, что результаты исследований напряжений в пленках, полученных разными методами, часто противоречат друг другу. В настоящее время предложено более 10 различных моделей, описывающих природу возникновения напряжений, но все они дают неполное понимание природы напряжений и требуют развития и уточнения.
3. Не существует универсального метода измерения напряжений в тонких пленках. Методы, основанные на рентгеноструктурном анализе, позволяют

получить непосредственное распределение напряжений по толщине, а также количественно оценивать величину напряжений в любом направлении подложки (т.е. анизотропию напряжений). Существенным недостатком рентгеноструктурных измерений является невозможность их применения для измерений *in-situ*, т.е. во время осаждения. Методы, основанные на измерении радиуса кривизны подложки, позволяют получать данные непосредственно во время осаждения. Применение оптических датчиков может быть ограничено в связи со сложностью применяемого оборудования, его дороговизной и трудоемкой отладкой датчика. Емкостные датчики требуют минимальных трудозатрат при подготовке и проведении эксперимента. Это делает их применение наиболее перспективным для наших целей.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Атомарно-диспергирующая система с дополнительным разрядом

Для проведения экспериментальной верификации моделей формирования напряжений в тонких пленках на всех стадиях осаждения разработана экспериментальная установка с атомарно-диспергирующей системой (АДС) и устройство для измерения напряжений в тонких пленках [160].

Для выбора устройства, позволяющего получать высокочистые покрытия, проведен анализ физических процессов осаждения. На основании анализа предложен ряд критериев, которые, с одной стороны, базируются на физических представлениях о процессах в АДС, а, с другой стороны, дают возможность проведения экономической оценки целесообразности применения распылительных устройств в выбранном технологическом процессе.

Энергетическая эффективность АДС - K^1. Это отношение реального потока F и максимально возможного потока F_{max}:

$$K^1 = \frac{F}{F_{max}} = \frac{\Delta M \cdot E_{\text{субл}}}{N \cdot M_{\text{ат}} \cdot \Delta t} \ , \qquad (17)$$

где ΔM – изменение массы диспергируемого вещества за время Δt; N – потребляемая мощность; $E_{\text{субл}}$ – энергия сублимации диспергируемого вещества; $M_{\text{ат}}$ – атомная масса диспергируемого материала.

Данный критерий фактически представляет собой «энергетическую цену диспергированного атома», нормированную на величину энергии сублимации диспергируемого материала. Измерение данного параметра не представляет трудностей. Энергия сублимации для большинства материалов является табличным значением. Остается провести простейшие замеры: измерение веса мишени и затраченной мощности.

Коэффициент использования катода (мишени) K^2. Данный коэффициент является общепризнанным для характеристики магнетронных распылительных систем. Он является безразмерным и равен отношению изменения массы катода (ΔM) к его первоначальной массе (M_o):

$$K^2 = \Delta M / M_0 \tag{18}$$

Коэффициент газовой эффективности K^3. Это отношение атомарного потока с поверхности диспергируемого объема (F, атом/сек) к скорости расхода газа в системе ($F_{\text{газ}}$, атом/сек):

$$K^3 = F / F_{\text{газ}} \tag{19}$$

Экспериментальное определение данного параметра можно произвести как отношение массы диспергированного материала к массе израсходованного газа. Данный критерий не применяется для термодиспергирующих и лазерных систем.

Критерий капельной фазы K^4. Это количественная оценка процента капельной фазы в потоке диспергируемого материала, т.е. отношение массы, диспергированной в виде капельной фазы ($\Delta M_{\text{кап}}$), к общему количеству распыленного материала (ΔM):

$$K^4 = \Delta M_{\text{кап}} / \Delta M \tag{20}$$

Содержание капельной фазы в атомарном потоке может также изменяться в процессе стационарной работы в зависимости от скорости расходования диспергируемого материала. Для определения наличия капельной фазы наиболее приемлемым является анализ электронно-микроскопических снимков.

Коэффициент направленности диспергированного потока K^5.Для большинства технологических операций наиболее приемлемым было бы диспергирование атомарного потока в строго фиксированном направлении с одинаковой энергией. Тогда параметры наносимого слоя можно было бы

строго контролировать. Однако, ни одна из существующих АДС не обеспечивает идеально направленного и энергетически однородного потока. Поэтому представляется целесообразным ввести характеристику энергетической однородности потока с учетом его направления. Такой характеристикой предлагается выбрать соотношение потока на поверхности диспергируемого материала в направлении обрабатываемой поверхности ($F_{\perp}$) к полному потоку диспергируемого вещества (F):

$$K^5 = (F_{\perp})/(F) \tag{21}$$

Измерение данного параметра следует провести для каждого типа АДС, сравнивая скорость осаждения распыляемого материала с использованием коллимирующих пластин и без них. При правильном выборе рабочих параметров АДС, для систем перераспыления ионным пучком K^5 должен быть наиболее высоким, а для ТДС – наиболее низким.

Предлагаемые к использованию критерии сопоставления АДС не являются чем-то принципиально новым. Аналогичные критерии успешно применяются для характеристики ионных источников в течении многих лет. В *Таблица 1* приведено сопоставление предлагаемых критериев с их аналогами для ионных источников [4]. Другие критерии эффективности работы ионных источников, такие как яркость, эмиттанс, фокусируемый ионный ток, его плотность, первеанс и степень модуляции ионного пучка, либо не имеют прямых аналогов для диспергирующих систем, либо требуют достаточно сложных специальных технических приемов их определения.

Таблица 1 – Сравнение критериев эффективности АДС и ионных источников

	Наименование критерия для АДС	**Наименование критерия для ионного источника [4]**
K^1	энергетическая эффективность диспергирования	энергетическая цена иона
K^2	коэффициент использования диспергируемого вещества	коэффициент использования рабочего вещества
K^3	коэффициент использования рабочего газа	газовая эффективность
K^4	доля капельной фазы	доля содержания ионов
K^5	коэффициент направленности диспергированного потока	угол расходимости пучка

МРС с дополнительным разрядом лучше всего удовлетворяют рассмотренным критериям. Такие системы позволяют наносить покрытия в относительно высоком вакууме, что позволяет получать чистые покрытия (с небольшим содержанием примесей). Кроме того, МРС с дополнительным разрядом обладают низкой чувствительностью к атмосфере реакционного газа, который может быть подан в объем где отдельно происходит напыление.

Для получения высокочистых покрытий автором разработана АДС – магнетронная распылительная система с дополнительным разрядом. При разработке АДС исходными параметрами были размеры имеющейся цилиндрической рабочей камеры: внутренний диаметр D = 210 мм и расстояние между фланцами $d_{фл}$ = 234 мм (объем рабочей камеры составлял примерно 8 л). Для возникновения дополнительного разряда разработан специальный канал в системе подачи газа. Для определения геометрических размеров канала выполнен расчет распределения давления в системе подачи газа. Основные положения расчета представлены в ПРИЛОЖЕНИИ 1. Результаты расчета представлены на *Рисунке 15*.

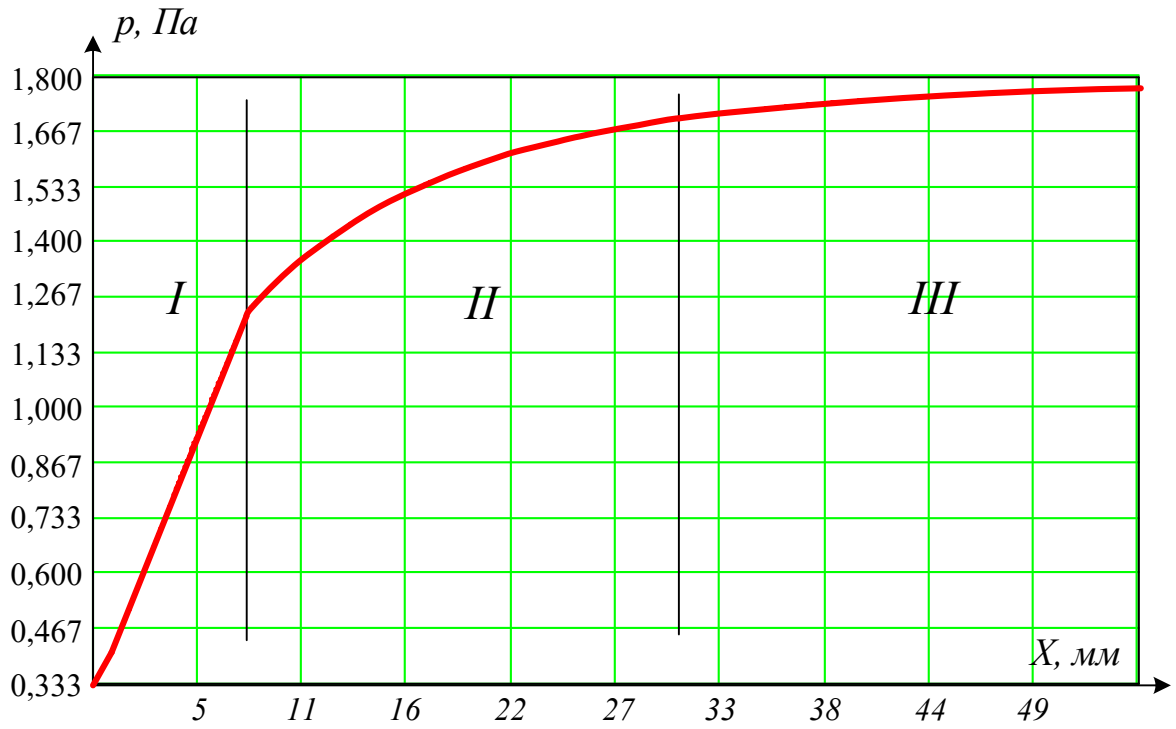


Рисунок 15 – Распределение давления вдоль канала подачи газа. Зона I – плоский элемент у выхода из канала; зона II – промежуточный цилиндрический элемент канала; зона III – плоский элемент у входа в канал

Из *Рисунок 15* видно, что в промежуточной зоне II давление примерно в 6-7 раз выше, чем в начале зоны I, где загорается основной разряд. В зоне II уровня давления достаточно, чтобы загорелся дополнительный разряд. Выполненный расчет показал, что при относительно низком уровне давления в зоне основного разряда, давление в канале дополнительного разряда в несколько раз (≈6÷7) выше. Данная особенность позволяет вначале сформировать дополнительный разряд (*Рисунок 18 – А*), который является вторичным источником ионов для основного (*Рисунок 18 – Б*). Данная особенность позволяет формировать основной разряд при относительно низких уровнях давления: 0,067÷0,200 Па. Вид разработанного устройства представлен на *Рисунке 16*.

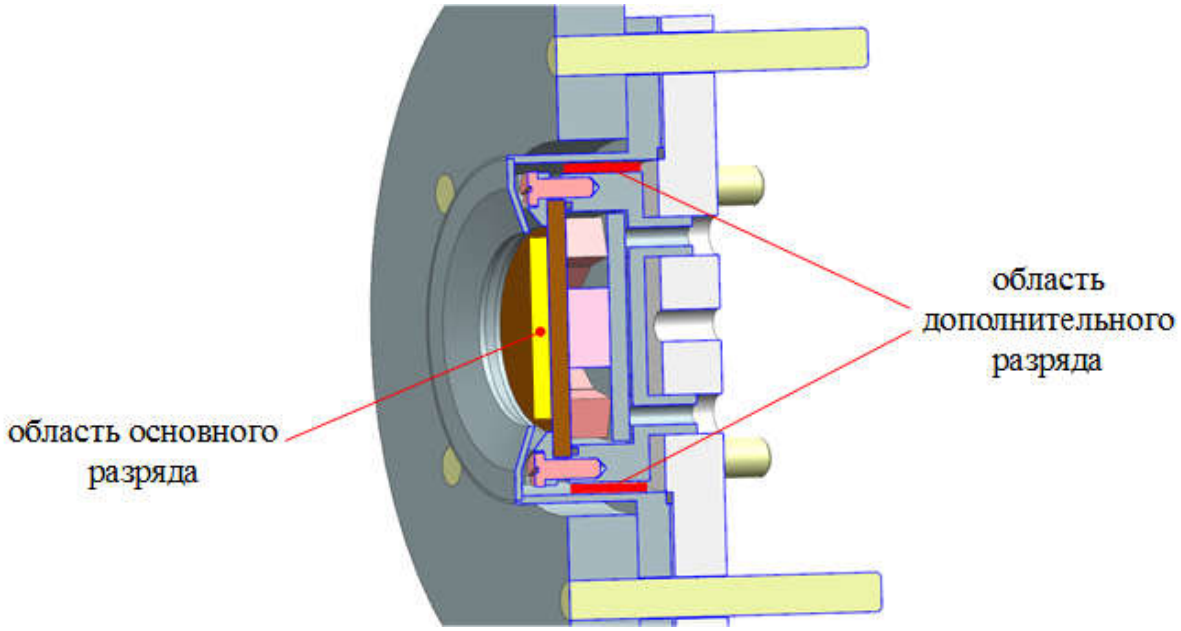


Рисунок 16 – Вид разработанной АДС

Вольтамперные характеристики полученной системы представлены на *Рисунке 17*.

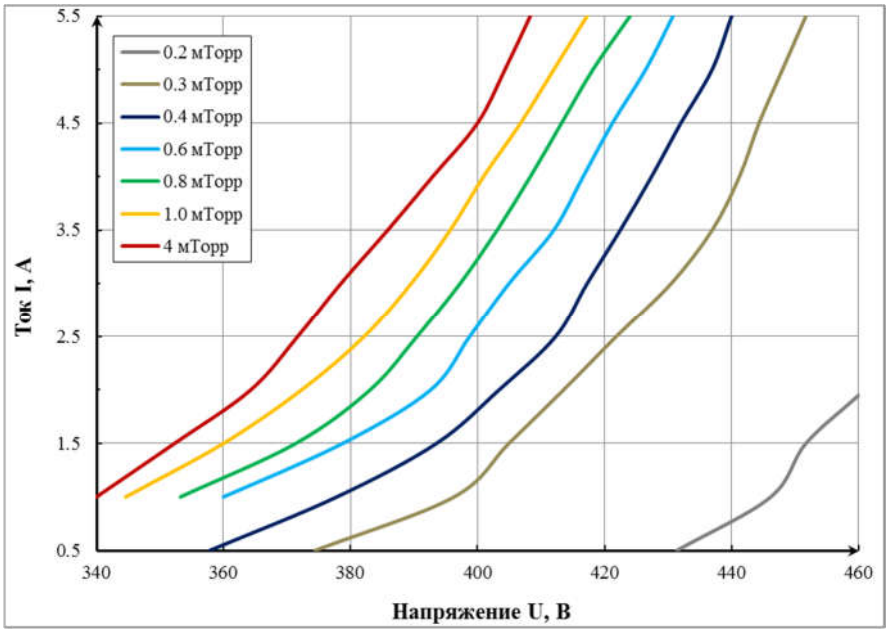


Рисунок 17 – Вольтамперные характеристики высоковакуумного магнетрона на медном катоде в зависимости от давления рабочего газа (аргона)

На *Рисунке 18* – А показан дополнительный разряд, горящий в специальной области АДС; на *Рисунке 18* – Б показаны дополнительный и основной разряды, горящие одновременно.

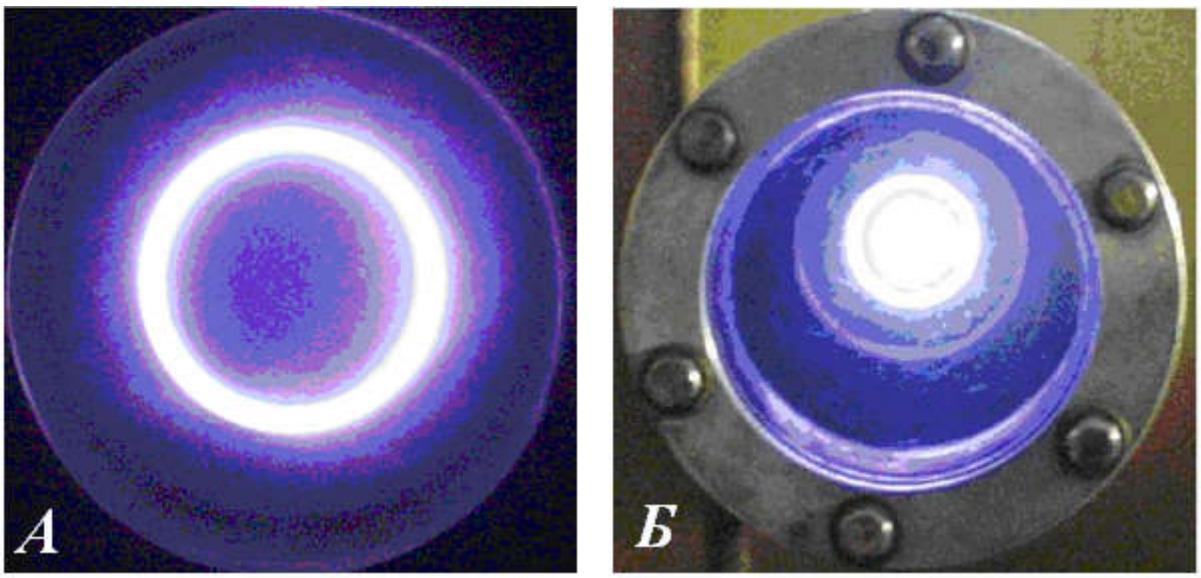


Рисунок 18 – Вид через смотровое окно на работающую АДС

2.2 Устройство для измерения механических напряжений в тонких пленках «IN-SITU»

Для измерения напряжений в тонких пленках “in-situ” использован метод, основанный на измерении кривизны консольно-закрепленной подложки. Для проведения измерений прогибов (перемещений) свободного края подложки в широком диапазоне величин проведен анализ используемых в литературе измерительных схем и экспериментальных данных, получаемых с их помощью. На основании проведенного анализа разработано и изготовлено измерительное устройство для определения прогибов консольной пластины длиной L = 50 мм, шириной b = 10 мм, толщиной $t_s \approx 0{,}15$ мм. Использование, например, оптического датчика сильно бы усложнило проведение измерение, ввиду сложности и дороговизны используемого оборудования (лазеры, светочувствительные покрытия). Поэтому в основу измерительного устройства был выбран емкостной датчик.

Принципиально измерительное устройство можно разделить на 2 части. Первая часть располагается непосредственно в объеме рабочей камеры. Вторая часть – устройство, которое обрабатывает и оцифровывает сигнал, поступающий из камеры, находится вне камеры.

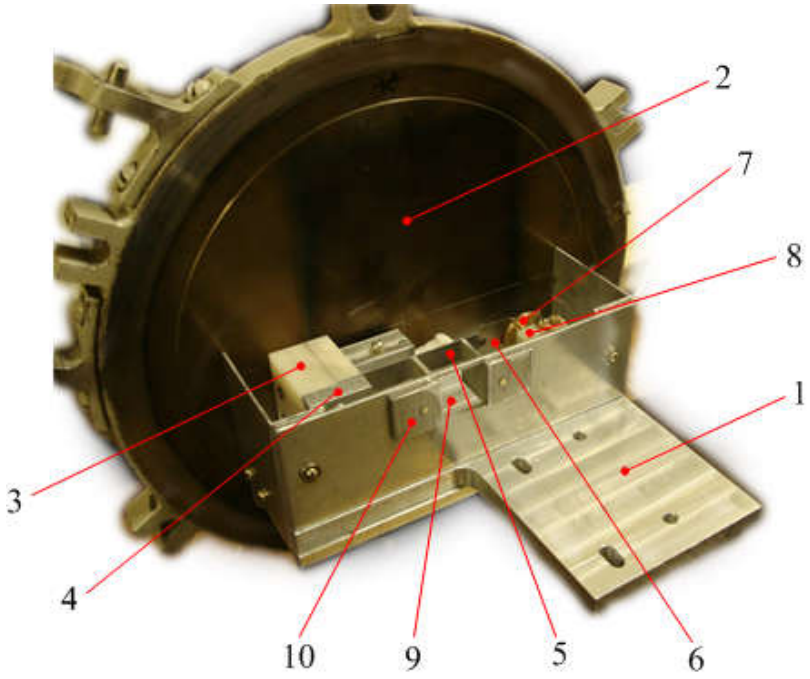


Рисунок 19 – Общий вид измерительного устройства. Верхняя крышка не показана

Первая часть устройства представляет собой сборную конструкцию, закрепленную на фланце рабочей камеры 2 (Рисунок 19). На опорной плите 1 установлена стойка 3, на которой, в свою очередь установлена поджимная планка 4. С помощью этой планки реализуется жесткое защемление образца 5. К свободному концу образца крепится непроводящая слюдяная пластинка 6, к которой в свою очередь крепится одна из обкладок конденсатора (подвижная). Вторая (неподвижная) обкладка 7 установлена на стойке 8. Образец и обкладки конденсатора укрыты в коробке с боковыми стенками (толщиной 3 мм) и передней стенкой, в которой сделано окошко 9 (20×20 мм) с направляющими уголками 10, так что расстояние от края уголка до подложки составляет ≈3 мм. Во фланец вварен вакуумный электрический вывод, к которому присоединены провода от обкладок конденсатора. Ответные провода (снаружи рабочей камеры) уходят к блоку обработки сигналов.

В основу принципа измерения свободного края подложки y положено изменение емкости конденсатора, образованного двумя обкладками. Одна из

обкладок в течение всего эксперимента остается неподвижной, а вторая, прикрепленная к образцу, перемещается во время осаждения тонких пленок (*Рисунок 20*).

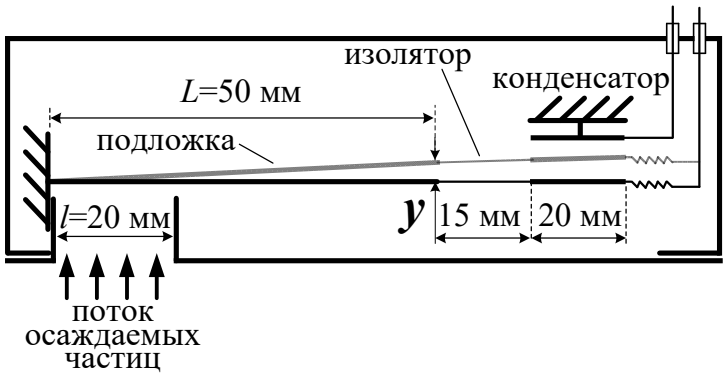


Рисунок 20 – Схематичное изображение измерительной системы в процессе осаждения

Емкость и ее предположительное изменение во время эксперимента не велики (5÷15 пФ), поэтому измеряемая емкость включена в цепь мультивибратора, принципиальная электрическая схема которого представлена на *Рисунке 21*.

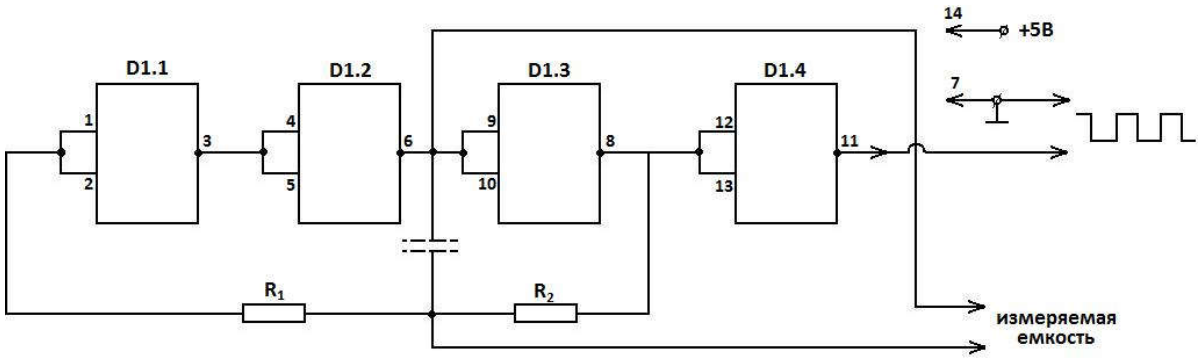


Рисунок 21 – Принципиальная электрическая схема мультивибратора.
D1 – MC74AC00DG; $R_1 = R_2$ – 1 МОм

Под мультивибратором понимают релаксационный генератор импульсов, который представляет собой двухкаскадный электронный усилитель с резисторно-емкостной связью, охваченный положительной обратной связью. Частота сигнала, который выдает мультивибратор, пропорциональна величинам емкости и сопротивлению резистивных элементов. Поскольку величина емкости резистивных элементов заложена в схеме постоянной, а

меняется лишь величина емкости конденсатора, получили мультивибратор, частота которого зависит только от емкости конденсатора. Применение мультивибратора позволяет сопоставить незначительное изменение расстояния между обкладками (емкость конденсатора), то есть прогиб подложки, и значительное изменение частоты мультивибратора. Мультивибратор в свою очередь включен в сложную цепь обработки и оцифровки аналоговых сигналов – устройство сопряжения измерительной части с компьютером по шине USB. Устройство предназначено для оцифровки входных аналоговых сигналов, ввода их в ПК по шине USB. К устройству прилагается программное обеспечение, рабочий интерфейс которого представляет собой окно, в котором задается частота выборки аналого-цифрового преобразователя и необходимое количество измерений, которое устройство проводит автоматически. Выходными параметрами программы являются частота мультивибратора и соответствующая ей метка времени. В программе предусмотрено сохранение результатов измерений из внутреннего буфера памяти программы во внешний файл. Результат во внешнем файле имеет вид двух столбцов – в одном метка времени, в другом – частота мультивибратора. Частота съема показания в среднем составляла 20 Гц.

Применение мультивибратора позволило значительно повысить чувствительность измерений. Параметры измерительного устройства подобраны таким образом, что в диапазоне измерений перемещений 0…300 мкм получена чувствительность прибора 10 Гц/мкм. Это устройство позволяет измерять удельные усилия в диапазоне 0…1000 Н/м с погрешностью ±15 Н/м в режиме реального времени. Плоскость подложки как во время градуировки, так и в процессе осаждения остается вертикальной, поэтому влияние массы подложки не учитывается.

2.3 Экспериментальная установка

Общий вид разработанной экспериментальной установки, позволяющей проводить осаждение тонких пленок с одновременным измерением величины

напряжений в тонких пленках в процессе их осаждения, представлен на *Рисунке 22*.

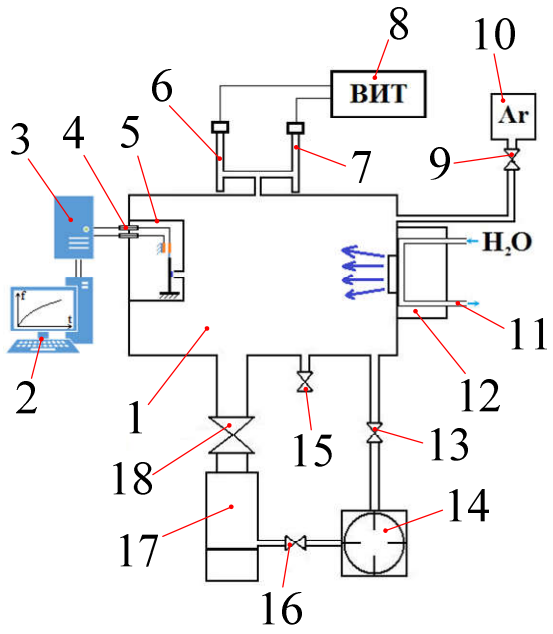


Рисунок 22 – Схема экспериментальной установки

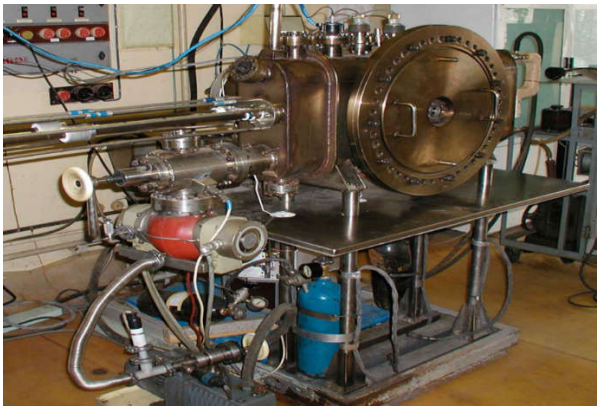


Рисунок 23 – Экспериментальная установка. Общий вид

В рабочей цилиндрической камере 1 установлены АДС 2 с водяным охлаждением проточной водой 3 и измерительное устройство 4. Расстояние от катода магнетрона до образца ≈190 мм. В рабочей камере создается необходимый вакуум с помощью форвакуумного пластинчато-роторного насоса 5 (типа 2НВР-5ДМ) и диффузионного паромасляного насоса 6 (типа Н-1С-2). Откачка газа из камеры регулируется клапаном 7 и затвором шиберного типа 8 (типа 23ВЭ), откачка газа из диффузионного насоса регулируется клапаном 9. Уровень вакуума в рабочей камере измеряется с помощью термопарного 10 (типа ПМТ-2) и ионизационного 11 (типа ПМИ-2) монометрических преобразователей, которые в свою очередь подключены к вакуумметру ионизационно-термопарному 12 (ВИТ-3). Напуск воздуха в камеру осуществляется с помощью клапана 13. Напуск рабочего газа (аргона) 14 происходит с помощью игольчатого натекателя 15. Сигнал с обкладок

компенсатора выводится к мультивибратору 16 по проводам через вакуумный разъем 17. Обработанный сигнал с мультивибратора поступает на компьютер 18. Фотография установки представлена на *Рисунке 23*.

Осаждение пленок проводилось в вакууме не хуже 0,20...0,33 Па при комнатной температуре ($T_{осж}$ = 20 °С). Во время проведения эксперимента во избежание нагрева образца напряжение на катодах поддерживалось в интервале 100÷600 В, а ток разряда – от 0,5 до 1,5 А.

2.4 Методика проведения экспериментов

2.4.1 Подготовка образцов

Плоские образцы размером 60×10 мм вырезались из медной фольги толщиной 0,2 мм, затем утонялись механической прокаткой до толщины ~0,10÷0,15 мм. Медные подложки подвергались: полировке (*Ra* 0,6 мкм); рекристаллизационному отжигу (при температуре ~ 900 °С в течение 2 мин в защитной атмосфере); травлению в разбавленной азотной кислоте 16% концентрации в течение 3 – 5 секунд; очистке с помощью этилового спирта; промывке в дистиллированной воде. Стеклянные образцы подвергались очистке с помощью этилового спирта с последующей промывкой в дистиллированной воде. Шероховатость поверхности подложки контролировалась с помощью профилографа-профилометра Perthometer (Mahr GmbH, Германия). Шероховатость медных образцов соответствовала классу чистоты поверхности ∇8 (*Ra* 0,6 мкм).

Объектами исследования выбраны пленки из 5 материалов (Ti, Cu, Al, Ta и Ag). Осаждение проводилось на два типа подложек: медную и кварцевую стеклянную (*Таблица 2*). Выбор материалов пленок и подложек обусловлен несколькими причинами. Во-первых, Al, Cu, Ag широко применяются в микроэлектронике в качестве проводящих материалов. Ta, Ti применяют в качестве барьерных материалов для предотвращения инжекции горячих носителей в диодах Шоттки. Во-вторых, подложки из монокристаллического

SiO_2 применяются при изготовлении печатных плат; использование меди для большинства материалов исключает химическое взаимодействие пленка-подложка.

Таблица 2 – Свойства осаждаемых материалов [161]

	Ti	**Cu**	**Al**	**Ta**	**Ag**	**стекло кварцевое**
Марка и тип полуфабриката	ВТ1-0 лист	М0 лист	А0 плита	ЭЛП3 слиток	СР99.99 слиток	С5-1 пластинки
Модуль упругости E, $\times 10^{11}$ Па	1,120	1,120	0,685	1,860	0,805	0,732
Предел прочности σ_B, МПа	300-450	340 (220)	(80)	290 (206)	100	
Коэффициент Пуассона μ	0,32	0,31	0,36	0,35	0,38	
Плотность ρ, г/см^3	4,50	8,93	2,70	16,60	10,42	
Удельное электросопротивление R (при T=20°С), $\times 10^{-8}$ Ом×м	55,00	1,67	2,69	12,40	1,47	10^{-8}
Коэффициент теплопроводности λ (при T=20°С), Вт/(м·град)	15,5	395,0	207,0	63,0	418,0	1,34
Температура плавления $T_{пл}$, °С	1668,0	1083,0	660,1	2996,0	960,8	-
Характеристическая температура, $T/T_{пл}$	0,15	0,22	0,31	0,09	0,24	-
Постоянная распыления материала Y ($E(Ar^+)$=500эВ), атом/ион	0,5	1,9	0,9	0,5	2,5	-
Коэффициент температурного линейного расширения α, $\times 10^{-6}$ 1/град	8,09	16,61	22,58	6,60	19,00	0,5
Коэффициент поверхностного натяжения γ, Н/м	1,390	1,351	0,914	2,400	0,930	
Тип кристаллической решетки	ГПУ	ГЦК	ГЦК	ОЦК	ГЦК	-
Параметр решетки, Å	a=2,9503 c=4,6830	3,6150	4,0500	3,3100	4,0860	-

2.4.2 Установка образца

Образец 1 устанавливается на две опорные точки (*Рисунок 24*): одна неподвижно расположена на стойке 2, вторая - расположена на стойке 3. С помощью регулировочного винта 4 есть возможность устанавливать нужную высоту второй точки, т.о. плоскость подложки как во время градуировки, так и в процессе проведения эксперимента остается в вертикальном положении.

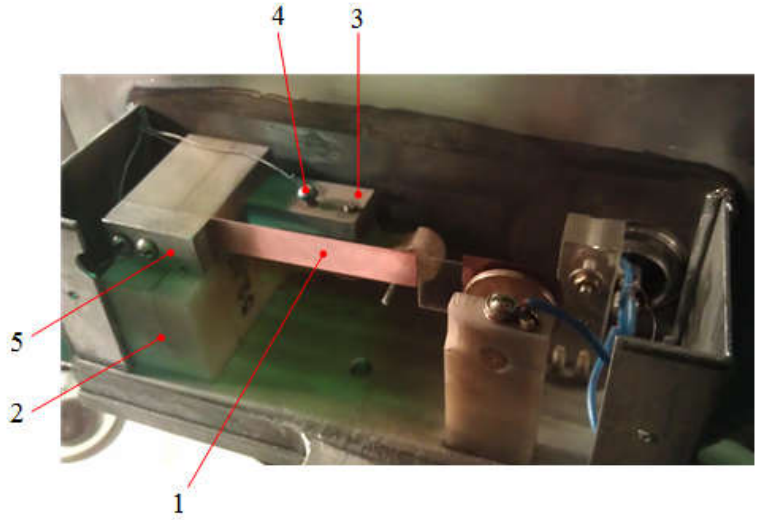


Рисунок 24 – Общий вид измерительного устройства во время выставления образца

После того как образец установлен нужным образом на опорных точках, планка 5 плотно прижимает образец к стойке 2. После чего регулировочным винтом 4 опускается вторая опорная точка образца. После жесткого закрепления образца с одного края, проводилась регулировка начального расстояния между обкладками. Конечное расстояние между обкладками после выставления образца в среднем составляло ~ 0,2 мм, что соответствует номинальной емкости полученного конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{d} = \frac{8{,}85 \cdot 10^{-12}\,\frac{\Ф}{\text{м}} \cdot 1 \cdot 3{,}142 \cdot 10^{-4}\text{м}}{0{,}2 \cdot 10^{-3}\text{м}} = 13{,}9\ \text{пФ}$$

2.4.3 Градуировка измерительного устройства

Для градуировки измерительного устройства применялся индикатор рычажно-зубчатый многооборотный типа МИГ с диапазоном измерений 0÷1 мм и ценой деления 0,001 мм. На время градуировки на опорной плите 1 устанавливается держатель 2, в который жестко вставляется индикатор 3 (*Рисунок 25*).

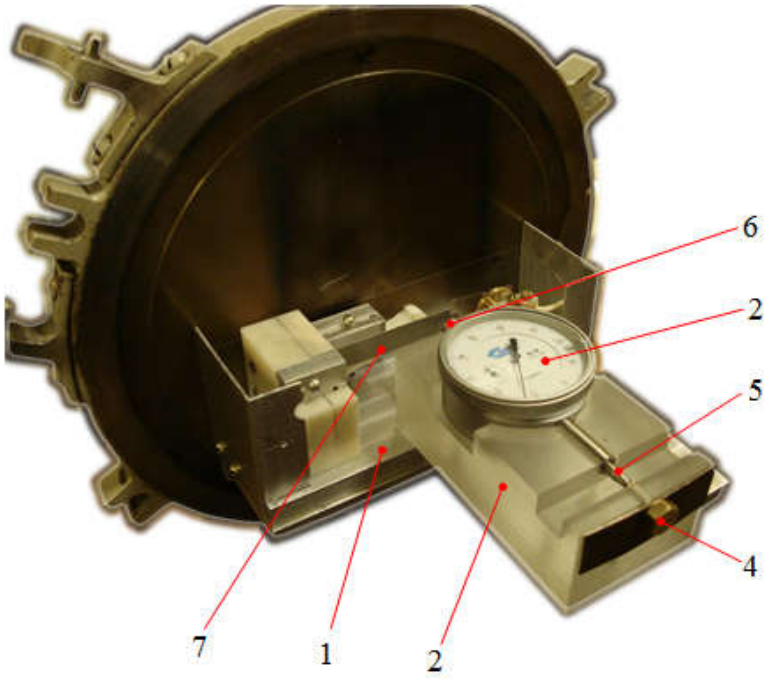


Рисунок 25 – Общий вид измерительного устройства во время градуировки

Градуировка проводилась следующим образом: поворотом винта 4 приводится в движение измерительный стержень 5, второй конец которого 6 имеет непосредственный точечный контакт с образцом 7. Перемещение свободного края образца *y,* в свою очередь, приводит к изменению расстояния между обкладками *d (Рисунок 26)*, следовательно, к изменению емкости конденсатора *C*, что приводит к изменению частоты мультивибратора *f*.

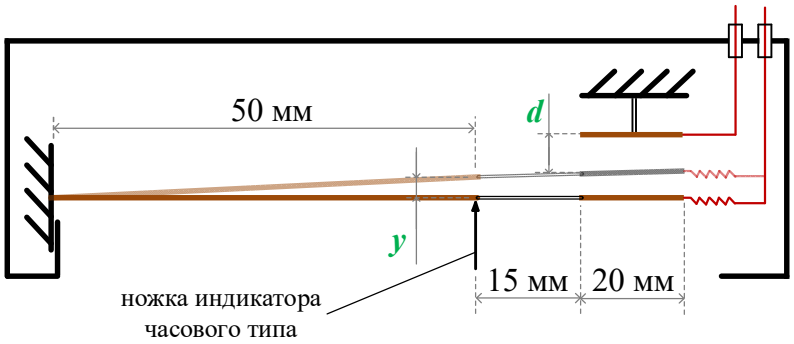


Рисунок 26 – Схема измерительного устройства в процессе градуировки

Таким образом, конкретному значению индикатора *y* можно поставить в соответствие конкретное значение частоты мультивибратора *f*. Эти показания заносятся в электронный журнал. По полученным точкам в осях частота мультивибратора *f*, Гц – значение перемещения индикатора *y*, мм строится градуировочный график (*Рисунок 27*). Градуировка датчика перемещений проводится непосредственно перед напылением, после каждой смены образца. Данный подход позволяет учесть наличие монтажных неточностей при установке образца. Для каждого образца проводится 6 градуировок: 3 прямого хода, 3 – обратного.

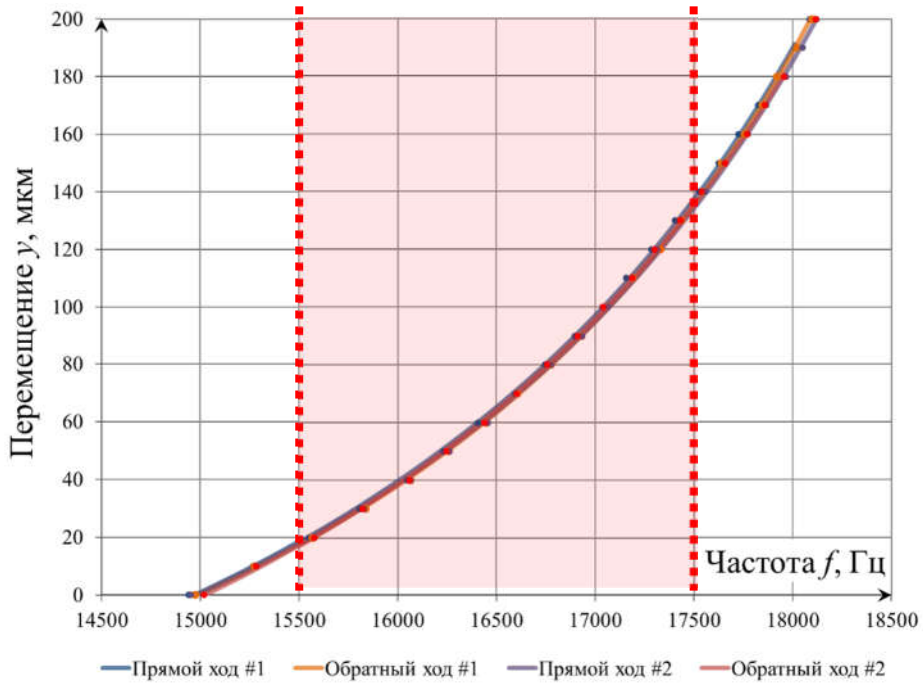


Рисунок 27 – Градуировочный график (эксперимент по осаждению Ag): красная область – диапазон измерений во время эксперимента

2.4.4 Измерение толщины пленок

Измерение толщины получаемых пленок производилось двумя методами: взвешивание образцов-свидетелей и непосредственное измерение толщины по снимкам сканирующего электронного микроскопа. Взвешивание образца-свидетеля производится до и после проведения эксперимента, после чего, зная его геометрию и плотность, рассчитывается средняя толщина нанесенного покрытия. В ходе эксперимента скорость напыления поддерживается постоянной. Взвешивание проводится на электронных лабораторных весах BP210-S (Sartorius, Германия) I класса точности с максимальной нагрузкой равной 210 гр., минимальной – 0,01 гр. и ценой деления шкалы 0,0001 гр., время срабатывания ~2 сек. Взвешивание каждого образца свидетеля проводилось не менее 6 раз с выдержкой образца на чашке весов ~10 сек. Измерение толщины проводилось по стандартной методике с помощью сканирующего электронного микроскопа на установке Helios NanoLab 650 (FEI, США).

2.4.5 Расчет средних напряжений

Для определения напряжений (деформаций) в системе «пленка-подложка» на стадиях, когда пленка становится сплошной, предлагается модель, в соответствии с которой общая деформация подложки обусловлена совместной деформацией пограничного слоя пленка-подложка Δε. Данная деформация аналогична деформации, возникающей в составных пластинах от температурного воздействия. Ввиду малой толщины пленки, деформацию Δε, вводимую растяжением/сжатием пленки, можно представить, как деформацию тонкого поверхностного слоя подложки. Принятая при этом расчетная модель системы «пленка-подложка» представлена на *Рисунке 28*.

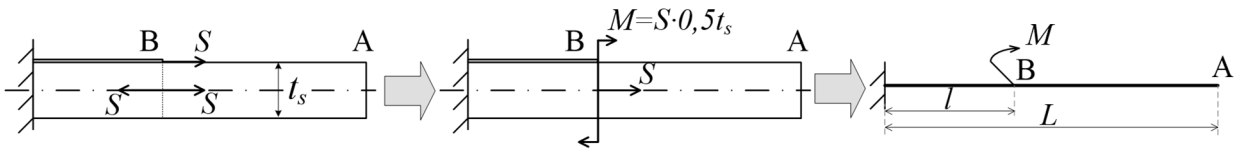


Рисунок 28 – Расчетная схема системы «пленка-подложка» в процессе осаждения

Средние напряжения в пленке σ_f в соответствии с принятой моделью определяются по формуле:

$$\sigma_f = \frac{S}{t_f} = \frac{y \cdot E \cdot t^2}{3 \cdot (1-\mu) \cdot L^2 \cdot (2 \cdot \frac{l}{L} - \frac{l^2}{L^2}) \cdot t_f}, \quad (22)$$

где S – удельные усилия, действующие на поверхности, и распределенные по ширине пластины; t_f – толщина пленки; y – измеряемый прогиб; E – модуль Юнга подложки; t – толщина подложки; μ – коэффициент Пуассона подложки; L – длина консоли; l – длина части пластинки, на которую наносится пленка.

Вывод формулы (1) представлен в ПРИЛОЖЕНИИ 2.

Погрешность измерения удельных усилий S и средних напряжений в пленке σ_f не превышает 10% во всем диапазоне измеряемых величин (см. ПРИЛОЖЕНИЕ 3).

2.4.6 Особенности методики измерения внутренних напряжений

Разработанная методика основана на двух последовательных преобразованиях: 1) преобразование изменения расстояния между обкладками конденсатора емкостного датчика Δd (в результате изгиба подложки) в изменение частоты мультивибратора Δf, которое непосредственно регистрируется в режиме реального времени; 2) преобразование прогиба пластины y (в результате изгиба подложки) в величину внутренних механических напряжений в осаждаемой пленке σ_f.

Применимость градуировки. Основной особенностью первого преобразования является отличие расчетной схемы, принятой при градуировке, от той, которую применяют для расчета напряжений (*Рисунок 29*).

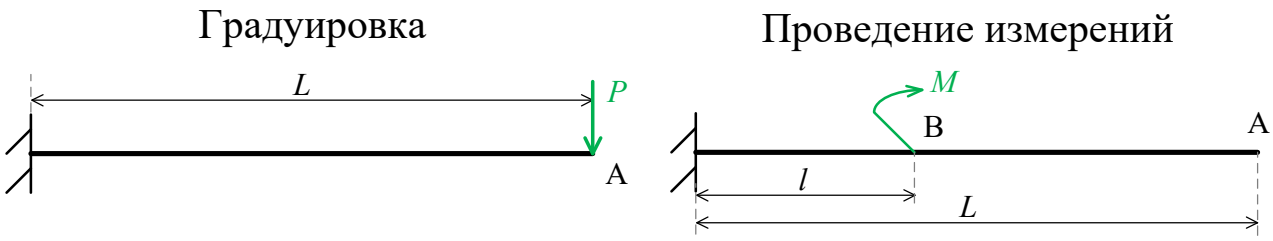


Рисунок 29 – Расчетные схемы в процессе градуировки и проведения измерений

Результаты оценки правомерности применяемой градуировки (см. ПРИЛОЖЕНИЕ 4) показали, что значение частоты, измеряемой во время эксперимента, отличается в k_2=0,957 от частоты, измеренной во время градуировки. Учитывая погрешности при измерении Δd_0=0,05 *мм*, Δl_1=0,5 *мм*, Δb=0,5 *мм*, можно заключить, что ввод коэффициента k_2 позволяет учесть отличие измеряемой частоты от градуировочной частоты, т.е. позволяет применять проведенную градуировку с относительной погрешностью ~4%:

$$f_{эксп} = k_2 \cdot f_{изм} = (0{,}957 \pm 0{,}038) \cdot f_{изм}$$

Применимость линейного теории изгиба. Формула (1) выведена на основании теории изгиба и имеет границы применения, когда прогиб y становятся соизмеримым с длиной балки [162]. Оценки границы применения теории изгиба для расчета перемещений в подложке для рассматриваемой измерительной системы (см. ПРИЛОЖЕНИЕ 5) показали, что:

- использование формул и гипотез сопротивления материала для малых перемещений в данном случае является правомерным, т.к. максимально измеренный экспериментальный прогиб свободного конца пластины ($y_{\max}^{эксп}$~300мкм) находится в области линейной зависимости прогиба от прикладываемой силы;
- прогиб с учетом реальных условий закрепления пластины на 4% меньше прогиба, полученного с помощью линейного решения. Данная погрешность не превышает приборную погрешность измерительного устройства.

Чувствительность измерений. Как и любое измерительное преобразование, использованные преобразования обладают чувствительностью. Проводимые измерения являются динамическими, поэтому уместно говорить о чувствительности в диапазоне измеряемой величины. Оценка чувствительности каждого из преобразований (см. ПРИЛОЖЕНИЕ 6) показала что, чувствительность первого преобразования ($\Delta d \rightarrow f$), которая в среднем составляет величину не менее 10 Гц/мкм, а также тот факт, что изменение частоты мультивибратора $\Delta f = 1$ Гц записывается в режиме реального времени с частотой 20 Гц, позволяют регистрировать не только момент разрушения пленки, но и исследовать кинетику развития напряжений на протяжении всех стадий осаждения, в том числе и на начальных стадиях осаждения, когда пленка еще состоит из отдельных островков. Использованная измерительная система позволяет регистрировать изменения вплоть до Δd = 30 нм, что соответствует чувствительности по напряжениям в 25 МПа для пленки толщиной 10 нм. Полученная чувствительность соизмерима с чувствительностью оптического датчика [73] – 9 МПа (разрешение по измерению кривизны подложки составляет $2 \cdot 10^{-4}$ м), однако, по мнению авторов, использование предлагаемого емкостного датчика значительно проще и дешевле. Следует отметить, что чувствительность использованного емкостного датчика по удельным усилиям – 0,25 Н/м в два раза превосходит чувствительность емкостного датчика – 0,5 Н/м, предлагаемого в работе [112]. Выбранные параметры второго преобразования ($y \rightarrow \sigma_f$), т.е. геометрические размеры подложки и ее механические свойства, в пределах измерений позволяют определять величину внутренних механических напряжений с относительной погрешностью:

$$\varepsilon_\sigma = \frac{\sigma\left(\frac{t_s}{t_f} = 20000\right) - \sigma\left(\frac{t_s}{t_f} = 150\right)}{\sigma\left(\frac{t_s}{t_f} = 150\right)} \cdot 100\% = 3\%$$

При этом $\sigma\left(\frac{t_s}{t_f} = 20000\right)$ – это напряжения в тонкой пленке, нанесенной на толстую подложку, т.е. это величина напряжений в пленке без релаксации за счет общей деформации система «пленка-подложка». $\sigma\left(\frac{t_s}{t_f} = 150\right)$ – это предельный случай, т.е. когда при выбранных размерах толщина пленки достигает величины порядка 1÷2 мкм.

2.5 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

1. Предложены критерии эффективности атомарно-диспергирующих систем (АДС): энергетическая эффективность, коэффициент использования мишени, коэффициент газовой эффективности, критерий капельной фазы, коэффициент направленности диспергированного потока.
2. На основании предложенных критериев разработана специальная АДС – магнетронная распылительная система с дополнительным разрядом, которая обладает низкой чувствительностью к атмосфере реакционного газа и обеспечивает отсутствие капельной фазы. Разработанная система позволяет проводить осаждение при относительно низких уровнях давления: 0,5÷1,5 мТорр (0,07÷0,20 Па), т.о. обеспечивается чистота получаемых покрытий.
3. Спроектировано и изготовлено специальное устройство для измерения прогибов консольной балки во время осаждения тонких пленок “in-situ” на основе емкостного датчика. Разработанное устройство позволяет проводить измерения во всем диапазоне толщин пленок, как непосредственно в процессе осаждения тонких пленок, так и после остановки магнетрона, и в процессе экспозиции в атмосфере воздуха.
4. Показано, что используемые положения линейной теории изгиба и сопротивления материалов применимы для подобранных параметров измерительного устройства. Параметры подобраны таким образом, что позволяют проводить измерения с чувствительностью 25 Мпа. При этом величина измеряемых напряжений отличается от напряжений, которые образуются при осаждении на толстые подложки на 3%.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ФОРМИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Для определения закономерностей формирования напряжений в тонких пленках были получены экспериментальные кривые изменения прогиба свободного торца образца от времени [163]. Далее полученные кривые перестраивались в кривые изменения удельных усилий в пленке S с ростом толщины t_f во время осаждения, в процессе релаксации после остановки напыления, а также и в процессе напуска воздуха. Исследование проводилось для пленок Al, Ti, Cu, Ag и Ta, осажденных на аморфную (кварцевое стекло) и поликристаллическую (медную) подложки (*Таблица 3*). Для экспериментальной верификации механизмов формирования напряжений осаждение, как правило, проводилось для двух величин скоростей осаждения. Скорости осаждения выбирались исходя из следующих соображений:

- максимальная скорость выбиралась такой, чтобы исключить интенсивный нагрев подложки. В проведенных экспериментах температура подложки поднималась не более чем на $\Delta T_{\text{подл}} = 30°$;
- минимальная скорость выбиралась такой, чтобы исключить влияние остаточных газов, т.е. чтобы остаточные газы не успевали образовывать сорбированный слой на поверхности подложки.

Экспериментальные результаты позволили выделить следующие стадии формирования пленки: 1. начальная стадия, когда пленка осаждаемого материала несплошная и состоит из отдельных островков; 2. рост сплошной поликристаллической пленки; 3. разрушение (отслоение) пленки, если таковое наблюдалось. Для анализа и сравнения экспериментальных кривых введены следующие параметры:

– скорость роста удельных усилий $\alpha = dS/dt_f$ – величина, характеризующая линейные участки кривых S [ГПа]. Для сплошной пленки, данная величина будет совпадать с величиной напряжений в пленке σ_f.

– величина α/ω, где α – скорость роста удельных усилий; ω – скорость осаждения. Данная величина характеризует способность системы пленка-подложка релаксировать возникающие напряжения [ГПа/(нм/с)].

В данной главе отражены экспериментальные закономерности формирования напряжений в тонких пленках для различных стадий осаждения, необходимые для анализа и верификации существующих моделей возникновения механических напряжений.

Таблица 3 – Условия проведения экспериментов

Материал пленки	**Материал подложки**	**Скорость осаждения ω, нм/с**	**Конечная толщина пленки t_f, нм**	**Подводимая мощность $P_{эксп}$, Вт**	**Ток разряда $I_{эксп}$, А**	**Напряжение $U_{эксп}$, В**	**Давление во время осаждения $p_{эксп}$, Па**	**Давление перед осаждением $p_{нач}$, Па**
Al	Cu	0,21	760	300	0,60	500	0,187	0,009
		0,35	1160	500	1,00	500	0,187	0,005
	SiO_2	0,35	930	500	1,00	500	0,173	0,009
Ti	Cu	0,23	660	370	0,67	550	0,133	0,013
	SiO_2	0,23	500	350	0,67	520	0,127	0,011
Cu	Cu	0,27	960	240	0,50	480	0,227	0,009
	SiO_2	0,27	980	230	0,50	460	0,233	0,007
Ag	Cu	0,46	800	170	0,33	520	0,240	0,009
		0,70	270	300	0,50	600	0,293	0,010
	SiO_2	0,31	330	100	0,22	460	0,213	0,009
		0,46	410	160	0,33	500	0,267	0,010
Ta	Cu	0,18	520	140	0,29	500	0,173	0,010
		0,31	680	250	0,50	500	0,187	0,009
	SiO_2	0,17	450	140	0,27	500	0,080	0,009
		0,31	620	250	0,50	500	0,187	0,010

3.1 Напряжения в пленке на начальной стадии осаждения

В экспериментах по осаждению Ag, Ta на оба типа подложек обнаружены участки изменения знака удельных усилий при переходе от островковой структуры к сплошной пленке (*Рисунок 30 – Рисунок 33*).

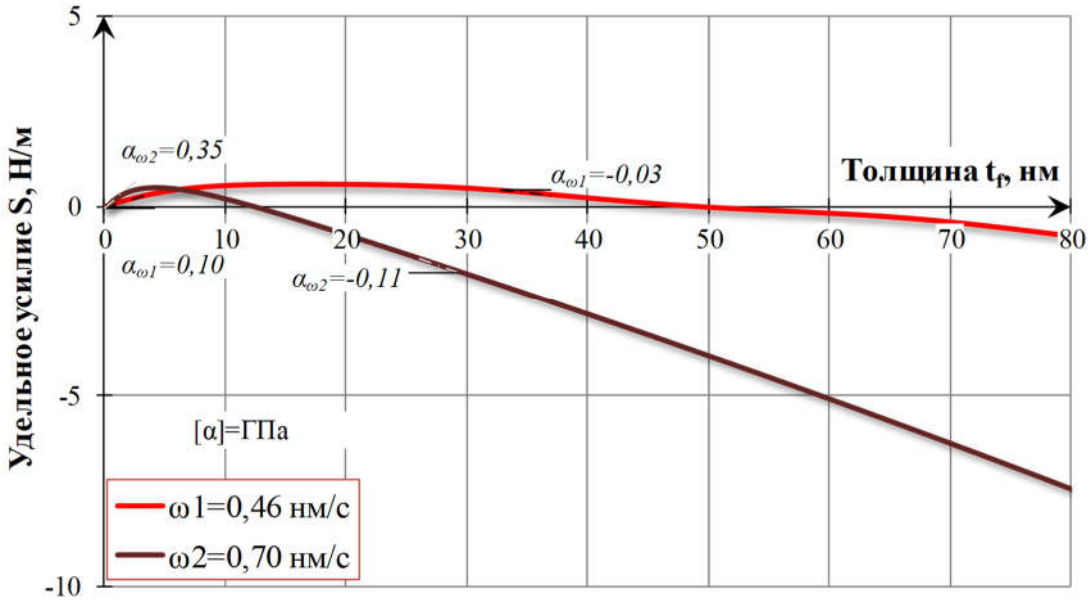


Рисунок 30 – Удельные усилия *S* в пленках Ag на медной подложке. Начальные стадии осаждения

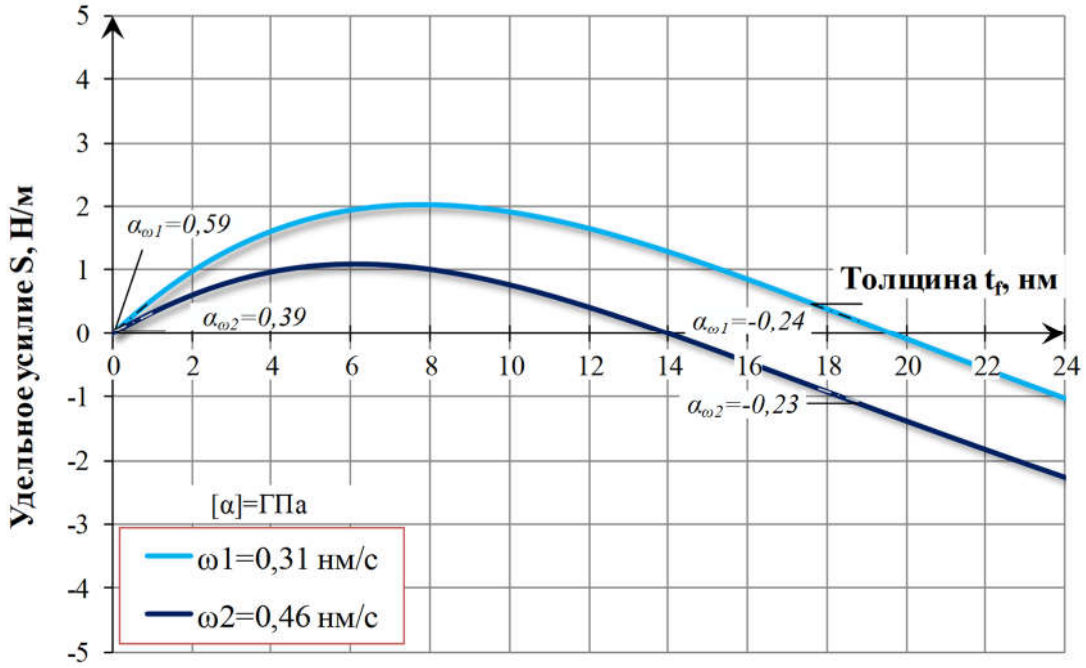


Рисунок 31 – Удельные усилия *S* в пленках Ag на стеклянной подложке. Начальные стадии осаждения

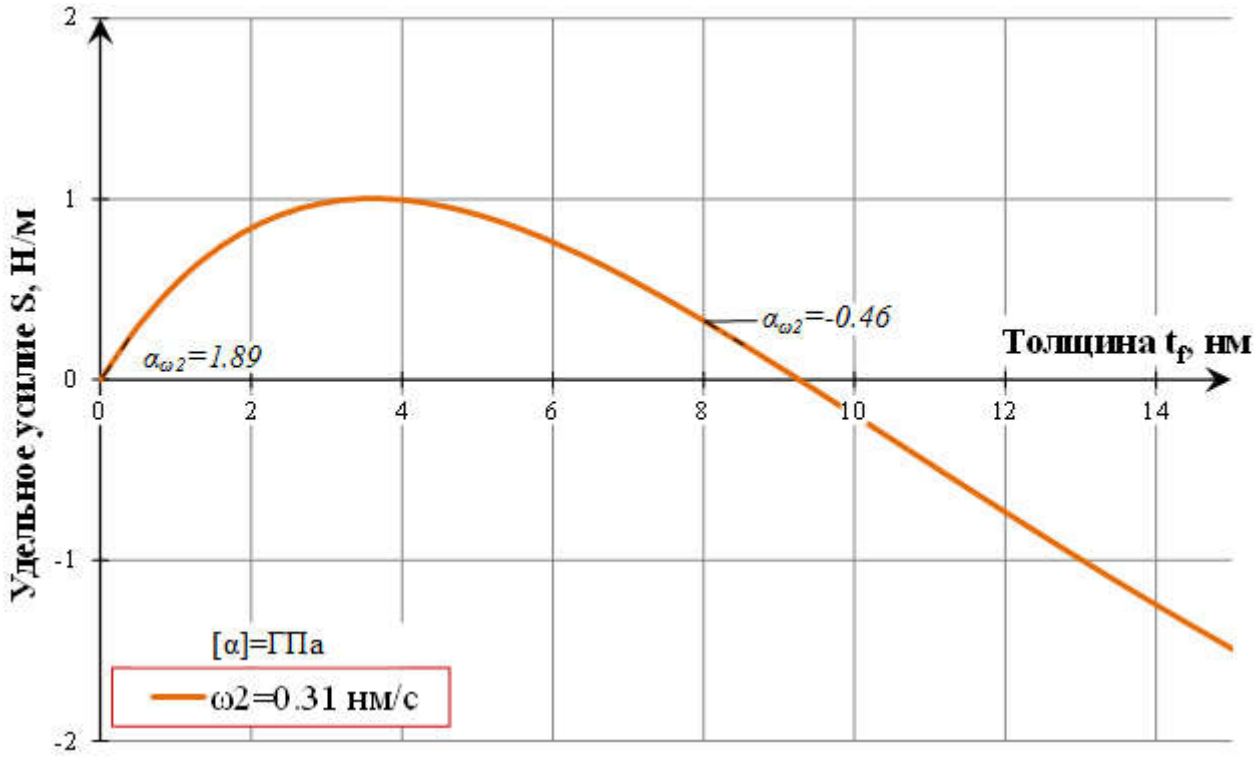


Рисунок 32 – Удельные усилия *S* в пленках Ta на медной подложке. Начальные стадии осаждения

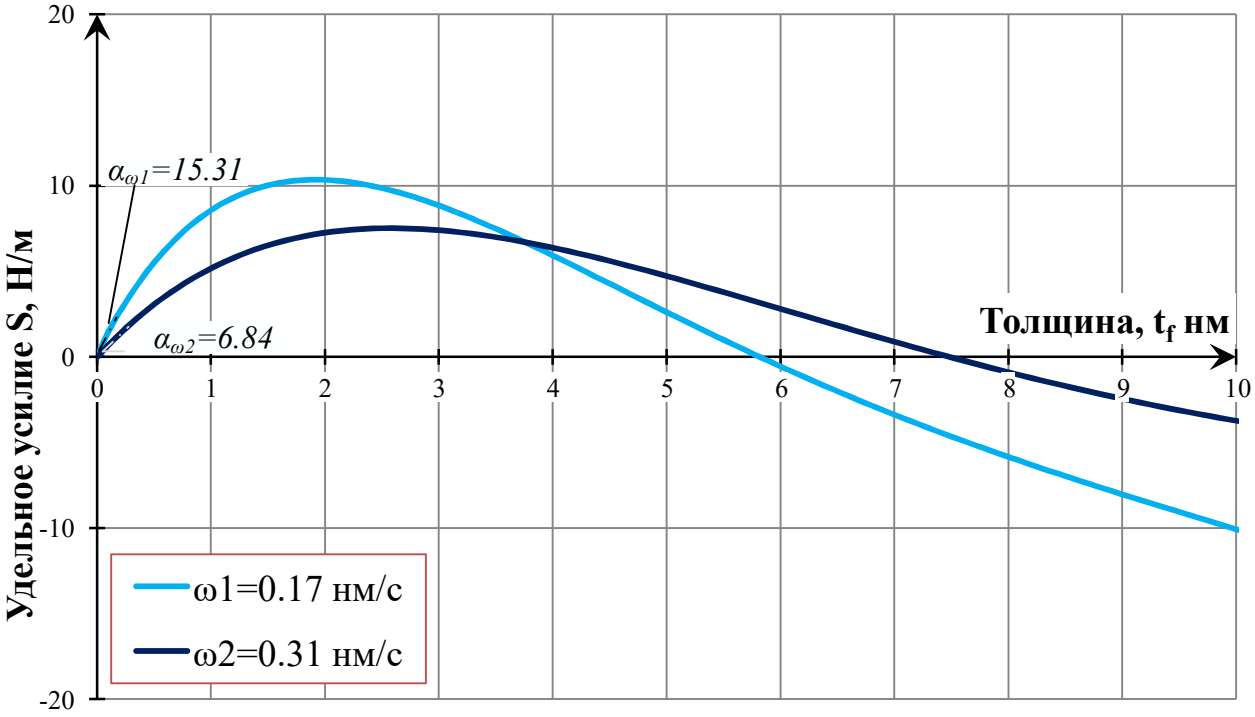


Рисунок 33 – Удельные усилия *S* в пленках Ta на стеклянной подложке. Начальные стадии осаждения

С увеличением скорости осаждения пленок, независимо от типа подложки, наблюдалось увеличение скорости роста удельных усилий α. Изменение знака с положительного на отрицательный в большинстве случаев происходит при толщинах пленки t_f~ 10 нм, а пик растягивающих усилий приходится на толщину t_f ~ 4 нм, что соответствует началу образования сплошной пленки и смене механизмов формирования напряжений. С увеличением скорости осаждения ω скорость роста удельных усилий α в первые моменты осаждения на медной подложке увеличивается, а на стеклянной – уменьшается. Для стеклянной подложки скорость роста удельных усилий α в первые моменты осаждения больше, чем для медной. Величина локального максимума кривой *S* для стеклянной подложки больше, чем для медной. На начальных стадиях осаждения ($t_f \leq$ 50 нм) как на медную, так и на стеклянную подложки, максимальные α наблюдались в пленках Ta, минимальные – в пленках Ag.

3.2 Кинетика напряжений при формировании сплошной пленки

На *Рисунках 34-40* представлены экспериментальные кривые удельных усилий S для всех материалов и типов подложек, полученные во время осаждения, после остановки осаждения и в процессе напуска атмосферы в рабочую камеру.

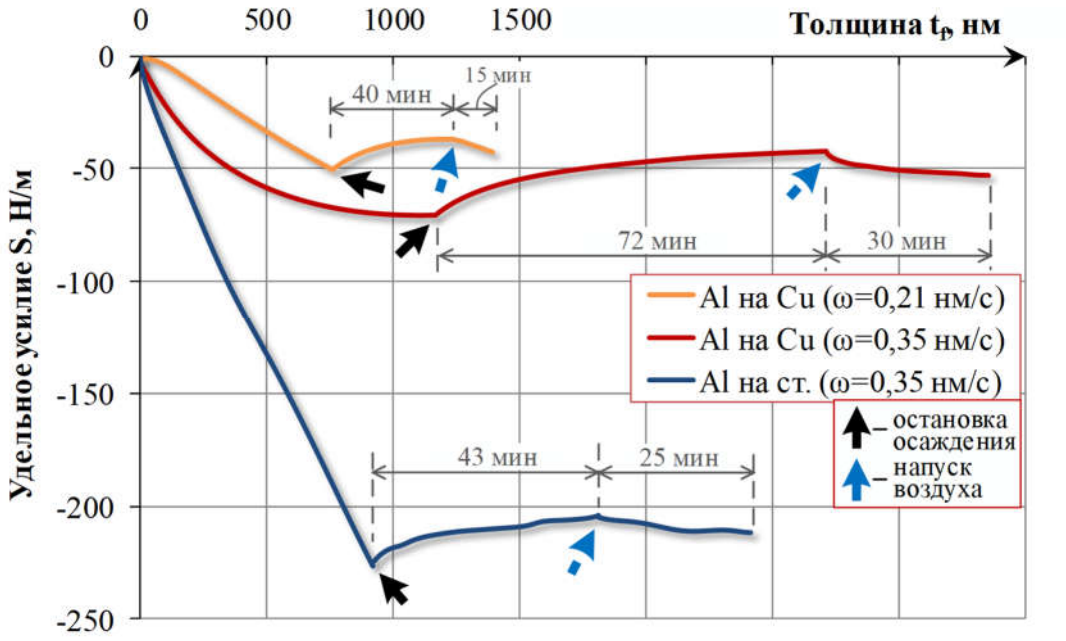


Рисунок 34 – Удельные усилия *S* в пленках Al на медной и стеклянной подложках

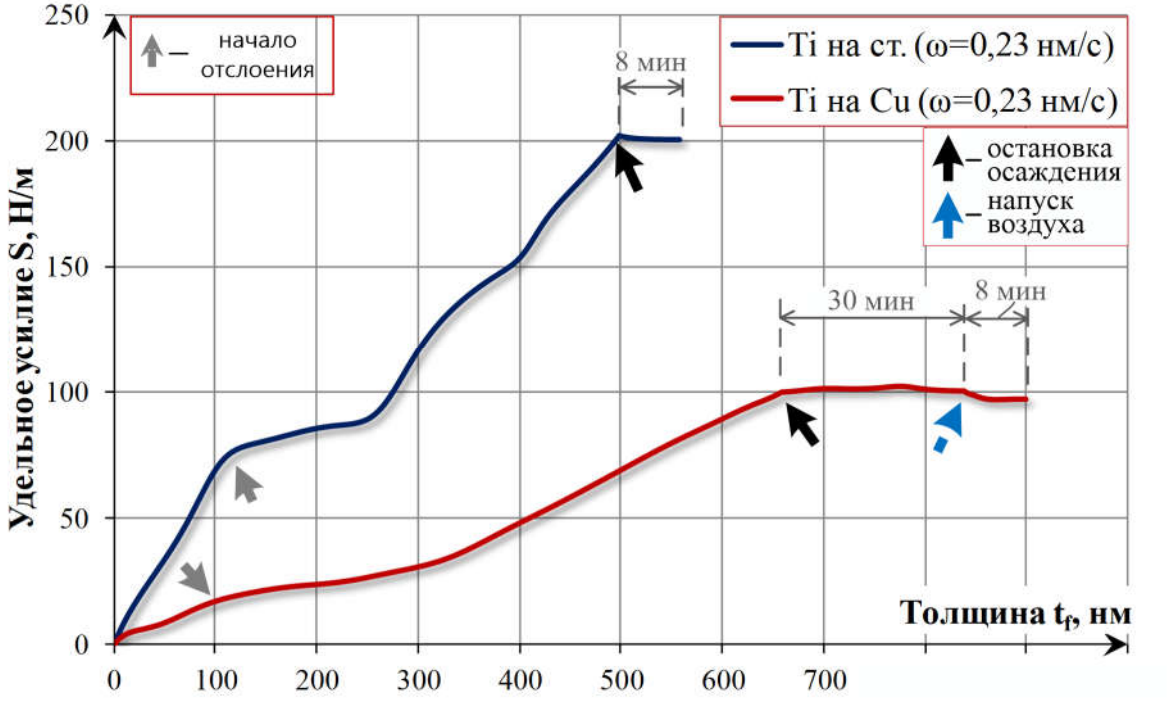


Рисунок 35 – Удельные усилия *S* в пленках Ti на медной и стеклянной подложках

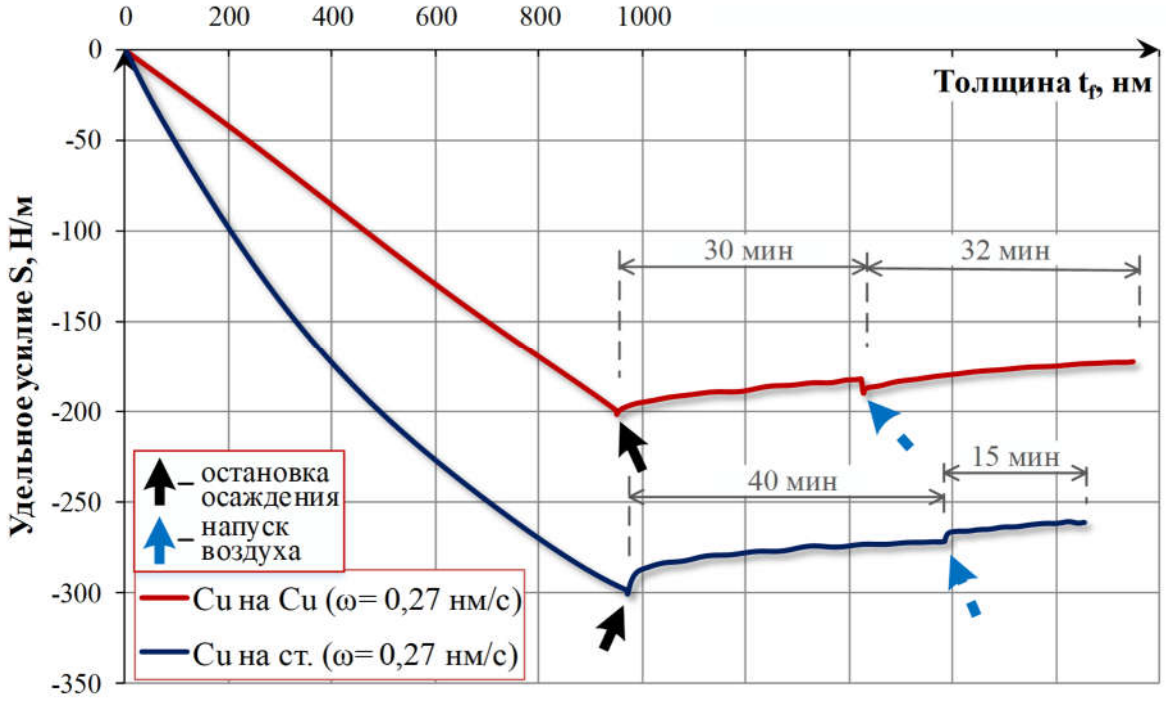


Рисунок 36 – Удельные усилия *S* в пленках Cu на медной и стеклянной подложках

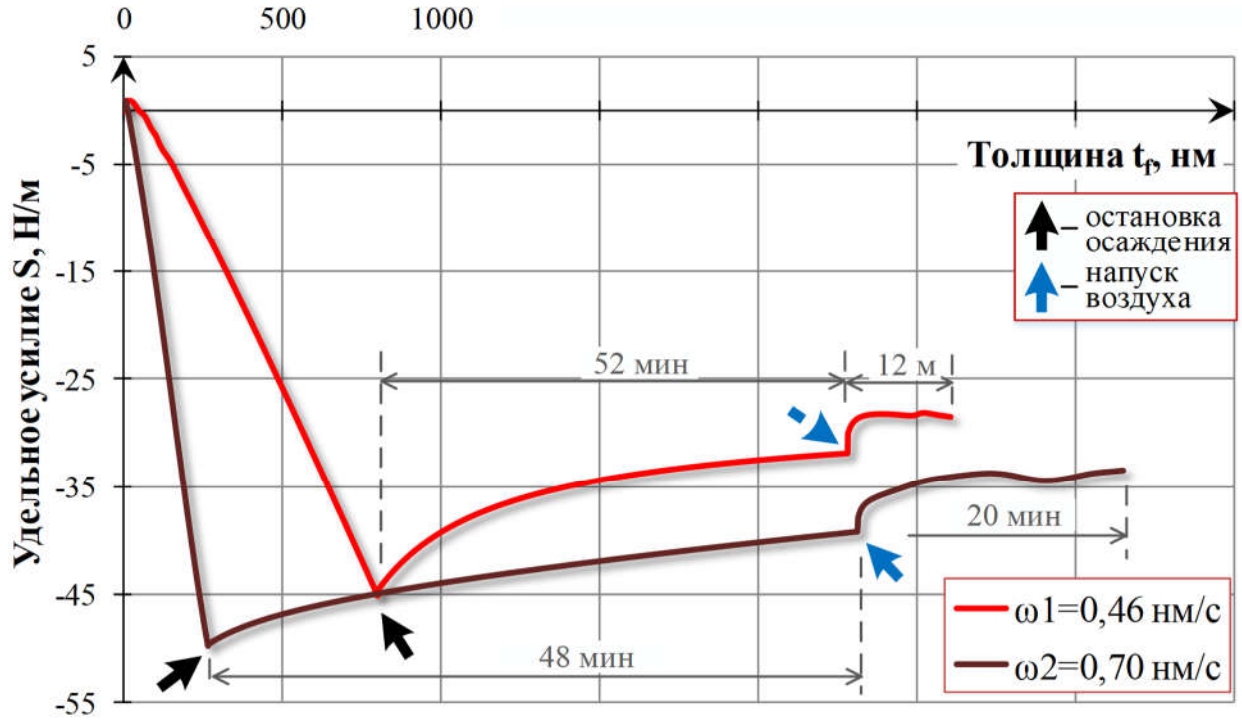


Рисунок 37 – Удельные усилия *S* в пленках Ag на медной подложке

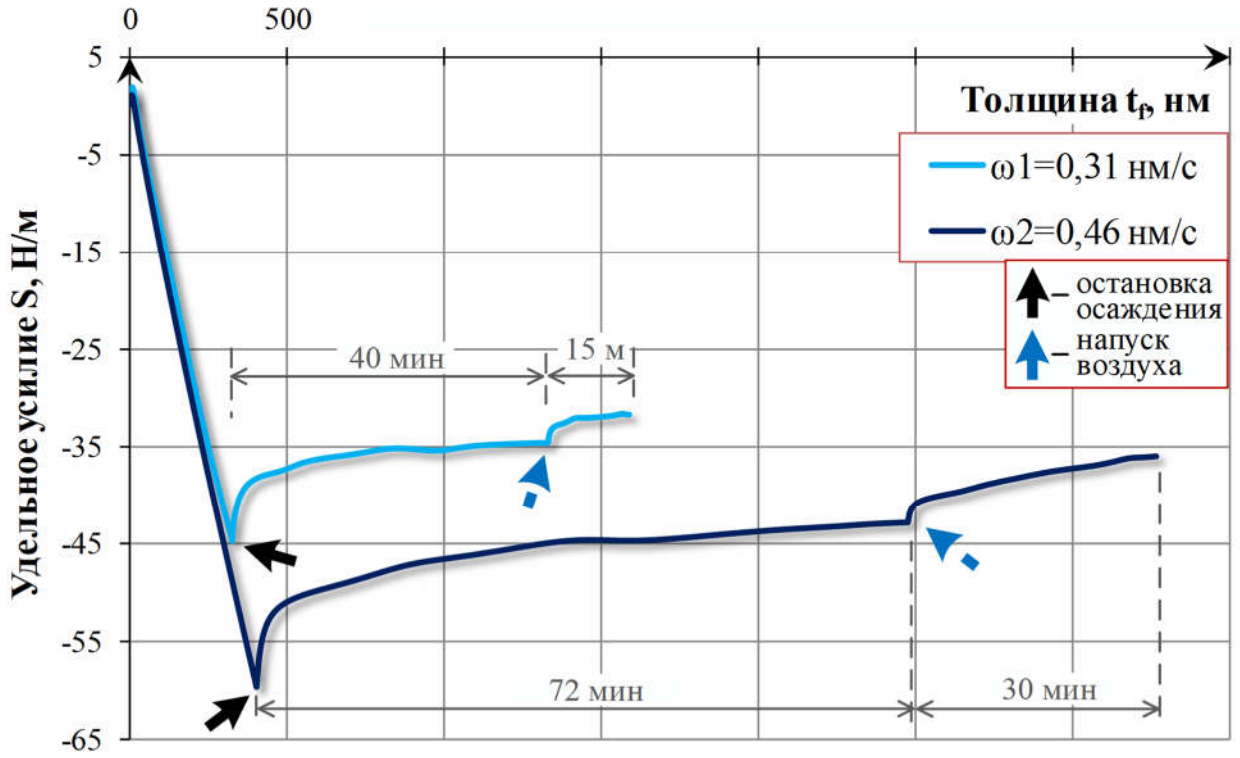


Рисунок 38 – Удельные усилия *S* в пленках Ag на стеклянной подложке

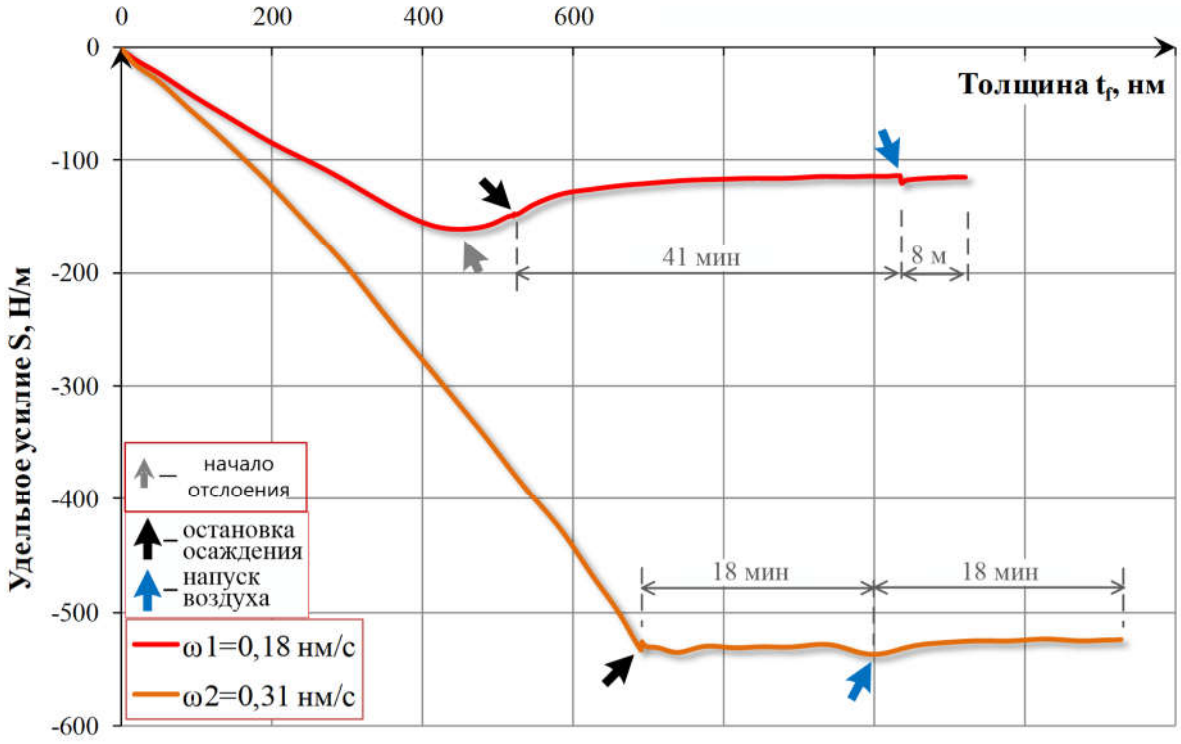


Рисунок 39 – Удельные усилия *S* в пленках Ta на медной подложке

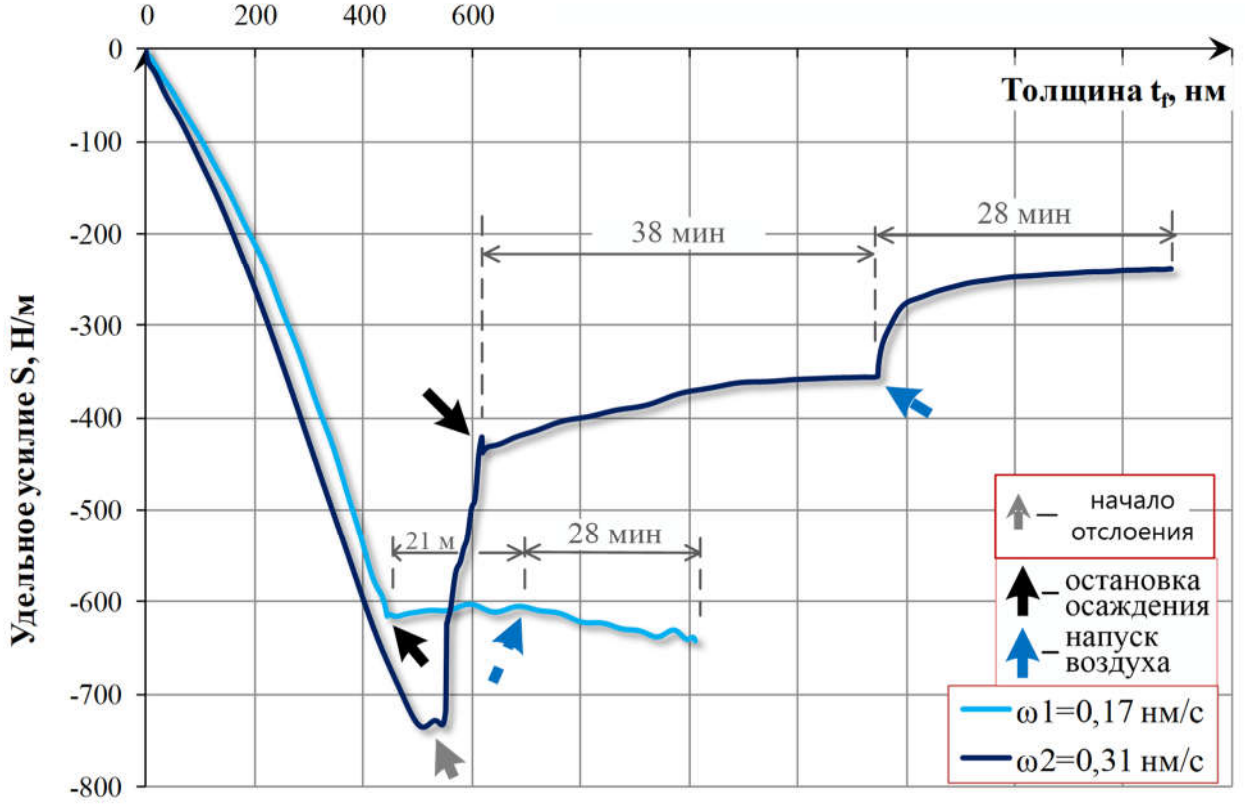


Рисунок 40 – Удельные усилия *S* в пленках Ta на стеклянной подложке

В экспериментах по осаждению Al, Cu, Ag и Ta обнаружены сжимающие усилия в пленках; в экспериментах по осаждению Ti – растягивающие. Полученные данные подтверждают результаты других исследователей (как по

характеру, так и по уровням удельных усилий) для указанных материалов и выбранного метода получения.

Анализ полученных экспериментальных кривых для непрерывной пленки показал, что с увеличением скорости осаждения пленок ω, независимо от типа подложки, для всех осаждаемых материалов наблюдалось увеличение α. Это косвенно подтверждает зависимость α от размеров растущих зерен (интегральной площади границ), т.к. увеличение скорости осаждения приводило к формированию более мелких зерен (столбчатых структур – это наблюдалось на снимках поверхности), и, следовательно, к увеличенной суммарной протяженности границ зерен.

Для всех осаждаемых материалов, за исключением Ta, независимо от типа подложки, с увеличением толщины пленки t_f наблюдалось незначительное уменьшение скорости роста удельных усилий α, что свидетельствует о начале релаксационных процессов.

В экспериментах по осаждению Ti, Cu и Ta на медную подложку на кривой удельных усилий *S* обнаружены участки насыщения, что соответствует началу отслоения и разрушению осаждаемых пленок. В эксперименте по осаждению Ta на стеклянную подложку (*Рисунок 40*) наблюдалось резкое снижение уровня удельных усилий на 40%. В конце эксперимента наблюдались признаки интенсивного разрушения.

Абсолютная величина α/ω во всем диапазоне толщин для всех материалов пленок, осажденных на стеклянную подложку, больше, чем на медную (см. *Таблица 4*); данный факт свидетельствует о наличии модели локальной релаксации удельных усилий в системе металл/металл в отличие от системы металл/стекло.

Таблица 4 – Величина α/ω, ГПа/(нм/с)

	Под-ложка	**Толщина пленки t_f, нм**				
		0...100	100...200	200...300	300...400	400...500
Ti	Cu	0,72	0,22	0,22	0,89	0,89
	SiO_2	2,91	0,34	1,75	1,84	1,91
Ag	Cu	-0,17	-0,31	-0,23	-0,18	-0,13
	SiO_2	-0,44	-0,39	-0,39	-0,35	-0,36
Al	Cu	-0,39	-0,36	-0,36	-0,36	-0,36
	SiO_2	-0,98	-0,71	-0,71	-0,71	-0,64
Cu	Cu	-0,72	-0,72	-0,75	-0,78	-0,81
	SiO_2	-1,84	-1,50	-1,50	-1,02	-1,02
Ta	Cu	-1,90	-2,03	-2,41	-2,34	-2,59
	SiO_2	-4,41	-4,97	-6,07	-8,43	-4,43

Во время проведения экспериментов выявлено влияние остановки осаждения – как правило, это приводит к снижению уровня удельных усилий (напряжений). Остановка осаждения для пленок Al, Cu и Ag приводит к снижению общего уровня удельных усилий (напряжений) в пленке. Наибольшее относительное снижение уровня усилий (напряжений) наблюдалось в экспериментах с Ag (до 30%); наименьшее – в экспериментах с Cu (порядка 10%). Во всех экспериментах в первые моменты остановки наблюдается резкое падение удельных усилий, которое сменяется плавным участком насыщения. Среднее время, необходимое для установления (достижения) участка насыщения колебалось от 30 до 60 минут. Следует отметить, что релаксация сжимающих напряжений сразу после закрытия заслонки (остановки осаждения) наблюдалась другими учеными [56, 143, 164]. Остановка осаждения для пленок Ti и Ta либо не приводила к изменению уровня удельных усилий, либо приводило к их

незначительному снижению (порядка 1-2% в экспериментах по осаждению на стекло).

Во время проведения экспериментов также было выявлено влияние напуска атмосферы в рабочую камеру – в большинстве случае, это приводит к снижению уровня удельных усилий (напряжений). Напуск воздуха в экспериментах по осаждению Cu и Ag приводит к снижению уровня удельных усилий на 5÷10% и 10÷15% соответственно. В этих экспериментах наблюдается резкое падение (в первые моменты напуска) удельных усилий, которое сменяется плавным участком насыщения. Напуск воздуха в экспериментах по осаждению Al приводит к увеличению уровня удельных усилий: при осаждении на медную подложку – на 15-20%; при осаждении на стеклянную подложку – на 5%. Напуск воздуха в экспериментах по осаждению Ti не приводит к значительным изменениям уровня усилий (напряжений) в пленке (снижение уровня удельных усилий ≈2%). Напуск воздуха в экспериментах по осаждению Ta на медную подложку не приводит к значительным изменениям уровня удельных усилий в пленке. При осаждении Ta на стеклянную подложку в случае, если целостность пленки не нарушена, наблюдается небольшое увеличение уровня удельных усилий (≈5%). В случае, если целостность пленки нарушена, наблюдается значительное снижение уровня удельных усилий (≈30%).

3.3 Разрушение пленок. Определение уровня критических напряжений в системе пленка-подожка

Для определения уровня критических напряжений $\sigma_{крит}$ в пленке [165], т.е. напряжений, при которых происходило отслоение пленки от подложки, экспериментальные кривые удельных усилий S с использованием формулы (22) перестраивались в кривые изменения напряжений в пленке (*Рисунок 41*, *Рисунок 42*). Все зависимости построены для толщин пленок $t_f \geq 50$ нм, так как формула (22) не применима для несплошных пленок.

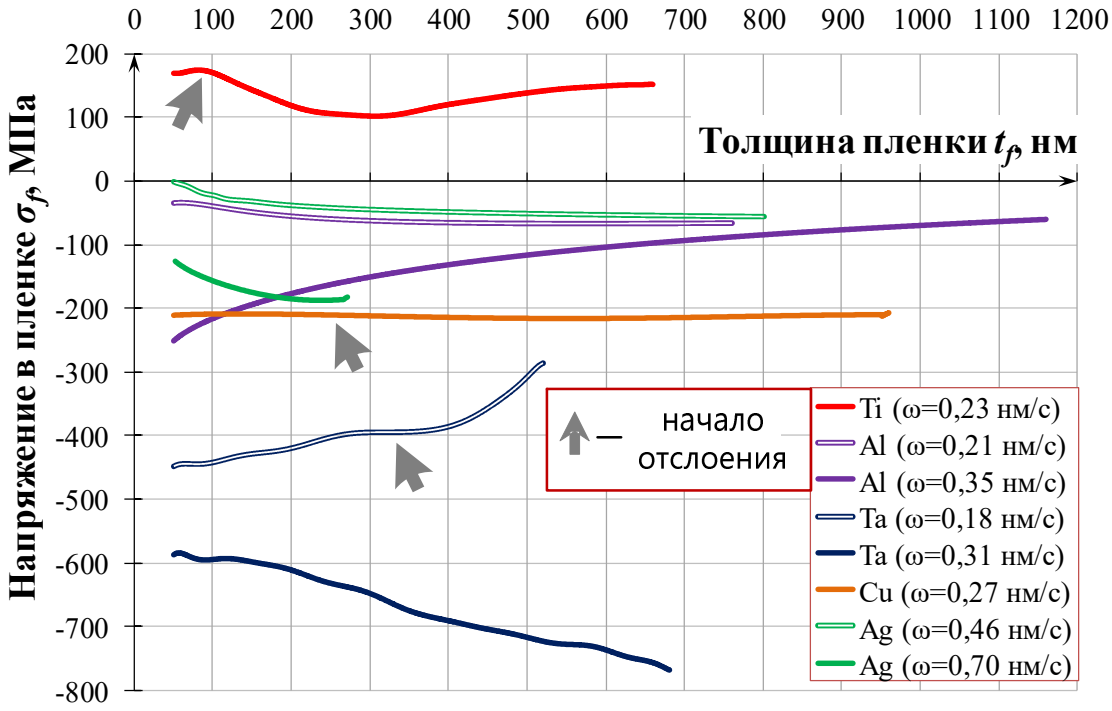


Рисунок 41 – Напряжения в пленках в процессе осаждения на медную подложку

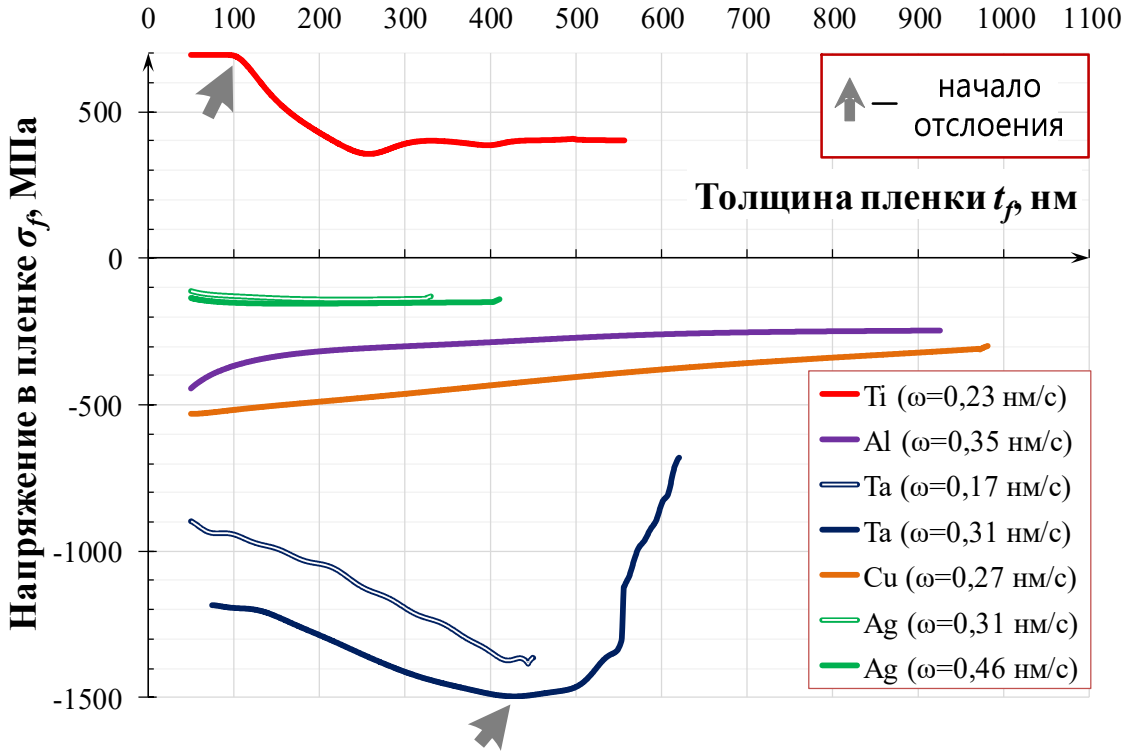
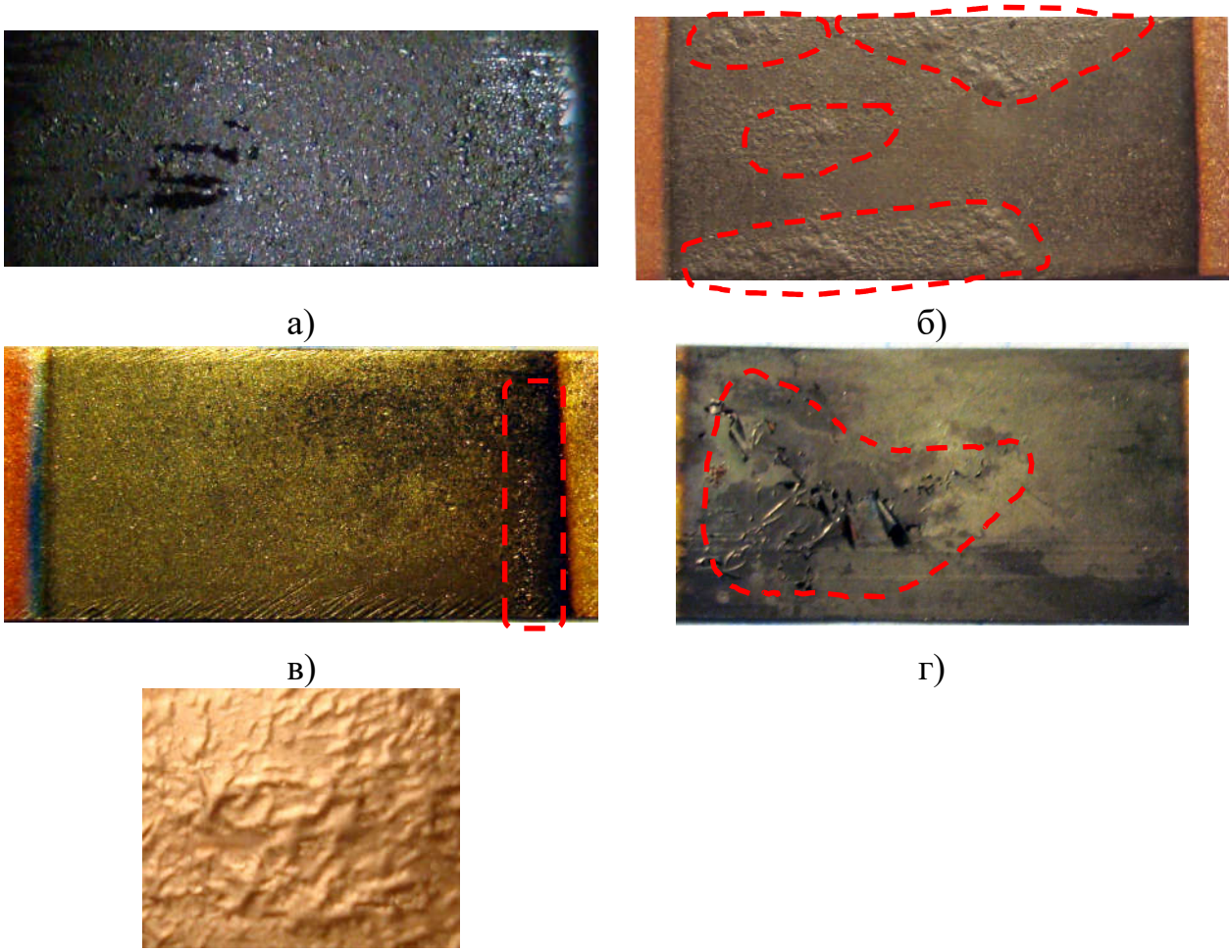


Рисунок 42 – Напряжения в пленках в процессе осаждения на стеклянную подложку

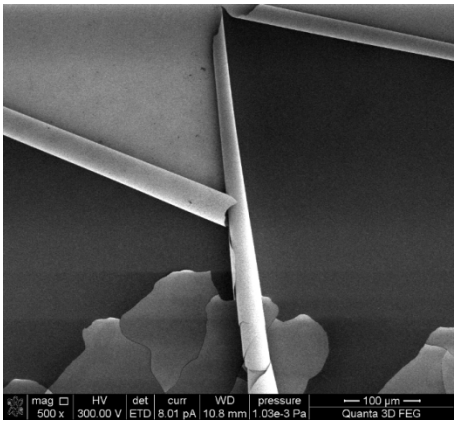
Анализ кривых напряжений показал, что в экспериментах по осаждению Al, Cu, Ag и Ta обнаружены сжимающие напряжения в пленках; в экспериментах по осаждению Ti – растягивающие напряжения в пленках.

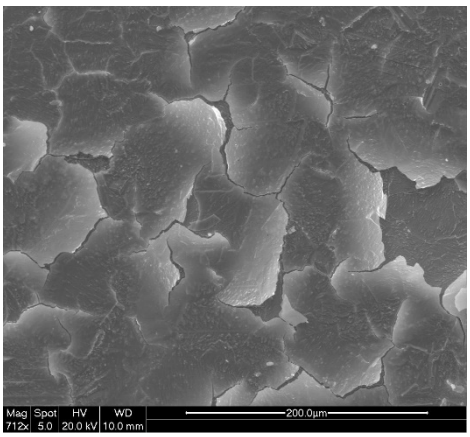
В экспериментах по осаждению Ti, Cu и Ta как на медную, так и на стеклянную подложки на кривой удельных усилий S наблюдался участок насыщения (*Рисунок 34*, *Рисунок 35*, *Рисунок 39*, *Рисунок 40*). В эксперименте по осаждению Ta на стеклянную подложку наблюдалось резкое снижение уровня удельных усилий на 41% (*Рисунок 40*). По окончании этих экспериментов на образцах были визуально обнаружены признаки частичного разрушения пленок, т.е. признаки отслоения, вздутия (*Рисунок 43*). Кроме того признаки отслоения обнаружены и на снимках поверхности исследуемых пленок (*Рисунок 44*).



а) б) в) г) д)

Рисунок 43 – Фотографии образцов после окончания эксперимента: а) Ta на стеклянной подложке (ω = 0,31 нм/с); б) Ta на медной подложке (ω1 = 0,18 нм/с); в) Ti на медной подложке (ω = 0,23 нм/с); г) Ti на медной подложке (ω = 0,18 нм/с); д) Cu на медной подложке. Красным отмечена зона разрушения пленки.





а) б)

Рисунок 44 – Снимки поверхности пленок Ti на стеклянной (а) и медной (б) подложках

В экспериментах по осаждению одного материала пленки уровень $\sigma_{крит}$ для медной подложки меньше, чем для стеклянной. Этот факт свидетельствует о различных механизмах разрушения на медной и стеклянной подложках.

Уровень $\sigma_{крит}$ для Ti и Cu на медной подложке по порядку величины соответствует пределу текучести подложки, что свидетельствует о возможной пластической деформации в тонком поверхностном слое подложки.

Независимо от типа подложки наибольший уровень критических напряжений по модулю, т.е. прочность формируемых пленок, наблюдался в пленках Ta, наименьший – в пленках Cu.

Уровень критических напряжений в пленках Ti и Ta, осажденных на стеклянную подложку, превосходит как предел текучести, так и предел прочности объемных материалов пленки, что говорит об отличных от объемного материала механизмах разрушения.

Замечания, сделанные в предыдущем подразделе относительно влияния остановки осаждения и напуска воздуха на уровень удельных усилий S, справедливы и для уровня напряжений в пленке σ_f.

Сводка экспериментальных данных о напряжениях в пленках для стадий осаждения представлена в *Таблице 5*. В таблице представлены обнаруженные параметры разрушения: $t_f^{крит}$ – толщина пленки, соответствующая началу разрушения; $\Delta\varepsilon_{крит}$ – уровень деформаций несоответствия, при которых

наблюдалось разрушение. В *Таблице 5* так же представлены литературные источники, в которых даются описания подобных экспериментов по измерению напряжений или удельных усилий в процессе магнетронного осаждения. Однако следует отметить, что данные о критических напряжениях в указанных источниках отсутствуют.

В заключение следует отметить, что среди большого разнообразия существующих моделей возникновения механических напряжений (см. раздел 1.4 в ГЛАВЕ 1), экспериментальные данные позволили выделить несколько основных.

Анализ экспериментальных данных для начальных стадий показал, что:

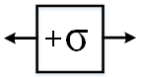
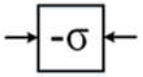
- α пропорционально отношению коэффициентов поверхностного натяжения пленка/подложка;
- суммарная протяженность границ появляющихся островковых структур больше на стеклянной подложке, чем на медной.

Обнаруженные особенности подтвердили основные гипотезы и положения капельной модели, которая справедлива в случае слабого взаимодействия между осаждаемыми атомами и поверхностью подложки.

На основании полученных экспериментальных данных для стадий роста сплошной пленки в случае слабого взаимодействия между осаждаемыми атомами и поверхностью подложки предлагается модель, основанная на концепции формирования напряжений в гетерофазной структуре при фазовых превращениях в твердом состоянии, предложенной Ройтбурдом [166]. Экспериментальные данные не подтвердили модели, обусловленные различием в коэффициентах температурного расширения, различием параметров решетки. Условия проведения эксперимента не позволили выявить влияние таким механизмов как: влияние примесей, перестройка внутренней структуры зерен, бомбардировка нейтральными атомами, смена ориентации зерен в растущей пленке.

Детальный анализ и верификация существующих моделей формирования напряжений представлены в ГЛАВЕ 4.

Таблица 5 – Результаты экспериментов

Материал пленки	**Материал подложки**	**Скорость осаждения ω, нм/с**	**Конечная толщина пленки t_f, нм**	**Знак напряжений в пленке**	**$\sigma_{крит}$, МПа**	**$\Delta\varepsilon_{крит}$, %**	**$t_f^{крит}$, нм**	**Литературный источник**
Al	Cu	0,21	760		Разрушение не обнаружено.			нет данных
		0,35	1160					
	стекл.	0,35	920					[167]
Ti	Cu	0,23	660		170	0,15	80	нет данных
	стекл.	0,23	500		690	0,62	100	[168]
Cu	Cu	0,27	950		-75	-0,65	200	
	стекл.	0,27	970		Разрушение не обнаружено.			[169], [170]
Ag	Cu	0,46	800		Разрушение не обнаружено.			нет данных
		0,70	260					
	стекл.	0,31	320					[171], [172], [173], [174]
		0,46	400					
Ta	Cu	0,18	520		-395	-0,21	550	нет данных
		0,31	680		Разрушение не обнаружено.			
	стекл.	0,17	445					[171], [170], [168]
		0,31	620		-1495	-0,80	530	

Примечание 1: в () указана соответствующая толщина пленки t_f в нм.
Примечание 2: в столбце «Литературный источник» красным цветом выделены ссылки на результаты, плохо соотносящиеся с результатами, полученными в эксперименте.

3.4 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. Проведены измерения удельных усилий с ростом толщины в тонких пленках Al, Ti, Cu, Ag, Ta, осажденных на медную и стеклянную подложку. Измерения проводились непосредственно во время осаждения, после остановки магнетрона и во время напуска атмосферы воздуха.
2. В экспериментах по осаждению Al, Cu, Ag и Ta обнаружены сжимающие напряжения в пленках; в экспериментах по осаждению Ti – растягивающие напряжения в пленках.
3. Увеличение скорости осаждения приводит к увеличению уровня напряжений на всех стадиях формирования пленки.
4. Для всех осаждаемых материалов, за исключением Ta, независимо от типа подложки с увеличением толщины пленки t_f наблюдалось уменьшение скорости роста усилий α (процессы релаксации). Для пленок Ta с увеличением роста толщины обнаружено увеличение α как на медной, так и на стеклянной подложках.
5. Минимальный уровень сжимающих напряжений на медной подложке обнаружен в пленках Ag (σ_f ~ 40 МПа), максимальный – в пленках Ta (σ_f ~ 700 МПа). Минимальный уровень сжимающих напряжений на стеклянной подложке обнаружен в пленках Ag (σ_f ~ 130 МПа), максимальный – в пленках Ta (σ_f ~ 1,5 ГПа)
6. Выявлено влияние напуска атмосферы воздуха в рабочую камеру: в большинстве случаев это приводит к снижению уровня удельных усилий (напряжений).
7. Выявлено влияние остановки осаждения: как правило, это приводит к снижению уровня удельных усилий (напряжений).

ГЛАВА 4. МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ

Одной из главных задач, решению которой посвящена данная диссертация, является верификация механизмов формирования напряжений в металлических пленках в процессе магнетронного осаждения. Анализ литературных данных, а также полученных экспериментальных результатов, позволили сформулировать основные гипотезы и допущения, на основании которых возможно строить суждения о механизмах формирования напряжений для данного метода осаждения. Перечислим основные гипотезы и допущения.

Образующиеся при осаждении структурные состояния в материале пленки морфологически весьма разнообразны, однако имеются некоторые достаточно общие особенности, к числу которых относятся следующие:

- при интенсивном осаждении имеется определенная ориентация кристаллитов в пленках;
- типичной структурной формой является игольчатая структура, с соотношением диаметра к длине менее 0,2;
- ориентация кристаллов в растущих пленках такова, что одно из направлений плотной упаковки перпендикулярно к поверхности подложки;
- с ростом толщины пленки ориентация зерен меняется, а направление плотной упаковки становится параллельным поверхности подложки.

Рассмотрим самую общую концепцию осаждения при высокой интенсивности конденсации энергичного потока атомов. При магнетронном нанесении пленок нам пришлось исключить использование стандартных магнетронных систем, которые работают при давлениях выше 0,2 Па. В нашей системе рабочее давление ниже 0,1 Па. В этом смысле мы имеем не просто напылительную систему, а атомарно-диспергирующую систему, в которой твердое тело в одноступенчатом процессе преобразуется в поток атомов. Энергия осаждаемых атомов в такой системе значительно превышает $kT_{\text{пл}}$ и составляет 6-10 эВ. Интенсивность осаждения в наших экспериментах такова, что атомарный поток осаждаемых атомов превышает поток остаточных газов на

подложку, что исключает существенное влияние химического взаимодействия формируемой пленки и остаточного газа. Именно такие условия и подразумеваются под термином «интенсивное осаждение энергичного атомарного потока».

Зарождение новой фазы на поверхности твердой подложки происходит в местах расположения поверхностных дефектов, местах выхода винтовых дислокаций, на ступеньках выхода краевых дислокаций, каких-либо интрузивных образований при отсутствии химического взаимодействия осаждаемых атомов и атомов подложки. Поскольку общий анализ случая химического взаимодействия на поверхности адатомов и атомов подложки не представляется возможным (из-за большого разнообразия вариантов такого взаимодействия) мы остановим свой анализ только на случаях отсутствия такого взаимодействия. Следует также принять во внимание, что даже самая чистая поверхность подложки, которая была специально подготовлена для осаждения, т.е. специально очищена в вакуумных условиях, мгновенно покрывается двумя-пятью слоями адатомов из остаточной атмосферы. При предварительной откачке до 10^{-6} Па (что является стандартной процедурой при технологических и исследовательских операциях в нанесении покрытий) частота столкновений атомов и молекул остаточных газов составляет не менее 10^{20} частиц в секунду на квадратный метр. Это означает, что за несколько секунд вся предварительно и очень тщательно подготовленная поверхность оказывается покрыта несколькими слоями гидроксидов и оксидов остаточных газов. Таким образом получается, что осаждение нового материала идет не на чистую подложку, а на некоторый слой примесных атомов, чаще всего, смесь оксидов и гидрооксидов материала подложки. Во избежание существенного влияния этих явлений на результаты формирования структуры пленки и напряжений при вакуумном нанесении в нашей атомарно-диспергирующей системе, после процедуры смены катода, до начала проведения измерений, вся поверхность измерительной камеры запылялась тем материалом, осаждение которого планируется исследовать. Далее: предварительные измерения показывали, что формирование

оксидных и гидроксидных пленок (пассивация «свежей поверхности» образца) происходит в течение 30 минут после ее очистки. В соответствии с этим, каждый из образцов, устанавливался после очистки и вакуумировался в течение 15 минут, а рабочая камера была предварительно запылена, и вскрывалась не более чем на 30 минут. Следует отметить, что энергия осаждаемых атомов в нашем случае составляет более 1 эВ, что гарантирует автоматическую очистку поверхности от рыхлых гидроксидных слоев, а для целого ряда подложек (меди, серебра, золота и т.п.) полное разрушение и оксидных слоев.

Анализ формы кривой удельных усилий S показал, что для большинства пленок для стадий осаждения характерно наличие двух участков:

1. начального нелинейного участка, отражающего начальные стадии осаждения пленки – формирование островков, коалесценция;
2. линейного участка, который соответствует росту сплошной пленки.

Структура формируемой пленки, а, следовательно, и напряжения, сильно зависят от качества подготовки поверхности подложки (шероховатости) и от условий проведения эксперимента. В случае магнетронного осаждения основные параметры – это ток разряда, давление рабочего газа, температура подложки. В проведенных экспериментах среди перечисленных параметров для одного материала варьировался только ток разряда (скорость осаждения). Шероховатость, давление рабочего газа и температура подложки в σ_f не учитывались.

При выделении механизмов формирования напряжений в тонких пленках, полученные результаты можно условно разделить по двум основным критериям:

1. типу взаимодействия пленка-подложка: сильное взаимодействие (образование химических соединений на границе раздела), к нему можно отнести взаимодействие Ti, Ta, Al со стеклянной подложкой, и слабое взаимодействие (Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие).
2. подвижности адатомов, которая характеризуется условиями проведения эксперимента с одной стороны, и температурой плавления осаждаемого материала с другой. Так как условия

эксперимента (давление рабочего газа, температура подложки) поддерживались неизменными для всех экспериментов, то подвижность адатомов можно оценить по характеристической температуре осаждаемого материала $T/T_{пл}$: чем больше это отношение, тем более подвижны адатомы осаждаемого материала.

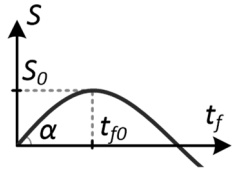
Важным замечанием является также то, что разработанная методика определения напряжений позволяет определить лишь уровень напряжений. При этом предполагается, что напряжения в пленке распределены равномерно по толщине. Поэтому по полученным результатам практически невозможно установить связь между уровнем и кинетикой формируемых напряжений и наличием тех или иных кристаллических дефектов. Механические напряжения являются интегральной мерой взаимодействия одной части тела на другую, а в пленке в процессе осаждения формируются дискретные дефекты кристаллической структуры, обладающие различными размерами и запасенной энергией (вакансии, атомы внедрения, дислокации).

4.1 Модель для оценки напряжений на начальной стадии осаждения

В случае слабого взаимодействия формирование напряжений на начальных стадиях связано с процессами зародышеобразования и формирования островков (капель). В соответствии с капельной моделью закритические зародыши можно рассматривать как изолированные капли на поверхности подложки. Данные капли, обладая поверхностным натяжением, в зависимости от отношения коэффициентов поверхностного натяжения пленка/подложка $\kappa = \gamma_f/\gamma_s$, будут стягивать или растягивать поверхностные слои подложки. Чем больше будет κ, тем сильнее пленка будет стягивать подложку. Влияние данного источника будет максимальным на начальных стадиях, то есть когда на поверхности одновременно существует много маленьких островков (капель). В процессе коалесценции островков суммарная протяженность границ зерен (островков) будет уменьшаться, а, следовательно, и вклад данного источника должен уменьшаться. На протяженность границ растущих островков, а значит и

на величину вносимых усилий, границ зерен, очевидно, должна влиять подвижность адатомов: чем адатомы более подвижны, тем количество образуемых капель будет меньше, а размер их будет больше, потому что вероятность преодоления энергетических барьеров, таких как барьер Эрлиха-Швобеля, у более подвижных адатомов больше, чем у менее подвижных. Проведенные эксперименты выявили наличие растягивающих напряжений на начальных стадиях осаждения Ta и Ag на медную (γ_{Cu} = 1,35 Н/м [161]) и стеклянную ($\gamma_{стекло}$ = 0,13 Н/м [161]) подложки.

Таблица 6 – Величины κ и α для начальных стадий осаждения Ta и Ag

	**Ta**			**Ag**			
	на стеклянной подложке		на медной подложке	на стеклянной подложке		на медной подложке	
$T_{осж}/T_{пл}$	0,09			0,24			
κ	18,46		1,78	7,15		0,69	
α, ГПа	ω=0,17 нм/с	ω=0,31 нм/с	ω=0,31 нм/с	ω=0,31 нм/с	ω=0,46 нм/с	ω=0,46 нм/с	ω=0,70 нм/с
	15,3±1,8	6,8±0,8	1,9±0,2	0,6±0,1	0,4±0,1	0,10±0,01	0,4±0,1
t_{f0}, **нм**	1,9±0,2	2,6±0,3	1,0±0,1	8,0±1,0	6,0±0,7	17,0±2,0	4,0±0,5
S_0, **Н/м**	10,4±1,2	7,5±0,9	3,7±0,4	2,1±0,2	1,1±0,1	0,6±0,1	0,5±0,1

На основании сравнительного анализа экспериментальных данных (*Таблица 6*) для начальных стадий осаждения можно отметить следующее:

- для одного материала прослеживается прямая зависимость α от κ
- для разных материалов: чем менее подвижны адатомы, тем больше α для значений κ одного порядка
- для одного и того же материала при одинаковом значении κ: чем больше скорость осаждения ω, тем меньше α

Таким образом, полученные экспериментальные закономерности находятся в соответствии с изначальными гипотезами капельной модели, поэтому можно заключить, что капельная модель правомерна на начальных стадиях осаждения.

В случае сильного взаимодействия на границе раздела пленка-подложка происходит химическая реакция. В зависимости от химической активности осаждаемого элемента на границе раздела могут образовываться различные соединения (оксиды, гидроксиды, нитриды, силициды, сложные смеси и т.д.) с различными стехиометрическими коэффициентами. Мы предполагаем, что формирование напряжений в случае сильного взаимодействия может быть обусловлено двумя причинами:

- разностью параметров решетки образуемого химического соединения и подложки;
- разностью параметров решетки образуемого химического соединения и осаждаемого материала.

В общем случае задача определения напряжений, связанных с химическими реакциями является достаточно сложной и требует проведения отдельного (дополнительного) исследования.

4.2 Верификация моделей формирования напряжений для сплошной пленки

Для стадий роста непрерывной пленки в случае слабого взаимодействия между осаждаемыми атомами и поверхностью подложки предлагается модель, основанная на концепции формирования напряжений в гетерофазной структуре при фазовых превращениях в твердом состоянии, предложенной Ройтбурдом [166]. В соответствии с этой моделью напряжения в пленке формируются в результате столкновения растущих конденсатов (островков). При этом, в отличие от известной модели Финегана [84], источником напряжений будет являться поверхностная несовместность собственных деформаций по границам растущих зерен, а не межатомные силы притяжения, действующие в зазорах

между соседними зёрнами. Таким образом, интегральная составляющая внутренних напряжений должна зависеть от суммарной площади границ зерен. Полученные экспериментальные результаты подтвердили данную гипотезу. Для всех материалов обнаружено, что размер зерна, образуемого при осаждении на медную подложку, больше размера зерна на стеклянной подложке (см. *Рисунок 45*), т.е. интегральная площадь соприкосновения зерен для пленки на медной подложке больше, чем для пленки на стеклянной подложке. При этом скорость роста удельных усилий α на медной подложке меньше, чем на стеклянной (*Рисунок 45*, *Рисунок 46*). Таким образом, подтверждена обратная зависимость α от среднего размера зерна <*d*> для одного материала. Зависимость α от <*d*> можно охарактеризовать тангенсом угла наклона k_1 (см. *Рисунок 46*).

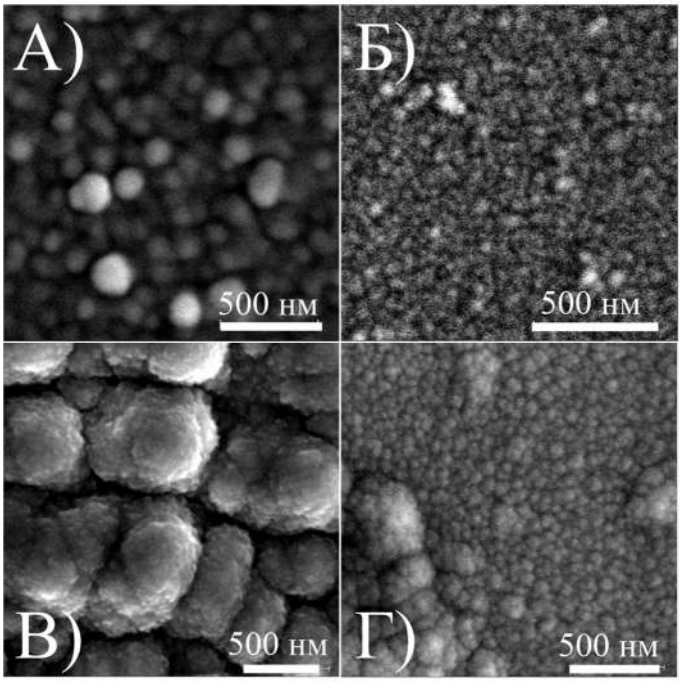


Рисунок 45 – Изображение поверхности пленок: А) Cu на медной подложке; Б) Cu на стеклянной подложке; В) Al на медной подложке; Г) Al на стеклянной подложке.

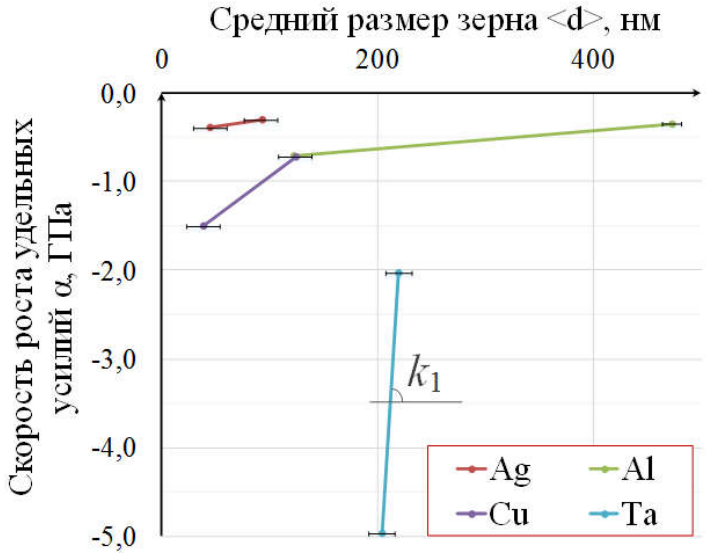


Рисунок 46 – Зависимость скорости α от размера зерна <*d*>

Обнаружено, что увеличение подвижности адатомов ($T/T_{пл}$) приводит к уменьшению тангенса угла наклона k_1 (*Таблица 7*), что указывает на то, что поверхностная несовместность собственных деформаций зависит от подвижности адатомов: чем более подвижны адатомы, тем больше вероятность формирования совместных границ зерен с пониженным уровнем напряжений (пленки Ag, Al).

Таблица 7 – Экспериментальная зависимость tg(k_1) от $T/T_{пл}$

Осаждаемый материал	Ag	Al	Cu	Ta
tg(k_1), ГПа/нм	0,002	0,001	0,009	0,184
$T/T_{пл}$	0,24	0,31	0,22	0,09

Условия проведения эксперимента (предварительная глубокая откачка до давления ≈ $1 \cdot 10^{-3}$ Па; низкое рабочее давление во время осаждения $p_{раб}$ ~ 0,1 Па; относительно малая энергия налетающих атомов ~ 6÷10 эВ; отсутствие значительного нагрева подложки ΔT ~ 30º) не позволили выявить влияния нижеперечисленных механизмов.

Влияние примесей: условия проведения эксперимента – предварительная глубокая откачка рабочей камеры, относительно низкое давление в процессе

осаждения, а также предварительное запыление пространства камеры материалом подложки позволили максимально исключить влияние примесей на формирование напряжений в пленках. Так химический анализ образцов после проведения экспериментов показал примерно одинаковое содержание посторонних элементов во всех полученных нами пленках. Влияние примесей на формирование напряжений является сложной и плохо изученной проблемой на сегодняшний день, требующей проведения отдельных глубоких исследований с искусственным введением тех или иных элементов с различной концентрацией.

Перестройка внутренней структуры зерен: температура подложки и энергия налетающих частиц были недостаточными для перестройки внутренней структуры зерен. Мы полагаем, что этот механизм актуален при ионной бомбардировке

Бомбардировка нейтральными атомами: осаждаемые нейтральные атомы не способны образовать каскады смещений (дефекты) в слое уже осажденных атомов, ввиду недостаточной энергии (~ 10 эВ).

Смена ориентации зерен в растущей пленке: диапазон толщин осажденных пленок (в среднем до 700 нм) не позволил выявить влияние данного механизма, т.к. из литературы известно, что смена ориентации, как правило, начинается с толщин ~ 1 мкм.

Верификация перечисленных механизмов требует проведения отдельных углубленных исследований.

Экспериментальные результаты не подтвердили следующие модели:

Различие в коэффициентах температурного расширения: температурные напряжения, обусловленные различием коэффициентов температурного напряжения пленки и подложки, безусловно, могут вносить вклад в суммарные напряжения в пленке. Однако, в условиях проведения эксперимента (относительно небольшой нагрев подложки на ΔT не более 30÷40 градусов) величина температурных напряжений может составлять лишь некоторую долю от напряжений (от 10% до 30%), наблюдаемых в эксперименте. Кроме того,

после остановки осаждения полной релаксации усилий *S*, которые могли быть связаны с нагревом, не наблюдалось.

Различные параметры решетки: разность параметров решетки целесообразно рассмотреть и при осаждении некоторых металлов на медную подложку. Например, в экспериментах по осаждению Cu на Cu в месте пленка-подложка четко обнаруживается граница. В проведенных экспериментах поверхность готового образца (подложки) меди представляет собой очень тонкий (~ 1 нм) слой смеси оксидов и гидроксидов. Кристаллическая решетка оксида меди относится к типу моноклинных решеток с параметрами a = 4,6837 Å; b = 3,4226 Å; c = 5,1288 Å. Предположим, что разница параметров решетки является источником напряжений, тогда напряжения несоответствия при осаждении на медную подложку должны составлять величину $\sigma^{misfit} \sim 25$ ГПа. Подобные уровни напряжений не наблюдались ни в наших экспериментах, ни в экспериментах других авторов. С ростом толщины средние напряжения должны уменьшаться обратно пропорционально ее толщине, что так же не нашло экспериментального подтверждения.

4.3 Кинетика изменения напряжений при росте непрерывной пленки

4.4 Механизм релаксации при остановке осаждения

В качестве возможного механизма релаксации напряжений после остановки осаждения можно рассмотреть *модель «перегретого поверхностного слоя»*. При магнетронном осаждении на подложку поступает непрерывный поток атомов, обладающих энергией ~ 10 эВ. Такой энергии недостаточно, чтобы разрушить имеющиеся связи в подложке и вызвать каскад столкновений с образованием дефектов внедрения. Поэтому атомы при миграции по подложке отдают часть энергии поверхностным атомам, тем самым повышая температуру поверхностного слоя. Диссипация кинетической энергии осаждаемых атомов зависит как от подвижности самих адатомов, так и от физических свойств поверхности подложки. В соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна, можно предположить, что структура пленки будет

формироваться таким образом, чтобы максимально быстро компенсировать приток энергии: наибольшая скорость отвода тепловой (кинетической) энергии будет при наименьшем расстоянии между соударяющимися атомами. Таким образом, пленка будет расти своим наиболее плотноупакованным направлением в сторону потока осаждаемых атомов, в нашем случае, перпендикулярно подложке. В соответствии с описанным механизмом во время осаждения всегда существует некоторый градиент температур вдоль толщины пленка-подложка, а при остановке осаждения наблюдается три последовательных эффекта:

1. практически мгновенно (~ 1÷2 мин) пропадает градиент температур в пленке;
2. температура системы пленка-подложка выравнивается;
3. происходит остывание системы.

Первые два эффекта приводят к резкой релаксации температурных напряжений, вызванных разностью коэффициентов температурного линейного расширения пленки и подложки. Причем скорость такой релаксации зависит:

- от подвижности адатомов: чем более подвижны адатомы, тем быстрее они передают свою энергию подложке, и, соответственно, тем быстрее будут релаксировать напряжения во время остывания;
- от теплопроводности подложки: в случае, если теплопроводность подложки велика, то выравнивание температур будет не таким заметным; в случае, если теплопроводность подложки мала, то «остывание» пленки будет сильно затруднено, а температура подложки не изменится. Таким образом, при остывании релаксация напряжений в случае высокой теплопроводности подложки будет менее выраженной, чем при низкой;
- от теплопроводности пленки: если теплопроводность пленки велика, то отвод тепла будет заметным; если теплопроводность пленки не велика, то температура пленки изменится не сильно после остановки. Следовательно, при низкой теплопроводности пленки релаксация температурных напряжений должна быть меньше, чем при высокой.

Следует так же отметить, что данный механизм релаксации должен зависеть и от толщины системы пленка-подложка: чем меньше толщина пленки, тем быстрее должна проходить релаксация напряжений.

Релаксация термических напряжений связана с разницей в коэффициентах температурного расширения, которая порождает деформации ε_{th}:

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1-\nu_f}\varepsilon_{th} = \frac{E_f}{1-\nu_f}\int_{T_0}^{T}(\alpha_f - \alpha_s)dT \quad (23)$$

Характерной особенностью данного механизма релаксакции является тот факт, что термические напряжения наблюдаются только в определенном температурном интервале и лимитируются упругой областью поведения материала [175]. В случае превышения предела упругости пленки, в силу вступают релаксационные механизмы (скольжение дислокаций, зернограничная диффузия).

Оценим величину температурных напряжений, предполагая, что система пленка-подложка нагревается на ΔT=30° во время осаждения. После остановки осаждения (в процессе остывания) напряжения должны измениться на величину σ_{th} (*Таблица 8*).

Таблица 8 – Величина температурных напряжений σ_{th},МПа

	Ti	Cu	Al	Ta	Ag
при осаждении на медную подложку	-42,1	0	19,2	-85,9	9,3
при осаждении на стеклянную подложку	-4,5	37,1	43,6	-20,6	38,9

Данные температурные напряжения в зависимости от толщины пленки должны приводить к изменению удельных усилий *S* в пленке (*Таблица 9*).

Таблица 9 – Величина изменения удельных усилий *S*, вызванных температурными напряжениями (расчет/эксперимент), Н·м

	Ti	Cu	Al		Ta		Ag	
при осаждении на медную подложку	t_f = 660 нм	t_f = 960 нм	t_f = 760 нм	t_f = 1160 нм	t_f = 520 нм	t_f = 680 нм	t_f = 270 нм	t_f = 800 нм
	-28 / 0	0 / 18	15 / 12	22 / 28	-45 / 40	-59 / 0	2 / 10	7 / 14
при осаждении на стеклянную подложку	t_f = 500 нм	t_f = 980 нм	t_f = 930 нм		t_f = 450 нм	t_f = 620 нм	t_f = 330 нм	t_f = 410 нм
	-2 / 0	36 / 30	40 / 20		-9 / 30	-13 / 90	13 / 10	16 / 17

Анализируя вид кривых, а также данные *Таблицы 9* можно сделать вывод о хорошем совпадении модельных представлений и полученных экспериментальных данных для всех материалов, за исключением Ti и Ta:

- во всех экспериментах с увеличением толщины наблюдалось увеличение значения релаксирующих усилий и времени релаксации;
- наблюдалась прямая зависимость между коэффициентом теплопроводности осаждаемого материала и скоростью релаксации;
- в экспериментах по осаждению Cu, Ag, Al на стекло релаксация происходит с большей скоростью, чем при осаждении этих же материалов на медную подложку;
- в экспериментах по осаждению Cu на медную подложку наблюдалась незначительная релаксация напряжения, которая, возможно, вызвана наличием слоя химических соединений на границе пленка-подложка.

В экспериментах по осаждению Ti и Ta после остановки осаждения релаксации напряжений не наблюдалось: это объясняется низкой теплопроводностью материалов, а, следовательно, плохой способностью отводить полученную энергию.

4.5 Релаксация напряжений при взаимодействии с атмосферой воздуха

Одним из возможных механизмов, отвечающих за резкое изменение уровня удельных усилий (напряжений) во время напуска воздуха, является *образование оксидной пленки*, параметр решетки которой отличается от параметра решетки сформированной пленки. Образование оксидной пленки, как правило, приводило к снижению уровня сжимающих напряжений. Исключение составляли Al и Ti, для которых наблюдалось незначительное увеличение сжимающих усилий. Возможным механизмом здесь может являться *образование оксидов с различной стехиометрией*, а, следовательно, и различными параметрами решетки. Известно, например, что оксиды алюминия могут иметь две стехиометрические формы. Известно также, что на поверхности чистого титана или алюминия при взаимодействии с кислородом образуются оксидные пленки с отличными параметрами решетки, что может привести к искажению решетки.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что влияние напуска атмосферы воздуха ровно, как и температурных эффектов, возникающих сразу после остановки осаждения, обнаруживается сразу (незамедлительно) и достаточно быстро убывает с течением времени. Этот факт говорит о том, что подобные исследования принципиально невозможно провести с помощью методов «*ex-situ*», т.е. с извлечением образцов из рабочей камеры (например, рентгеновскими методами).

4.6 Механизм разрушения пленочных структур

Для выявления роли механических напряжений в пленке в процессе обнаруженного разрушения системы «пленка-подложка» рассмотрим напряженно-деформированное состояние системы, когда пленка не является сплошной, а состоит из отдельных островков (конденсатов).

Предполагая, что на границе раздела должно выполняться условие совместности деформаций, можно сделать вывод о том, что распределение напряжений в подложке будет аналогично задаче о нагреве тонкого поверхностного слоя подложки.

Рассмотрим решение задачи о нагреве конденсата единичной толщины на поверхности условно бесконечной подложки с помощью МКЭ в среде ANSYS. Задача о нагреве маленького конденсата является осесимметричной, поэтому целесообразно рассмотреть плоскую симметричную задачу (*Рисунок 47*). Для моделирования использованы элементы PLANE183.

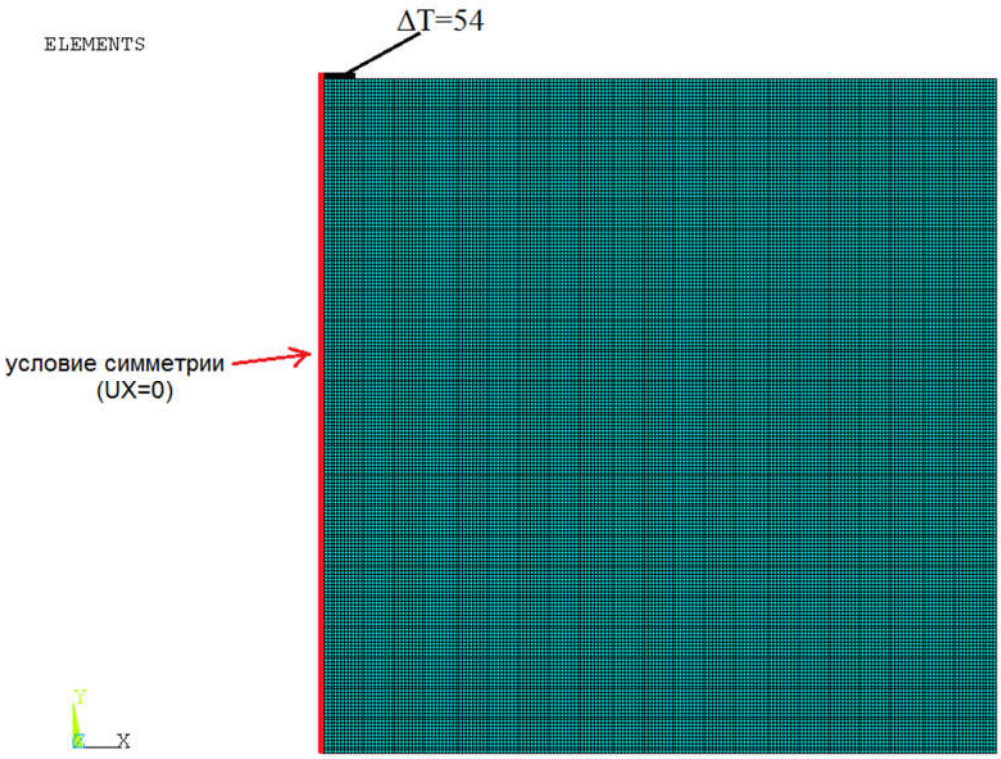
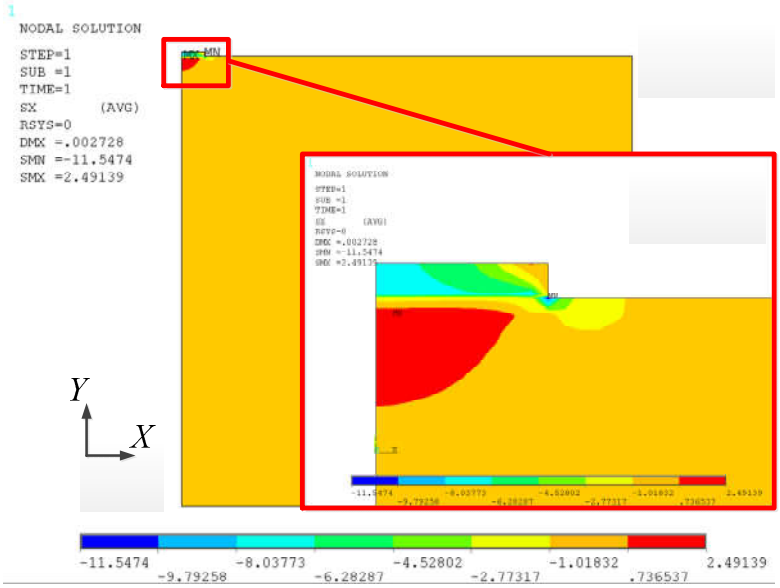
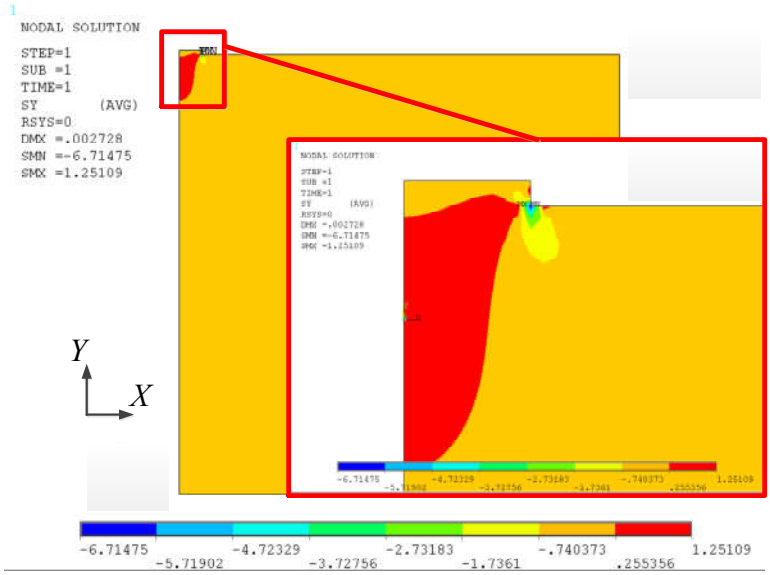


Рисунок 47 – Вид КЭ-модели с граничными условиями

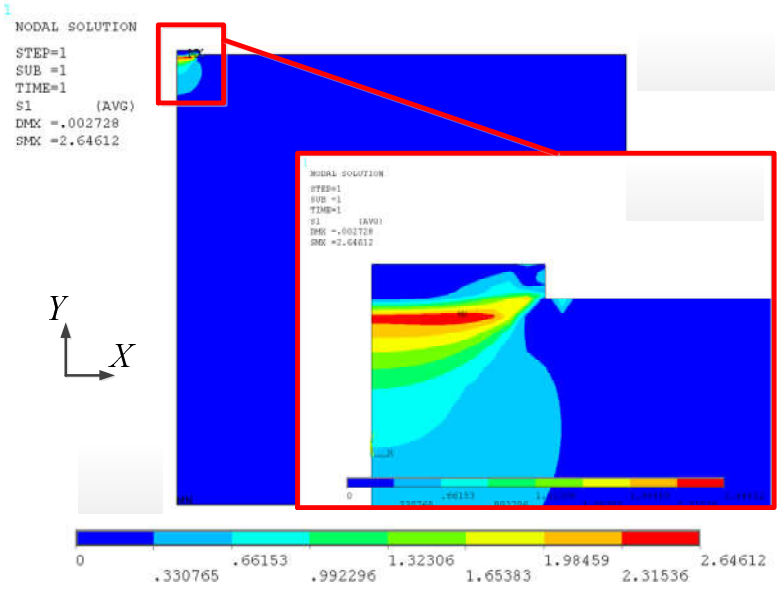
Величина прикладываемой температуры ΔT = +54° соответствует деформации пограничного слоя Δε = 0,00089, которая обнаружена в одном из проведенных экспериментов. Результаты КЭ-расчета представлены на *Рисунке 48*.



а) Распределение напряжений σ_x



б) Распределение напряжений σ_y



в) Распределение первых главных напряжений σ_1

Рисунок 48 – Результаты КЭ-моделирования

Таким образом, вдали от краев островка, т.е. не учитывая краевые эффекты:

- в конденсате возникают сжимающие напряжения, которые на порядок превосходят растягивающие напряжения в подложке (*Рисунок 48* – а);
- область концентрации напряжений достаточно мала и в глубину соизмерима с толщиной островка (*Рисунок 48* – а, б);
- максимум первых главных напряжений в подложке сосредоточен в тонкой приповерхностной области (*Рисунок 48* – в).

В ходе экспериментов по осаждению Ti, Cu и Ta на кривой удельных усилий наблюдались участки «насыщения», т.е. участки, на которых скорость роста α была близка к 0. По окончанию таких экспериментов обнаружены признаки частичного разрушения (отслоения) пленки. При этом следует отметить, что для пленок, осажденных на поликристаллическую медную подложку, уровень критических напряжений в пленке не превышал предел текучести подложки ($\sigma_{крит}$=75÷170 МПа), за исключением пленок тантала ($\sigma_{крит}$=395 МПа).

Отслоение пленки от подложки может возникать только при наличии начальных дефектов (повреждений, трещин) и движущей силы распространения трещины. Здесь следует отметить, что даже особенности поля напряжений (концентрация напряжений), которые могут возникать в углах или по контуру пленки, не способны возбудить движущую силу, достаточную для инициации процесса разрушения при отсутствии каких-либо дефектов [176].

Несмотря на то, что возникновение повреждений на границе раздела изучено недостаточно, можно предположить, что дефекты могут появляться в результате загрязнения примесями в процессе осаждения пленки, диффузии коррозионных элементов из окружающей среды к границе раздела, локализованного пластического течения в областях с высоким уровнем напряжений, контактного повреждения и т.д.

Сила, движущая трещину, в общем случае зависит от размеров дефекта и толщины пленки. В этом отношении существуют два граничных случая: для очень маленького дефекта границы раздела, гораздо меньшего толщины пленки, скорость высвобождения энергии пропорциональна размеру дефекта; в случае, когда трещина на границе раздела значительно больше толщины пленки – движущая сила пропорциональна толщине пленки.

Отслоение Ti наблюдалось в экспериментах по осаждению Ti на медную подложку: в эксперименте со скоростью осаждения ω = 0,23 нм/с (*Рисунок 35*) и в эксперименте с ω = 0,18 нм/с (*Рисунок 49*).

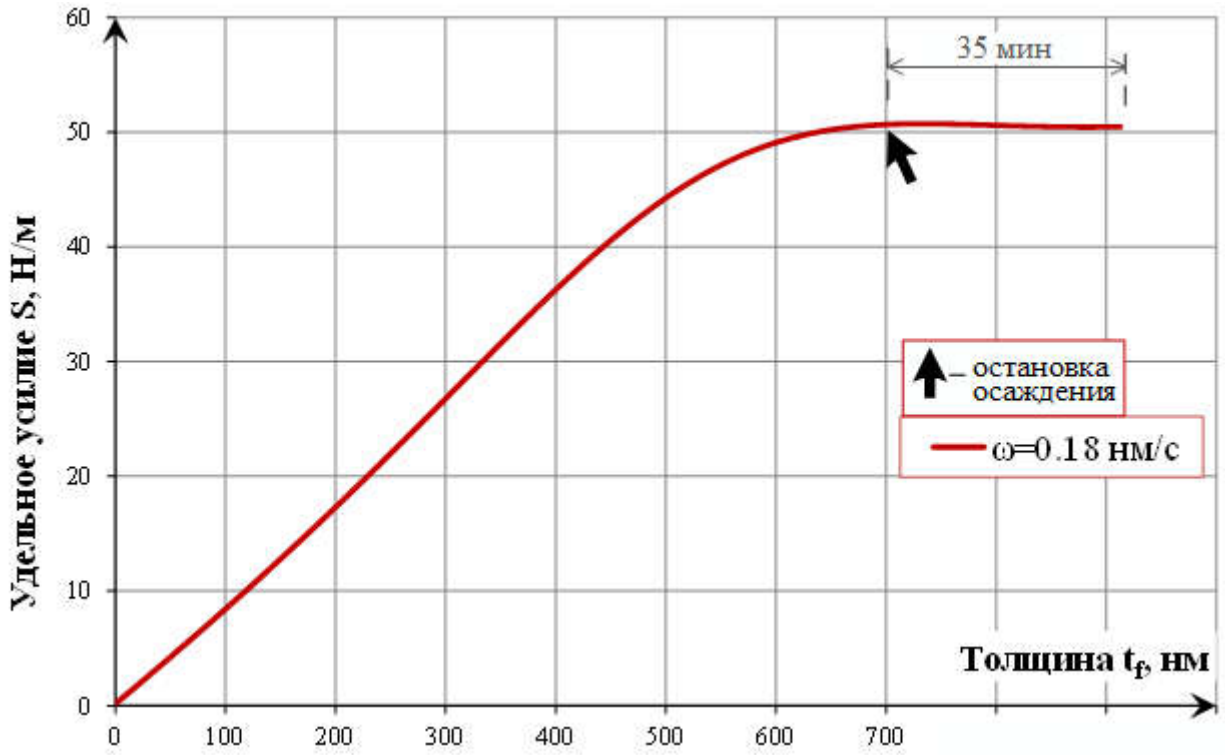


Рисунок 49 – Эксперимент по осаждению Ti на медную подложку

В конце эксперимента обнаружены признаки частичного разрушения пленки: очевидное отслоение пленки (*Рисунок 50*), а при исследовании образца с помощью АСМ в некоторых областях обнаружено растрескивание (*Рисунок 44 – Б*).

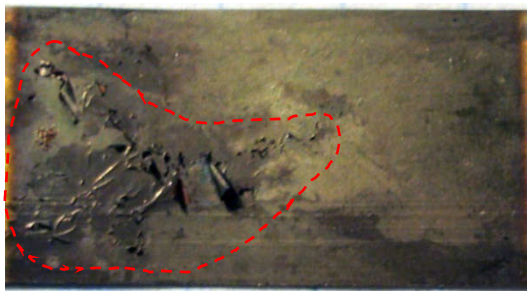


Рисунок 50 – Фотография образца Ti на медной подложке (ω = 0,18 нм/с) после окончания эксперимента. Красным отмечена зона разрушения пленки

Предполагается, что отслоение Ti на медной подложке происходит следующим образом: ввиду достижения предела текучести в малом поверхностном слое подложки, на поверхность раздела выходят дислокации (ступеньки), которые, скапливаясь на неоднородностях и дефектах границы раздела, могут образовывать зародыши трещин и продвигаться за границу раздела, «перерезая» пленку, образуя микротрещины (*Рисунок 51*).

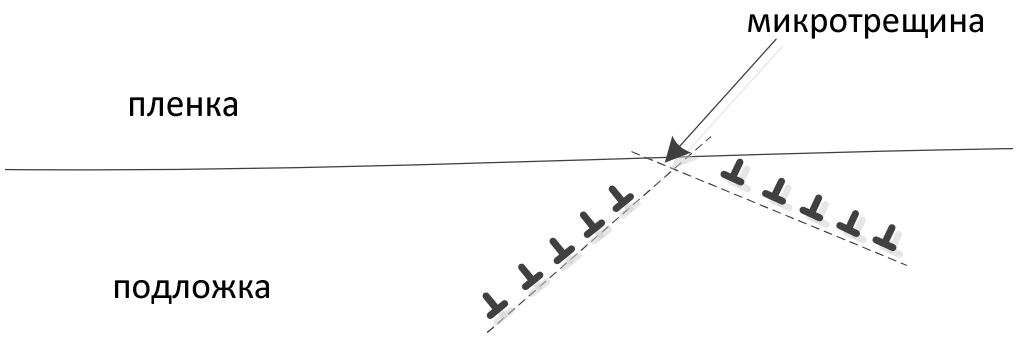


Рисунок 51 – Схема образования микротрещины на границе раздела пленка-подложка под действием напряжений

В итоге мы получаем тонкую пленку в растянутом положении с присутствующими в ней микротрещинами. В очень тонком слое, как в нашем случае порядка ~100 нм согласно расчетам, отсутствует стеснение пластической деформации, поэтому мы имеем плоское напряженное состояние [177]. В таком случае τ_{max} действует на площадках под углом 45° к лицевой поверхности образца и возникает местное утонение слоя, а разрушение происходит срезом по типу косого излома (*Рисунок 52*).

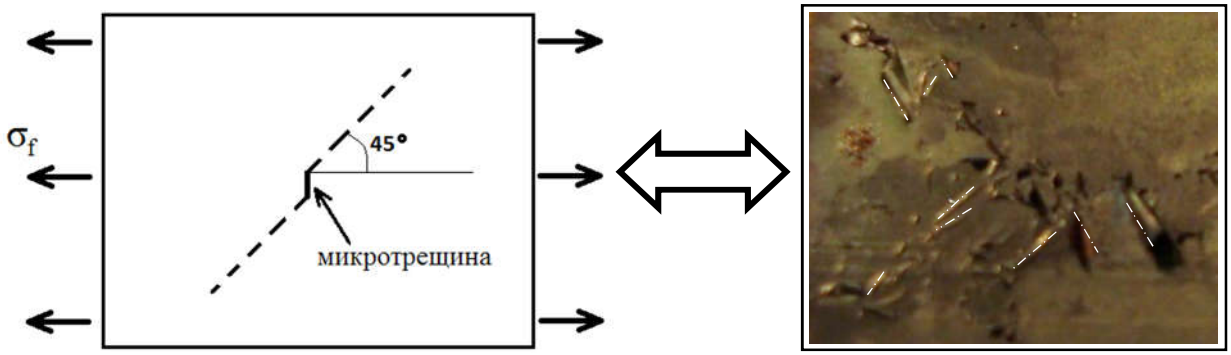


Рисунок 52 – Распространение трещины в пленке, приводящее к отслоению (растрескиванию) Ti-пленки (штрихпунктирной линией показаны фронты распространения наблюдаемых трещин)

Кроме того, отслоение Ti наблюдалось в эксперименте по осаждению на стеклянную подложку со скоростью осаждения ω = 0,23 нм/с (*Рисунок 35*). В данном случае уровень критических напряжений ($\sigma_{крит}$=690 МПа) значительно выше, чем при осаждении на медную подложку. Это объясняется тем, что стекло является аморфным материалом, поэтому уровень критических напряжений определяется пластической деформацией и прочностью самой пленки. Напряжение, соответствующее разрушению пленки превышает предел прочности объемного материала (σ_B=300÷450 МПа), так как в пленке плотность дислокаций, как правило, меньше плотности дислокаций объемного материала, то и.

Отслоение наблюдалось также в эксперименте по осаждению Cu на медную подложку. В данном случае, мы предполагаем, что механизм образования несплошностей на поверхности раздела пленка-подложка такой же как и в случае с Ti (*Рисунок 51*). При определенном уровне напряжений, превосходящем предел текучести подложки, в местах образования несплошностей из-за выхода на поверхность ступенек дислокаций, связь между пленкой и подложкой на границе раздела ослабляется и происходит локальная потеря устойчивости пленки. Таким образом, образуются вздутия (*Рисунок 53*), которые наблюдались на Cu образце.

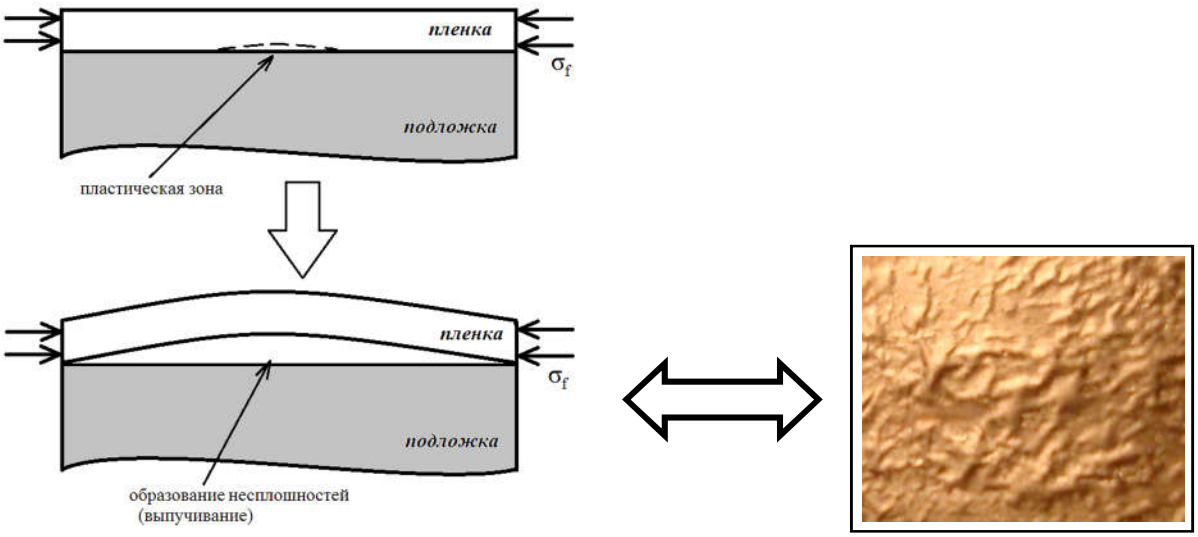


Рисунок 53 – Механизм локальной потери устойчивости, приводящей к отслоению (образованию вздутий) Cu-пленки

Анализ фотографии образца показал, что процентное соотношение областей вздутия к общей площади напыленного материала соответствует спаду напряжений, измеренному в ходе эксперимента. Описанная локальная потеря устойчивости уменьшает уровень напряжений в пленке в целом. В итоге мы получаем, что уровень напряжений в пленке не превосходит уровень предела текучести материала подложки, что и наблюдалось в эксперименте. Данное явление похоже на явление блистеринга {Калин, 1983 #2066}, но механизм отслоения отличается тем, что отсутствует давление газов, имплантированных в металл.

4.7 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. На начальных стадиях:

а) В случае слабого взаимодействия формирование напряжений связано с процессами зародышеобразования и формирования островков. Автором предлагается капельная модель, согласно которой закритические зародыши можно рассматривать как изолированные капли на поверхности подложки. Данные капли, обладая поверхностным натяжением, в зависимости от отношения коэффициентов поверхностного натяжения пленка/подложка $\kappa = \gamma_f/\gamma_s$, будут стягивать или растягивать поверхностные слои подложки. Сравнительный анализ показал, что экспериментальные закономерности находятся в хорошем соответствии с изначальными гипотезами капельной модели. Поэтому можно заключить, что предлагаемая модель может быть источником напряжений на начальных стадиях осаждения.

б) В случае сильного взаимодействия на границе раздела пленка-подложка происходит химическая реакция. В зависимости от химической активности осаждаемого элемента на границе раздела могут образовываться различные соединения с различными стехиометрическими коэффициентами. Таким образом, формирование напряжений может быть обусловлено соответствующими искажениями кристаллической решетки на границе раздела пленка-подложка. В общем случае задача определения напряжений, связанных с химическими реакциями является достаточно сложной и требует проведения отдельного (дополнительного) исследования.

2. На стадиях коалесценции:

На стадиях коалесценции важную роль могут играть одновременно несколько механизмов: притяжение границами зерен, примеси, бомбардировка нейтральными атомами. Модель притяжения границами зерен экспериментально подтвердилась для большинства пленок. Полученные экспериментальные данные не позволяют судить о влиянии примесей на формирование напряжений. Рассматривая бомбардировку нейтральными

атомами в качестве источника, следует отметить, что в данном случае формирование напряжений объясняется не формированием дефектов внедрения в подложке или в структуре уже сформированной пленки, а теми несовершенствами, которые образуются в результате соударения налетающего атома с адатомами, которые мигрируют по поверхности. В результате этого столкновения мигрирующий адатом получает дополнительную энергию, которой достаточно, чтобы достигнуть существующие дефекты, такие как границы зерен, увеличив тем самым плотность на границе зерен, что может привести к формированию сжимающих напряжений.

3. Рост непрерывной пленки:

На сегодняшний день нет единого мнения по поводу источников напряжений на стадии пост-коалесценции. Финальные установившиеся напряжения (линейный участок) тесно связаны с кинетикой и энергией налетающего потока частиц, будучи либо растягивающими, либо сжимающими. Наиболее вероятными источниками напряжений (часто встречающимися в литературе) являются примеси, бомбардировка нейтральными атомами, кинетическая модель. Однако, полученные экспериментальные данные не позволяют судить о роли данных источников. Кроме перечисленных источников одним из возможных может являться формирование метастабильной структуры. Например, в случае с Ta при магнетронном осаждении возможно формирование метастабильной β-фазы Ta.

4. Остановка осаждения:

В качестве возможного механизма релаксации напряжений после остановки осаждения предлагается модель «перегретого поверхностного слоя». Согласно этому механизму структура пленки формируется таким образом, чтобы максимально быстро компенсировать приток энергии; наибольшая скорость отвода тепловой (кинетической) энергии будет при

наименьшем расстоянии между соударяющимися атомами. Таким образом, пленка будет расти своим наиболее плотноупакованным направлением в сторону потока осаждаемых атомов, в нашем случае, перпендикулярно подложке. В соответствии с описанным механизмом во время осаждения всегда существует некоторый градиент температур вдоль толщины пленка-подложка. Данный механизм релаксации должен зависеть от толщины системы пленка-подложка: чем меньше толщина пленки, тем быстрее должна проходить релаксация напряжений. Экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с модельными представлениями.

5. Напуск воздуха:

Одним из возможных механизмов, отвечающих за резкое изменение уровня удельных усилий (напряжений) во время напуска воздуха, является образование оксидной пленки, параметр решетки которой отличается от параметра решетки сформированной пленки. Образование оксидной пленки, как правило, приводило к снижению уровня сжимающих напряжений. Исключение составляли Al и Ti, для которых наблюдалось незначительное увеличение сжимающих усилий. Возможным механизмом здесь может являться образование оксидов с различной стехиометрией.

6. Отслоение:

В ходе экспериментов по осаждению Ti, Cu и Ta на кривой удельных усилий наблюдались участки «насыщения», т.е. участки на которых скорость роста α была близка к 0. По окончании таких экспериментов обнаружены признаки частичного разрушения (отслоения) пленки. Предполагается, что отслоение пленки на медной подложке происходит следующим образом: ввиду достижения предела текучести в малом поверхностном слое подложки, на поверхность раздела выходят дислокации (ступеньки), которые, скапливаясь на неоднородностях и дефектах границы раздела могут образовывать зародыши трещин и продвигаться за границу раздела и таким образом «перерезать» пленку, образуя микротрещины. Если пленка находится

в растянутом положении с присутствующими в ней микротрещинами, то на очень тонком слое отсутствует стеснение пластической деформации, поэтому мы имеем плоское напряженное состояние. В таком случае τ_{max} действует на площадках под углом 45° к лицевой поверхности образца и возникает местное утонение слоя, а разрушение происходит срезом по типу косого излома, что наблюдалось на Ti образце. Если пленка сжата, то при определенном уровне напряжений, превосходящем предел текучести подложки, в местах образования несплошностей из-за выхода на поверхность ступенек дислокаций, связь между пленкой и подложкой на границе раздела ослабляется и происходит локальная потеря устойчивости пленки. Таким образом, образуются вздутия, которые наблюдались на Cu образце.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. В диссертационной работе решена актуальная научно-техническая задача, заключающаяся в определении моделей формирования напряжений в тонких металлических пленках во время их осаждения в вакууме и определении уровня критических напряжений в пленке на основании экспериментального исследования кинетики формирования напряжений в тонких пленках при различных сочетаниях пленка-подложка.

2. Разработана методика, позволившая экспериментально определить критический уровень напряжений и деформаций для магнетронного осаждения в вакууме. Методика может быть использована для любого другого метода осаждения с целью прогнозирования срока службы тонкопленочных изделий с учетом условий эксплуатации.

3. Подтверждена работоспособность разработанной методики и устройства для определения внутренних механических напряжений в тонких пленках “in-situ”. Проведены измерения удельных усилий (напряжений) с ростом толщины в тонких пленках Al, Ti, Cu, Ag, Ta, осажденных на медную и стеклянную подложки, как непосредственно во время осаждения, так и после остановки напыления и во время напуска атмосферы воздуха.

4. Впервые полученные данные о напряжениях в пленках Ta, Al и Ag на медной подложке расширяют представления о возможностях управления свойствами многослойных тонкопленочных структур на их основе.

5. На основании результатов экспериментального исследования закономерностей формирования напряжений в тонких пленках Al, Ti, Cu, Ag, Ta, осажденных на медную и стеклянную подложки, выявлены две причины возникновения напряжений:

- на начальных стадиях: в случае отсутствия химического взаимодействия атомов пленки и подложки – модель поверхностного натяжения

пленка/подложка (островковая модель); при наличии химического взаимодействия – образование химического соединения;

• на стадиях формирования сплошной пленки: поверхностная несовместность собственных деформаций по границам зерен.

6. Предложена модель («перегретый поверхностный слой»), основанная на явлении диссипации кинетической энергии осаждаемых атомов. Модель позволяет объяснить снижение уровня удельных усилий на ~15%, наблюдаемого после остановки осаждения.

7. Впервые экспериментально определены критические значения напряжений σкрит, и соответствующие им уровни деформаций Δεкрит, при достижении которых наблюдалось отслоение для пленок Ti (σкрит = 170 МПа), Cu (σкрит = 75 МПа) и Ta (σкрит = 395 МПа), осажденных на медную подложку, а также для пленок Ta (σкрит = 1495 МПа), осажденных на стеклянную подложку.

8. Предложен механизм разрушения пленки на медной подложке, связанный с пластической деформацией тонкого поверхностного слоя подложки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панфилов, Ю. Нанесение тонких пленок в вакууме // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – Т. 3. – С. 76-80.
2. Nahrwold, R. Ueber Luftelectricität // Annalen der Physik. – 1887. – Т. 267, № 7. – С. 448-473.
3. Рогов, А.В. Влияние распыления на деградацию зеркал для диагностики плазмы в ИТЭР // Book Влияние распыления на деградацию зеркал для диагностики плазмы в ИТЭР / Editor. – Москва: Рос. науч. центр "Курчатов. ин-т", 2005. – С. 135.
4. Физика и техника плазменных источников ионов. / Габович, М.Д.: Атомиздать, 1972.
5. Chopra, K., Klerrer, J. Thin Film Phenomena // Journal of the Electrochemical Society. – 1970. – Т. 117, № 5. – С. 180C.
6. Interfacial phenomena in metals and alloys. Other Information: ISBN 0-201-04884-1. Orig. Receipt Date: 30-JUN-76. / Murr, L.E., 1975. Other Information: ISBN 0-201-04884-1. Orig. Receipt Date: 30-JUN-76. – 387 с.
7. Thornton, J.A. High Rate Thick Film Growth // Annual Review of Materials Science. – 1977. – Т. 7, № 1. – С. 239-260.
8. Nucleation and growth of thin films. / Lewis, B., Anderson, J.C. – New York: Academic Press, 1978.
9. Petrov, I.и др. Microstructural evolution during film growth // Journal of Vacuum Science Technology A. – 2003. – Т. 21, № 5. – С. 117-128.
10. Greene, J.E. Chapter 12 - Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: An Atomic Scale View // Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition) / Martin, P.M. – Boston: William Andrew Publishing, 2010. – С. 554-620.
11. Venables, J.A., Spiller, G.D.T., Hanbucken, M. Nucleation and growth of thin films // Reports on Progress in Physics. – 1984. – Т. 47, № 4. – С. 399.
12. Introduction to Surface and Thin Film Processes. / Venables, J.A.: Cambridge University Press, 2000.
13. Thompson, C.V. Grain Growth in Thin Films // Annual Review of Materials Science. – 1990. – Т. 20, № 1. – С. 245-268.
14. Mullins, W.W. Grain growth of uniform boundaries with scaling // Acta Materialia. – 1998. – Т. 46, № 17. – С. 6219-6226.
15. Venables, J.A. Atomic processes in crystal growth // Surface Science. – 1994. – Т. 299–300, № 0. – С. 798-817.
16. Crystal growth for beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy. / Markov, I.V. – 2nd ed. изд. – Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2003.
17. Bauer, E. Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I // Zeitschrift für Kristallographie. – 1958. – Т. 110, № 1-6. – С. 372-394.

18. Stranski, I.N., Krastanow, L. // Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse IIb. Akademie der Wissenschaften Wien. – 1938. – T. 146. – C. 797-810.
19. Electronic Thin Film Science: For Electrical Engineers And Materials Scientists. / Tu, K.-N., Mayer, J.W., Feldman, L.C. – New York: Macmillan, 1992.
20. Srolovitz, D.J. On the stability of surfaces of stressed solids // Acta Metallurgica. – 1989. – T. 37, № 2. – C. 621-625.
21. Gao, H., Nix, W.D. SURFACE ROUGHENING OF HETEROEPITAXIAL THIN FILMS // Annual Review of Materials Science. – 1999. – T. 29, № 1. – C. 173-209.
22. Whelan, M.J.и др. Dislocations and Stacking Faults in Stainless Steel // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1957. – T. 240, № 1223. – C. 524-538.
23. Hirsch, P.B., Horne, R.W., Whelan, M.J. LXVIII. Direct observations of the arrangement and motion of dislocations in aluminium // Philosophical Magazine. – 1956. – T. 1, № 7. – C. 677-684.
24. Whelan, M.J., Hirsch, P.B. Electron diffraction from crystals containing stacking faults: I // Philosophical Magazine. – 1957. – T. 2, № 21. – C. 1121-1142.
25. Silcox, J., Whelan, M.J. // Structures and Properties of Thin Films / Neugebauer, C.A. и др. – New York: John Wiley and Sons, 1959. – C. 183.
26. Bollmann, W. // Phys. Rev. – 1956. – T. 103. – C. 1588.
27. Wilsdorf, H.G.F. // Structures and properties of thin films. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1959. – C. 151.
28. Matthews, J.W. A study of growth defects in face-centred cubic metal foils prepared by evaporation // Philosophical Magazine. – 1959. – T. 4, № 45. – C. 1017-1029.
29. Matthews, J.W. Defects in silver films prepared by evaporation of the metal onto mica // Philosophical Magazine. – 1962. – T. 7, № 78. – C. 915-932.
30. Phillips, V.A. Direct observation of defects in evaporated silver // Philosophical Magazine. – 1960. – T. 5, № 54. – C. 571-583.
31. Eisenmenger-Sittner, C. The application of rate equations to describe nucleation and growth on rough substrates: tin and lead on aluminium // Journal of Crystal Growth. – 1999. – T. 205, № 3. – C. 441-452.
32. Barna, P.B., Adamik, M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models // Thin Solid Films. – 1998. – T. 317, № 1–2. – C. 27-33.
33. Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials. NATO ASI Series 176. / A., R.; Под ред. Auciello, O. и др. – Netherlands: Springer, 1990. NATO ASI Series 176.
34. Movchan, B., Demchishin, A. Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, titanium, tungsten, alumina and zirconium dioxide // Phys. Met. Metallogr. – 1969. – T. 28, № 83. – C. 653-660.

35. Thornton, J.A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings // Journal of Vacuum Science & Technology. – 1974. – Т. 11, № 4. – С. 666-670.
36. Thornton, J.A. Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings // Journal of Vacuum Science & Technology. – 1975. – Т. 12, № 4. – С. 830-835.
37. Thornton, J.A. The microstructure of sputter-deposited coatings // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1986. – Т. 4, № 6. – С. 3059-3065.
38. Sanders, J.V. Structure of Evaporated Metal Films // Chemisorption and Reactions on Metallic Films / Anderson, J. – London, UK: Academic Press, 1971. – С. 1-38.
39. Grovenor, C.R.M., Hentzell, H.T.G., Smith, D.A. The development of grain structure during growth of metallic films // Acta Metallurgica. – 1984. – Т. 32, № 5. – С. 773-781.
40. Hentzell, H.T.G., Grovenor, C.R.M., Smith, D.A. Grain structure variation with temperature for evaporated metal films // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1984. – Т. 2, № 2. – С. 218-219.
41. Messier, R., Giri, A.P., Roy, R.A. Revised structure zone model for thin film physical structure // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1984. – Т. 2, № 2. – С. 500-503.
42. Thompson, C.V. Structure evolution during processing of polycrystalline films // Annual Review of Materials Science. – 2000. – Т. 30, № 1. – С. 159-190.
43. Mirica, E., Kowach, G., Du, H. Modified Structure Zone Model to Describe the Morphological Evolution of ZnO Thin Films Deposited by Reactive Sputtering // Crystal Growth & Design. – 2003. – Т. 4, № 1. – С. 157-159.
44. Kelly, P.J., Arnell, R.D. Development of a novel structure zone model relating to the closed-field unbalanced magnetron sputtering system // Journal of Vacuum Science Technology A. – 1998. – Т. 16, № 5. – С. 2858-2869.
45. Kajikawa, Y., Noda, S., Komiyama, H. Comprehensive perspective on the mechanism of preferred orientation in reactive-sputter-deposited nitrides // Journal of Vacuum Science Technology A. – 2003. – Т. 21, № 6. – С. 1943-1954.
46. Adamik, M., Barna, P.B., Tomov, I. Columnar structures in polycrystalline thin films developed by competitive growth // Thin Solid Films. – 1998. – Т. 317, № 1–2. – С. 64-68.
47. Mahieu, S.и др. Biaxial alignment in sputter deposited thin films // Thin Solid Films. – 2006. – Т. 515, № 4. – С. 1229-1249.
48. Campbell, D.S. // Handbook of Thin Film Technology / Maissel, L., Glang, R.McGraw Hill Hook Company, 1970.
49. Hoffman, R.W. Mechanical Properties of Non-Metallic Thin Films // Physics of Nonmetallic Thin Films / Dupuy, C.H.S., Cachard, A.Springer US, 1976. – С. 273-353.
50. James, M.R., Buck, O. Quantitative nondestructive measurements of residual stresses // Critical Reviews in Solid State and Material Sciences. – 1980. – Т. 9, № 1. – С. 61-105.

51. Tamulevičius, S.и др. Techniques for Measurements of Strain in Thin Films // Materials Science (Medžiagotyra). – 1998. – Т. 2, № 7.
52. Stoney, G.G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. – 1909. – Т. 82, № 553. – С. 172-175.
53. Janssen, G.и др. Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers // Thin Solid Films. – 2009. – Т. 517, № 6. – С. 1858-1867.
54. Floro, J., Chason, E. Measuring Ge segregation by real-time stress monitoring during Si1− xGex molecular beam epitaxy // Applied Physics Letters. – 1996. – Т. 69, № 25. – С. 3830-3832.
55. Schell-Sorokin, A., Tromp, R. Mechanical stresses in (sub) monolayer epitaxial films // Physical Review Letters. – 1990. – Т. 64, № 9. – С. 1039.
56. Shull, A.L., Spaepen, F. Measurements of stress during vapor deposition of copper and silver thin films and multilayers // Journal of Applied Physics. – 1996. – Т. 80, № 11. – С. 6243-6256.
57. Volkert, C.A. Stress and plastic flow in silicon during amorphization by ion bombardment // Journal of Applied Physics. – 1991. – Т. 70, № 7. – С. 3521-3527.
58. Flinn, P.A., Gardner, D.S., Nix, W.D. Measurement and interpretation of stress in aluminum-based metallization as a function of thermal history // Electron Devices, IEEE Transactions on. – 1987. – Т. 34, № 3. – С. 689-699.
59. Pan, J., Blech, I. Insitu stress measurement of refractory metal silicides during sintering // Journal of Applied Physics. – 1984. – Т. 55, № 8. – С. 2874-2880.
60. Retajczyk, T., Sinha, A. Elastic stiffness and thermal expansion coefficients of various refractory silicides and silicon nitride films // Thin Solid Films. – 1980. – Т. 70, № 2. – С. 241-247.
61. Martinez, R.E., Augustyniak, W.M., Golovchenko, J.A. Direct measurement of crystal surface stress // Physical Review Letters. – 1990. – Т. 64, № 9. – С. 1035-1038.
62. Moske, M., Samwer, K. New UHV dilatometer for precise measurement of internal stresses in thin binary-alloy films from 20 to 750 K // Review of Scientific Instruments. – 1988. – Т. 59, № 9. – С. 2012-2017.
63. Koch, R. The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – Т. 6, № 45. – С. 9519.
64. Hill, A., Hoffman, G. Stress in films of silicon monoxide // British journal of applied physics. – 1967. – Т. 18, № 1. – С. 13.
65. Wilcock, J., Campbell, D. A sensitive bending beam apparatus for measuring the stress in evaporated thin films // Thin Solid Films. – 1969. – Т. 3, № 1. – С. 3-12.
66. Yu, Y.-Т.и др. Evaluation of residual stresses in thin films by critical buckling observation of circular microstructures and finite element method // Thin Solid Films. – 2008. – Т. 516, № 12. – С. 4070-4075.
67. Blackburn, H., Campbell, D. The development of stress and surface temperature during deposition of lithium fluoride films // Philosophical Magazine. – 1963. – Т. 8, № 89. – С. 823-831.

68. Story, H., Hoffman, R. Stress Annealing in Vacuum Deposited Copper Films // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1957. – Т. 70, № 10. – С. 950.
69. Priest, J., Caswell, H., Budo, Y. Stress anisotropy in silicon oxide films // Journal of Applied Physics. – 1963. – Т. 34, № 2. – С. 347-351.
70. Priest, J.R. Apparatus for the Measurement of Stress in Vacuum Evaporated Films // Review of Scientific Instruments. – 1961. – Т. 32, № 12. – С. 1349-1351.
71. Priest, J., Caswell, H. 8th Natl. Symp. on Vacuum Technology Transactions // Book 8th Natl. Symp. on Vacuum Technology Transactions / EditorPergamon Press, New York, 1961.
72. Wilcock, J.D. Stress in thin films; Imperial College London (University of London), 1967.
73. Fillon, A.и др. Stress and microstructure evolution during growth of magnetron-sputtered low-mobility metal films: Influence of the nucleation conditions // Thin Solid Films. – 2010. – Т. 519, № 5. – С. 1655-1661.
74. Floro, J.и др. Real-time stress evolution during Si1-xGex heteroepitaxy: Dislocations, islanding, and segregation // Journal of Electronic Materials. – 1997. – Т. 26, № 9. – С. 969-979.
75. Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution. / Freund, L.B., Suresh, S.: Cambridge University Press, 2004.
76. James, M., Cohen, J. The measurement of residual stresses by X-ray diffraction techniques // Treatise on Materials Science and Technology. – 1978. – Т. 19. – С. 1-62.
77. Stress, R. Measurement by Diffraction and Interpretation, IC Noyan and JB Cohen, Eds // Book Measurement by Diffraction and Interpretation, IC Noyan and JB Cohen, Eds / EditorSpringer-Verlag, New York, 1987.
78. Cuthrell, R.и др. Residual stress anisotropy, stress control, and resistivity in post cathode magnetron sputter deposited molybdenum films // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1988. – Т. 6, № 5. – С. 2914-2920.
79. Materials Characterization. Metals Handbook. – 9 изд. – Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1986. Metals Handbook. – 380 с.
80. Prevey, P.S. X-ray diffraction residual stress techniques // ASM International, ASM Handbook. – 1986. – Т. 10. – С. 380-392.
81. Pauleau, Y. Chapter 9 - Residual stresses in physically vapor-deposited thin films // Handbook of Thin Films / Nalwa, H.S. – Burlington: Academic Press, 2002. – С. 455-522.
82. Thornton, J.A., Hoffman, D. Stress-related effects in thin films // Thin Solid Films. – 1989. – Т. 171, № 1. – С. 5-31.
83. Hunt, R., Gale, B. A model of deadherence due to stresses in an elastic film // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1972. – Т. 5, № 2. – С. 359.
84. Finegan, J., Hoffman, R. AEC Technical Report No. 18 // Case Institute of Technology, Cleveland. – 1961.
85. SOLID STATE PHYSICS PROGRAM. GROWTH EFFECTS THIN NICKEL FILMS. Technical Report No. 79 / Case Western Reserve Univ., Cleveland, Ohio. – , 1972.

86. Berger, R., Pulker, H. Mechanical Stresses On Evaporated Chromium Films // 1983 International Techincal Conference/Europe –International Society for Optics and Photonics, 1983. – С. 69-73.
87. Pulker, H.K. Mechanical properties of optical films // Thin Solid Films. – 1982. – Т. 89, № 2. – С. 191-204.
88. Doljack, F.A., Hoffman, R. The origins of stress in thin nickel films // Thin Solid Films. – 1972. – Т. 12, № 1. – С. 71-74.
89. Windischmann, H.и др. Intrinsic stress in diamond films prepared by microwave plasma CVD // Journal of Applied Physics. – 1991. – Т. 69, № 4. – С. 2231-2237.
90. Pulker, H., Mäser, J. The origin of mechanical stress in vacuum-deposited MgF2 and ZnS films // Thin Solid Films. – 1979. – Т. 59, № 1. – С. 65-76.
91. Sun, R., Tisone, T., Cruzan, P. The origin of internal stress in low− voltage sputtered tungsten films // Journal of Applied Physics. – 1975. – Т. 46, № 1. – С. 112-117.
92. Klokholm, E. Intrinsic stress in evaporated metal films // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1969. – Т. 6, № 1. – С. 138-140.
93. Janda, M. On the intrinsic stress in thin chromium films // Thin Solid Films. – 1986. – Т. 142, № 1. – С. 37-45.
94. Itoh, M., Hori, M., Nadahara, S. The origin of stress in sputter-deposited tungsten films for x-ray masks // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 1991. – Т. 9, № 1. – С. 149-153.
95. Koch, R., Abermann, R. Microstructural changes in vapour-deposited silver, copper and gold films investigated by internal stress measurements // Thin Solid Films. – 1986. – Т. 140, № 2. – С. 217-226.
96. Chaudhari, P. Grain growth and stress relief in thin films // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1972. – Т. 9, № 1. – С. 520-522.
97. Doerner, M.F., Nix, W.D. Stresses and deformation processes in thin films on substrates // Critical Reviews in Solid State and Material Sciences. – 1988. – Т. 14, № 3. – С. 225-268.
98. d'Heurle, F. Aluminum films deposited by rf sputtering // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1970. – Т. 1, № 3. – С. 725-732.
99. Abermann, R., Koch, R. In situ study of thin film growth by internal stress measurement under ultrahigh vacuum conditions: Silver and copper under the influence of oxygen // Thin Solid Films. – 1986. – Т. 142, № 1. – С. 65-76.
100. Sputtering by ion bombardment - theoretical concepts. Topics in Applied Physics - Sputtering by Particle Bombardment. / Sigmund, P.; Под ред. Behrisch, R. – Berlin: Springer-Verlag, 1981. Topics in Applied Physics - Sputtering by Particle Bombardment.
101. Kinchin, G., Pease, R. The displacement of atoms in solids by radiation // Reports on Progress in Physics. – 1955. – Т. 18, № 1. – С. 1.
102. Huang, T.и др. Effect of ion bombardment during deposition on the x-ray microstructure of thin silver films // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1985. – Т. 3, № 6. – С. 2161-2166.

103. Kay, E., Parmigiani, F., Parrish, W. Effect of energetic neutralized noble gas ions on the structure of ion beam sputtered thin metal films // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1987. – Т. 5, № 1. – С. 44-51.
104. Windischmann, H. An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering // Journal of Applied Physics. – 1987. – Т. 62, № 5. – С. 1800-1807.
105. Hoffman, D., Gaerttner, M. Modification of evaporated chromium by concurrent ion bombardment // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1980. – Т. 17, № 1. – С. 425-428.
106. Makin, M., Buckley, S., Walters, G. The determination of the displacement energy in type 316 austenitic steel // Journal of Nuclear Materials. – 1977. – Т. 68, № 2. – С. 161-167.
107. Kenik, E., Mitchell, T. Orientation dependence of the threshold displacement energy in copper and vanadium // Philosophical Magazine. – 1975. – Т. 32, № 4. – С. 815-831.
108. Ziemann, P., Kay, E. Model of bias sputtering in a dc-triode configuration applied to the production of Pd films // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1982. – Т. 21, № 3. – С. 828-832.
109. Window, B., Müller, K.-H. Strain, ion bombardment and energetic neutrals in magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 1989. – Т. 171, № 1. – С. 183-196.
110. Plunkett, P.V., Johnson, R., Wiseman, C. Stresses in sputter-deposited nickel and copper oxide thin films // Thin Solid Films. – 1979. – Т. 64, № 1. – С. 121-128.
111. Orlinov, V., Sarov, G. Mechanical stresses in DC reactively sputtered Fe2O3 thin films // Thin Solid Films. – 1980. – Т. 68, № 2. – С. 333-343.
112. Blackburn, H., Campbell, D. Stress in Evaporated Dielectric Films // Eight National Symposium on Vacuum Technology Transactions –, 1961. – С. 943-946.
113. Martinz, H.P., Abermann, R. Interaction of O2, CO, H2O, H2 and N2 with thin chromium films studied by internal stress measurements // Thin Solid Films. – 1982. – Т. 89, № 2. – С. 133-138.
114. Murbach, H., Wilman, H. The origin of stress in metal layers condensed from the vapour in high vacuum // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1953. – Т. 66, № 11. – С. 905.
115. Laugier, M. Adhesion and internal stress in thin films of aluminium // Thin Solid Films. – 1981. – Т. 79, № 1. – С. 15-20.
116. Priest, J., Caswell, H., Budo, Y. Mechanical stresses in silicon oxide films // Vacuum. – 1962. – Т. 12, № 6. – С. 301-306.
117. Blech, I., Cohen, U. Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films // Journal of Applied Physics. – 1982. – Т. 53, № 6. – С. 4202-4207.
118. Hirsch, E. Stress in porous thin films through absorption of polar molecules (and relevance to optical coatings) // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1980. – Т. 13, № 11. – С. 2081.
119. Sankur, H., Gunning, W. Sorbed water and intrinsic stress in composite TiO2-SiO2 films // Journal of Applied Physics. – 1989. – Т. 66, № 2. – С. 807-812.

120. Stuart, P. Some measurements of stress in thin films prepared by low pressure triode sputtering // Vacuum. – 1969. – Т. 19, № 11. – С. 507-511.
121. Paduschek, P., Höpfl, C., Mitlehner, H. Hydrogen-related mechanical stress in amorphous silicon and plasma-deposited silicon nitride // Thin Solid Films. – 1983. – Т. 110, № 4. – С. 291-304.
122. Paduschek, P.и др. Hydrogen content and mechanical stress in glow discharge amorphous silicon // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1982. – Т. 199, № 1. – С. 421-425.
123. Windischmann, H., Collins, R., Cavese, J. Effect of hydrogen on the intrinsic stress in ion beam sputtered amorphous silicon films // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1986. – Т. 85, № 3. – С. 261-272.
124. Harbison, J., Williams, A., Lang, D. Effect of silane dilution on intrinsic stress in glow discharge hydrogenated amorphous silicon films // Journal of Applied Physics. – 1984. – Т. 55, № 4. – С. 946-951.
125. Angus, J.C., Hayman, C.C., Hoffman, R.W. Diamond And Diamondlike Phases Grown At Low Pressure: Growth, Properties And Optical Applications // 32nd Annual Technical Symposium –International Society for Optics and Photonics, 1989. – С. 2-13.
126. Levy, R.и др. An improved boron nitride technology for synchrotron x-ray masks // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 1988. – Т. 6, № 1. – С. 154-161.
127. Thornton, J.A., Tabock, J., Hoffman, D. Internal stresses in metallic films deposited by cylindrical magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 1979. – Т. 64, № 1. – С. 111-119.
128. Winters, H.F., Kay, E. Gas incorporation into sputtered films // Journal of Applied Physics. – 1967. – Т. 38, № 10. – С. 3928-3934.
129. Blachman, A.G. Stress and resistivity control in sputtered molybdenum films and comparison with sputtered gold // Metallurgical Transactions. – 1971. – Т. 2, № 3. – С. 699-709.
130. Wagner, R.и др. Tungsten metallization for LSI applications // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1974. – Т. 11, № 3. – С. 582-590.
131. Bland, R., Kominiak, G., Mattox, D. Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits // Journal of Vacuum Science & Technology. – 1974. – Т. 11, № 4. – С. 671-674.
132. Hoffman, D.W., Thornton, J.A. The compressive stress transition in Al, V, Zr, Nb and W metal films sputtered at low working pressures // Thin Solid Films. – 1977. – Т. 45, № 2. – С. 387-396.
133. Hoffman, D.W., Thornton, J.A. Internal stresses in sputtered chromium // Thin Solid Films. – 1977. – Т. 40, № 0. – С. 355-363.
134. Klokholm, E., Berry, B. Intrinsic stress in evaporated metal films // Journal of the Electrochemical Society. – 1968. – Т. 115, № 8. – С. 823-826.
135. Holmwood, R., Glang, R. Vacuum deposited molybdenum films // Journal of the Electrochemical Society. – 1965. – Т. 112, № 8. – С. 827-831.

136. Windischmann, H. Temperature dependence of intrinsic stress in Fe, Si, and AlN prepared by ion beam sputtering // Journal of Vacuum Science Technology A. – 1989. – Т. 7, № 3. – С. 2247-2251.
137. Nagai, Y., Tago, A., Toshima, T. Ion bombardment effect on preferred orientation in Ni–Fe film formed by ion beam sputtering // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1987. – Т. 5, № 1. – С. 61-66.
138. Chason, E.и др. Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films // Physical Review Letters. – 2002. – Т. 88, № 15. – С. 156103.
139. Koch, R.и др. Growth-mode-specific intrinsic stress of thin silver films // Physical Review B. – 1991. – Т. 44, № 7. – С. 3369.
140. Winau, D.и др. Film growth studies with intrinsic stress measurement: polycrystalline and epitaxial Ag, Cu, and Au films on mica (001) // Journal of Applied Physics. – 1991. – Т. 70, № 6. – С. 3081-3087.
141. Abermann, R. Internal stress of vapour-deposited aluminium films: Effect of O< sub> 2</sub> and water vapour present during film deposition // Thin Solid Films. – 1990. – Т. 186, № 2. – С. 233-240.
142. Winau, D., Koch, R., Rieder, K. The influence of oxygen on intrinsic stress and growth of iron and nickel films // Applied Physics Letters. – 1991. – Т. 59, № 9. – С. 1072-1074.
143. Friesen, C., Seel, S., Thompson, C. Reversible stress changes at all stages of Volmer–Weber film growth // Journal of Applied Physics. – 2004. – Т. 95, № 3. – С. 1011-1020.
144. Thin Films Phenomena. / Chopra, K.L. – New York: McGraw-Hill Book Company, 1969.
145. Matthews, J. Defects associated with the accommodation of misfit between crystals // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1975. – Т. 12, № 1. – С. 126-133.
146. van der Merwe, J.H., Jesser, W. The prediction and confirmation of critical epitaxial parameters // Journal of Applied Physics. – 1988. – Т. 64, № 10. – С. 4968-4974.
147. Koch, R., Winau, D., Rieder, K. Intrinsic stress of epitaxial thin films // Physica Scripta. – 1993. – Т. 1993, № T49B. – С. 539.
148. van der Merwe, J.H. Equilibrium Structure of a Thin Epitaxial Film // Journal of Applied Physics. – 1970. – Т. 41, № 11. – С. 4725-4731.
149. Frank, F., Van der Merwe, J. One-dimensional dislocations. II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1949. – Т. 198, № 1053. – С. 216-225.
150. Stowell, M., Matthews, J. Epitaxial Growth / Matthews, J. – New York: Academic, 1975.
151. Zhang, S.-L., d'Heurle, F. Stresses from solid state reactions: a simple model, silicides // Thin Solid Films. – 1992. – Т. 213, № 1. – С. 34-39.

152. Buaud, P.и др. Insitu strain measurements during the formation of platinum silicide films // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 1991. – Т. 9, № 5. – С. 2536-2541.
153. Abermann, R. Internal stress of vapour-deposited aluminium on aluminium substrate films: Effect of O2 and water incorporated in the substrate // Thin Solid Films. – 1990. – Т. 188, № 2. – С. 385-394.
154. Winau, D.и др. Intrinsic stress of Ag and Au electrical contact films for high temperature superconductor thin films // Applied Physics Letters. – 1992. – Т. 61, № 3. – С. 279-281.
155. Shuttleworth, R. The surface tension of solids // Proceedings of the Physical Society. Section A. – 1950. – Т. 63, № 5. – С. 444.
156. Cammarata, R.C. Surface and interface stress effects in thin films // Progress in Surface Science. – 1994. – Т. 46, № 1. – С. 1-38.
157. Abermann, R. Measurements of the intrinsic stress in thin metal films // Vacuum. – 1990. – Т. 41, № 4. – С. 1279-1282.
158. Spaepen, F. Interfaces and stresses in thin films // Acta Materialia. – 2000. – Т. 48, № 1. – С. 31-42.
159. Floro, J.и др. Origins of growth stresses in amorphous semiconductor thin films // Physical Review Letters. – 2003. – Т. 91, № 9. – С. 096101.
160. Egorov, G.P., Volkov, A.A., Ustyuzhaninov, A.L. The in situ measurement of the intrinsic stresses in nanofilms // Nanotechnologies in Russia. – 2010. – Т. 5, № 7-8. – С. 486-492.
161. Таблицы физических величин. Справочник. – Москва: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
162. Маркочев, В.М., Егоров, Г.П. Деформации и напряжения в консольной системе «пленка-подложка» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т. 84, № 3. – С. 61-67.
163. Егоров, Г.П., Волков, А.А. Механические напряжения в нанопленках // Интеграл. – 2013. – Т. 72, № 4. – С. 14-15.
164. Abermann, R., Koch, R. The internal stress in thin silver, copper and gold films // Thin Solid Films. – 1985. – Т. 129, № 1. – С. 71-78.
165. Егоров, Г.П.В., А.А. Определение критического уровня внутренних напряжений в тонких пленках // Композиты и наноструктуры. – 2016. – Т. 8, № 3. – С. 187-203.
166. Ройтбурд, А.Л. Теория формирования гетерофазной структуры при фазовых превращениях в твердом состоянии // Успехи физических наук. – 1974. – Т. 113, № 1. – С. 69-104.
167. Pletea, M.и др. In situ stress evolution during and after sputter deposition of Al thin films // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Т. 21, № 22. – С. 225008.
168. Thornton, J.A., Hoffman, D.W. Internal stresses in titanium, nickel, molybdenum, and tantalum films deposited by cylindrical magnetron sputtering // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1977. – Т. 14, № 1. – С. 164-168.

169. Pletea, M.и др. Stress evolution during and after sputter deposition of Cu thin films onto Si (100) substrates under various sputtering pressures // Journal of Applied Physics. – 2005. – Т. 97, № 5. – С. 054908.
170. Navid, A., Chason, E., Hodge, A. Evaluation of stress during and after sputter deposition of Cu and Ta films // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Т. 205, № 7. – С. 2355-2361.
171. Abadias, G.и др. Real-time stress evolution during early growth stages of sputter-deposited metal films: Influence of adatom mobility // Vacuum. – 2014. – Т. 100. – С. 36-40.
172. Seel, S.C.и др. Tensile stress evolution during deposition of Volmer–Weber thin films // Journal of Applied Physics. – 2000. – Т. 88, № 12. – С. 7079-7088.
173. Lee, S.H., Park, J.K. In situ measurement of the surface stress evolution during magnetron sputter-deposition of Ag thin film // Applied Surface Science. – 2007. – Т. 253, № 23. – С. 9112-9115.
174. Chason, E.и др. Kinetic model for dependence of thin film stress on growth rate, temperature, and microstructure // Journal of Applied Physics. – 2012. – Т. 111, № 8. – С. 083520.
175. Murakami, M. Deformation in thin films by thermal strain // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1991. – Т. 9, № 4. – С. 2469-2476.
176. Bogy, D. Two edge-bonded elastic wedges of different materials and wedge angles under surface tractions // Journal of Applied mechanics. – 1971. – Т. 38, № 2. – С. 377-386.
177. Механика разрушения твердых тел: курс лекций. / Пестриков, В.М., Морозов, Е.М.: Профессия, 2002.
178. Течения и теплообмен разреженных газов: Пер. с фран. и англ. / Девиен, М., Померанцева, Е.Н., Померанцев, А.А.: Изд-во иностр. лит., 1962.
179. Математические методы в кинетической теории газов. / Черчиньяни, К. – Москва: Издательство "МИР", 1973.
180. Primak, W., Monahan, E. Cantilever and capacitor technique for measuring dilatation // Review of Scientific Instruments. – 1983. – Т. 54, № 5. – С. 544-551.
181. EerNisse, E.P. Compaction of ion-implanted fused silica // Journal of Applied Physics. – 1974. – Т. 45, № 1. – С. 167-174.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Расчет давления газа

Для расчета распределения давления в системе подачи газа рассмотрим стационарный изотермический режим течения газа, когда подача равна откачке. Система подачи обладает азимутальной симметрией (*Рисунок 54*).

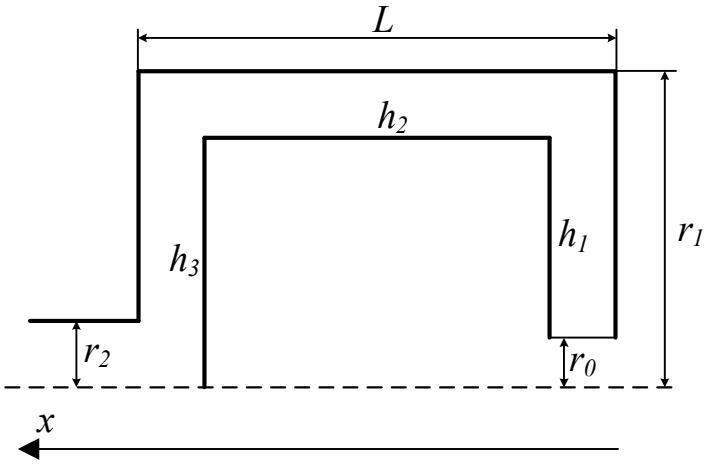


Рисунок 54 – Схема системы подачи газа: h_1 и h_3 –ширины дисковых щелей, соединенных цилиндрической щелью шириной h_2 и длиной L, $r_0(r_2)$ и r_1 – внутренний и наружный радиусы дисков соответственно.

Оценки показывают, что при скорости откачки V = 1000 л/сек, $h_j = 0{,}1 \div 0{,}3$ см и давлении в камере 0,001 – 0,0001 Торр режим течения оказывается промежуточным в цилиндрической части системы подачи. Для описания этого режима течения можно использовать Кнудсеновскую аппроксимацию, в которой массовый поток газа Q для произвольного числа Кнудсена равен [178]:

$$Q = Q_H + Q_F \frac{1+ap}{1+bp} \tag{24}$$

где Q_H – поток газа при вязком гидродинамическом течении, Q_F – поток при свободномолекулярном течении, p – давление газа, a и b – параметры аппроксимации.

Для плоской щели (1-ый и 3-ий элементы системы) массовые потоки равны:

$$Q_H = -Arp\frac{dp}{dr} \tag{25}$$

где $A = \frac{\pi h^3}{6\eta RT}$

$$Q_F = -Br\frac{dp}{dr} \tag{26}$$

где $B = \frac{32h^2}{3\nu}$

Для цилиндрической щели (2-ой элемент системы) потоки равны:

$$Q_H = -A_2 r_1 p\frac{dp}{dl} \tag{27}$$

где $A_2 = \frac{\pi {h_2}^3}{6\eta RT}$; h_2 – ширина щели, η – вязкость газа, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, r_1 – радиус 2-ого элемента, v – средняя скорость молекул.

$$Q_F = -B_2 r_1\frac{dp}{dl} \tag{28}$$

где $B = \frac{32{h_2}^2}{3\nu}$

Все каналы можно рассматривать как плоские. Для них известно решение линеаризованного уравнения Больцмана [179]:

$$Q = -\frac{h^2}{\sqrt{2RT}}\frac{dp}{dl}\left(\frac{\delta}{6} + \sigma + \frac{2\sigma^2-1}{\delta}\right) \tag{29}$$

где $\delta = \frac{4\sqrt{\pi}hp}{\eta\nu}$; σ = 1,016.

Сравнивая выражения для потоков, определим параметры аппроксимации:

$$a = \frac{c_1}{q} \qquad b = \frac{c_2}{q},$$

где $c_1 = \frac{2\sigma(16\sqrt{\pi}-3\sigma)}{2\sigma^2-1}$; $c_2 = \frac{32\sqrt{\pi}(16\sqrt{\pi}-3\sigma)}{3(2\sigma^2-1)}$; $q = \frac{8\eta\nu}{h}$

Вычислим для каждого элемента зависимость давления от расстояния вдоль потока, используя сохранение Q:

$$Q = \frac{p_0 V}{RT} = const, \tag{30}$$

где p_0 – давление в камере; V – скорость откачки.

Двигаясь навстречу газовому потоку из камеры, получим выражение для распределения давления по радиусу в 1-ом элементе:

$$Q\int_{r_0}^{R(p)}\frac{dr}{r}=\int\left(Ax+B\frac{1+ax}{1+bx}\right)dx \tag{31}$$

определяющее обратную функцию:

$$R(p)=r$$

Аналогично определяется зависимость давления от расстояния в остальных элементах системы подачи. В результате имеем:

$$\ln\frac{R_1(p)}{r_0}=K_1[F_1(p)-F_1(p_0)]$$

$$\frac{L(p)}{r_1}=K_2[F_2(p)-F_2(p_1)]$$

$$\ln\frac{R_3(p)}{r_1}=-K_3[F_3(p)-F_3(p_2)]$$

$$F_j(p)=\frac{p^2}{2q_j^2}+\frac{c_1p}{c_2q_j}+\frac{c_2-c_1}{c_2^2}\ln\left(1+\frac{c_2p}{q_j}\right)$$

$$K_j=\frac{256RT\eta h_j}{3p_0\nu}$$

$$q_j=\frac{8\eta\nu}{h_j}$$

константы p_1 и p_2 являются давлениями на стыке элементов:

$$R_1(p_1)=r_1$$

$$L(p_2)=L$$

На *Рисунок 15* приведен результат численного расчета *x(p)*:

$$x(p) = \begin{cases} R_1(p), & p \le p_1 \\ L(p), & p_1 \le p \le p_2 \\ R_3(p), & p \ge p_2 \end{cases}$$

при p_0 = 0,5 мТорр, h_1 = 3 мм, h_2 = 3 мм, h_3 = 2 мм, L = 50 мм, r_0 = 25 мм, r_1 = 42,5 мм.

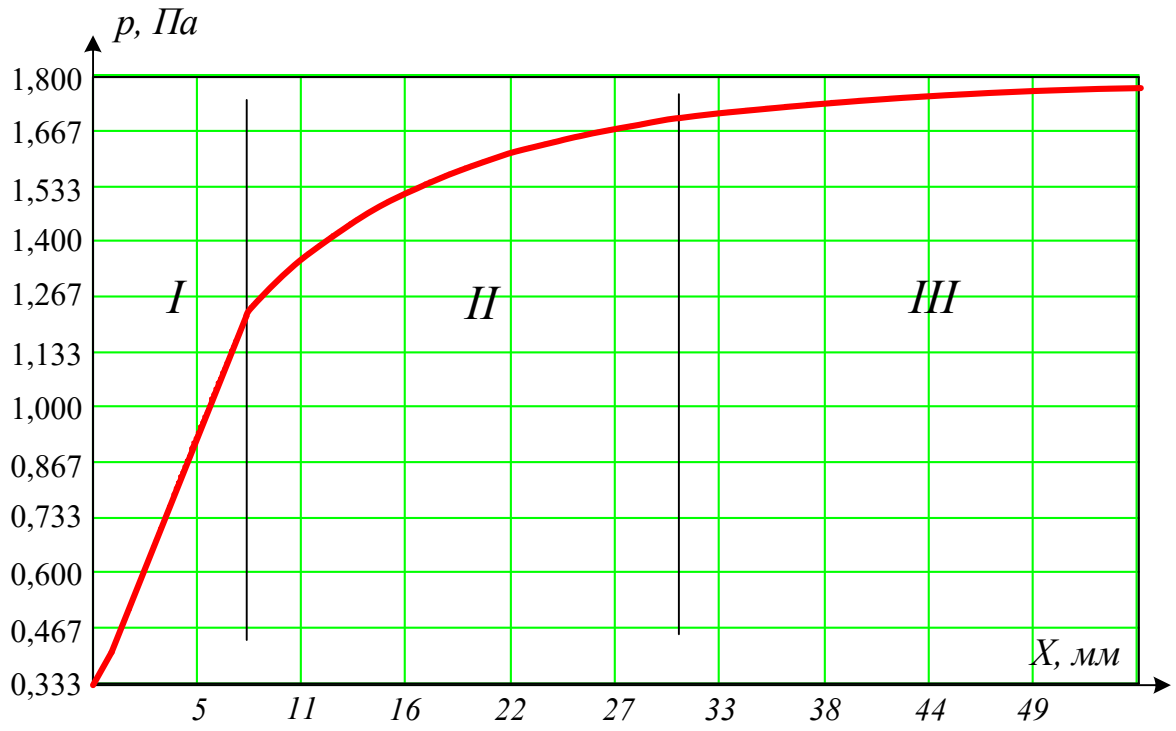


Рисунок 55 – Распределение давления вдоль канала подачи газа. Зона I – плоский элемент у выхода из канала; зона II – промежуточный цилиндрический элемент канала; зона III – плоский элемент у входа в канал

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Вывод формулы для расчета средних напряжений в пленке

Для расчета напряжений необходимо рассмотреть напряженное состояние системы пленка-подложка (распределение напряжений между пленкой и подложкой). В общем случае распределение напряжений между пленкой и подложкой является сложным и неоднородным. Тем не менее, следует отметить, что некоторые упрощения позволяют приблизиться к пониманию этой проблемы.

Рассмотрим граничные условия в системе пленка-подложка в процессе осаждения. Формируемые распределения напряжений должны удовлетворять уравнениям равновесия для сил и моментов.

1) Рассмотрим общий случай: пара связанных пластин (бипластина) - Рисунок 56.

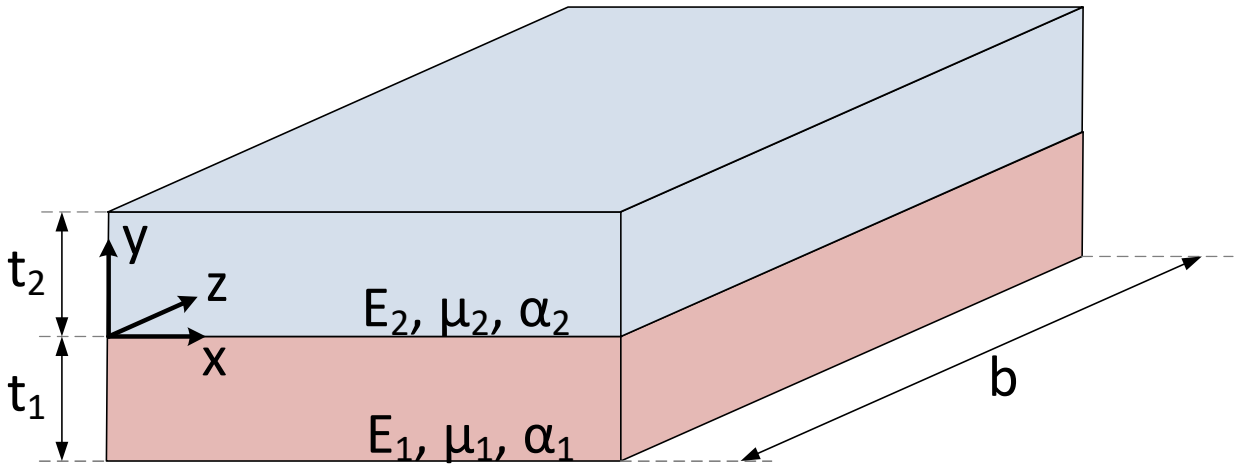


Рисунок 56 – Схематичное изображение системы из двух связанных пластин

Предположим, что на границе раздела существует деформация несоответствия $\Delta\varepsilon$, которая вызвана, например, нагревом системы ($\varepsilon_x=\varepsilon_z=\Delta\alpha\cdot\Delta T$). Тогда результирующее распределение компонент напряжений, например, $\sigma_x(y)$ должно удовлетворять уравнениям равновесия для сил и моментов теории изгиба:

$$b \cdot \int_{-t_1}^{t_2} \sigma_x(y)dy = 0 \tag{32}$$

$$b \cdot \int_{-t_1-\delta}^{t_2-\delta} \sigma_x(y_c)y_c dy_c = 0 \quad , \tag{33}$$

где b – ширина пластин; t_1, t_2 – толщины пластин; y_c – координата нейтральной оси системы; δ – расстояние от нейтральной оси до границы раздела.

Стандартный анализ двух совместных пластин показывает, что для обеспечения совместности деформаций на границе раздела необходимо приложить изгибающий момент M, который образуется от действия двух одинаковых, но противоположно направленных сил P, приложенным к пластинам (Рисунок 57). Такой изгибающий момент будет равен:

$$M = P\left(\frac{t_1+t_2}{2}\right) \tag{34}$$

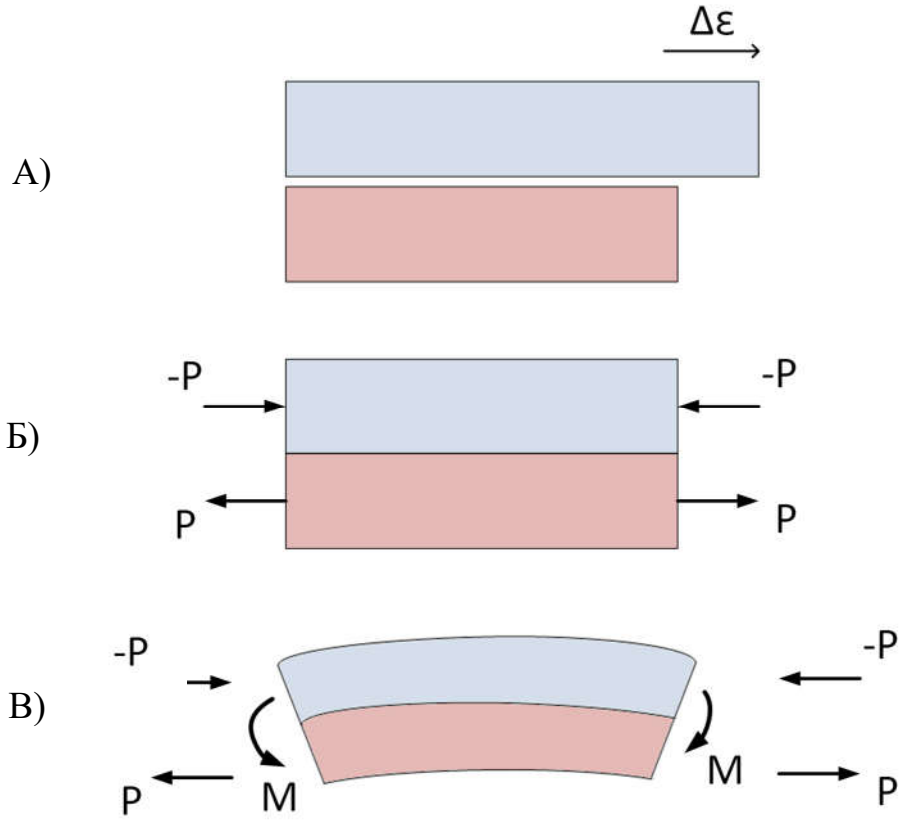


Рисунок 57 – Схематичное представление системы пленка-подложка при приложении деформации несоответствия

Изгиб такой бипластины будет характеризоваться кривизной к, которая определяется изгибающим моментом и приведенной жесткостью пластины:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{M}{E_0 I_0} \quad , \tag{35}$$

где κ – кривизна; ρ – радиус кривизны; $E_0 I_0$ – приведенная жесткость пластины.

Тогда сила Р может быть выражена:

$$P = \frac{2 \cdot E_0 I_0 \cdot \kappa}{t_1 + t_2} \tag{36}$$

Жесткость составной призматической балки:

$$E_0 I_0 = \mathrm{b} \cdot \int_{-t_1-\delta}^{t_2-\delta} E(y_c) {y_c}^2 dy = b \cdot E_2 \cdot t_2 \cdot \left(\frac{{t_2}^2}{3} - t_2 \cdot \delta + \delta^2\right) + b \cdot E_1 \cdot t_1 \cdot \left(\frac{{t_1}^2}{3} + t_1 \cdot \delta + \delta^2\right), \tag{37}$$

где b – ширина образца; E_1, E_2 – модуль Юнга первой и второй пластин соответственно; δ – расстояние от нейтральной оси (y_c) до границы раздела (y=0). Расстояние δ определяется как:

$$\delta = \frac{{t_2}^2 \cdot E_2 - {t_1}^2 \cdot E_1}{2 \cdot (E_2 \cdot t_2 + E_1 \cdot t_1)} \tag{38}$$

В случае отсутствия проскальзывания на границе раздела и предположения, что контакт осуществляется по всей поверхности границы раздела, деформация несоответствия $\Delta\varepsilon$ может быть определена как сумма деформаций от действия сил P:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{P}{t_1 \cdot b \cdot E_1} + \frac{P}{t_2 \cdot b \cdot E_2}$$

$$\frac{P}{b} = \Delta\varepsilon \left(\frac{t_1 \cdot E_1 \cdot t_2 \cdot E_2}{t_1 \cdot E_1 + t_2 \cdot E_2}\right) \tag{39}$$

Решая совместно уравнения (5)-(8), можно определить выражение для кривизны, возникающей в результате приложения одноосной деформации несоответствия $\Delta\varepsilon$:

$$\kappa = \frac{6 \cdot E_1 \cdot E_2 \cdot (t_1 + t_2) \cdot t_1 \cdot t_2 \cdot \Delta\varepsilon}{{E_2}^2 \cdot {t_2}^4 + 4 \cdot E_1 \cdot E_2 \cdot {t_2}^3 \cdot t_1 + 6 \cdot E_1 \cdot E_2 \cdot {t_1}^2 \cdot {t_2}^2 + 4 \cdot E_1 \cdot E_2 \cdot {t_1}^3 \cdot t_2 + {E_1}^2 \cdot {t_1}^4} \tag{40}$$

Выражение (59) справедливо в случае приложения равномерно распределенной одноосной деформации несоответствия $\Delta\varepsilon$, т.е. постоянной по толщине, и в случае, если система ведет себя упруго во время деформации. Однако если предположить, что в плоскости пластин действует другое напряжение, например, σ_y, тогда в соответствии с обобщенным законом Гука:

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}\left[\sigma_x - \mu\left(\sigma_y + \sigma_z\right)\right] = \sigma_x \frac{1-\mu}{E}$$

зависимость между напряжениями и деформациями в x-направлении будет выражаться как:

$$\frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} = \frac{E}{1-\mu} = E' \quad , \tag{41}$$

где $E`$ - приведенный модуль Юнга.

В результате для аналогичной системы пленка-подложка, для которой справедливо $t_2 \ll t_1$, предполагая, что напряжения в подложке σ_s будут значительно меньше напряжений в пленке, а напряжения в пленке σ_f распределены равномерно по толщине, то деформация несоответствия может быть представлена как:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\sigma_f}{E_f} \quad , \tag{42}$$

где σ_f – напряжения в пленке, равномерно распределенные по толщине; E_f – модуль Юнга материала пленки.

Тогда окончательно, с учетом (60) и (61), для системы пленка-подложка выражение для кривизны κ примет вид:

$$\kappa = \frac{6\cdot\sigma_f\cdot(1-\mu_s)\cdot t_f}{E_s\cdot {t_s}^2} \tag{43}$$

где μ_s – коэффициент Пуассона подложки; t_f – толщина пленки; E_s – модуль Юнга подложки; t_s – толщина подложки.

Выражение (62) представляет из себя уравнение Стонея [52], которое используется для определения напряжений в пленке по кривизне подложки.

В случае если условие $t_2 \ll t_1$ не выполняется, распределение напряжений в пластинах по высоте выражается как:

$$\sigma_2^{y=t_2} = \frac{-P}{bh} + E_2\kappa(t_2 - \delta)$$

$$\sigma_2^{y=0} = \frac{-P}{bh} - E_2\kappa\delta$$

$$\sigma_1^{y=-t_1} = \frac{P}{bh} - E_s\kappa(t_1 + \delta)$$

$$\sigma_1^{y=0} = \frac{-P}{bh} - E_1\kappa\delta$$

Вышеописанная формула для определения напряжений в пленке основана на связи изгибающего момента и кривизны подложки; такая зависимость позволяет получить уравнение изогнутой оси балки (формы балки). Однако, с практической точки зрения, удобнее знать прогиб в определенной точке, а вычисления можно значительно упростить, используя эпюры изгибающих моментов.

2) Рассмотрим систему пленка-подложка, в которой толщина t_f пленки много меньше толщины подложки t_s, и один край жестко защемлен. Тогда, опираясь на предыдущие рассуждения и допущения, задачу о связи уравновешивающей силы P и деформацией подложки, в случае, когда пленка осаждена на участок в районе защемления, можно свести к задаче, изображенной на *Рисунке 58*. При этом полагаем, что деформация в подложке, вызываемая деформацией пленки, будет локализована в области подложки I, а область II с сечением A на конце деформироваться не будет.

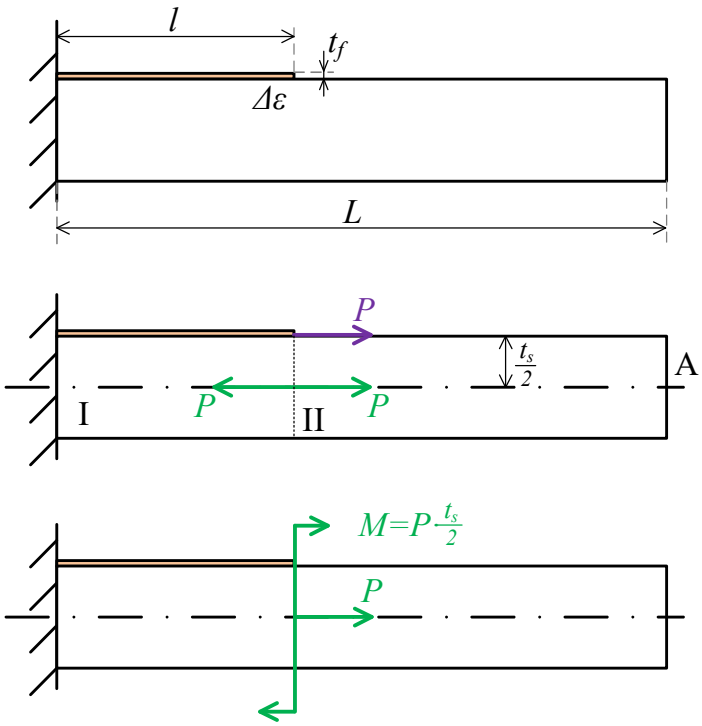


Рисунок 58 – Схематичное изображение системы пленка-подложка

Ввиду малой толщины пленки, деформацию $\Delta\varepsilon$, вводимую растяжением/сжатием пленки, можно представить, как деформацию тонкого поверхностного слоя подложки; таким образом, сила P приложена на поверхности подложки. Тогда образующийся изгибающий момент M будет равен:

$$M = P \cdot \frac{t_s}{2}$$

Тогда, пренебрегая действием растягивающей силы P на вертикальный прогиб сечения A, задача сводится к изгибу пластины (балки), нагруженной сосредоточенным моментом M (Рисунок 59).

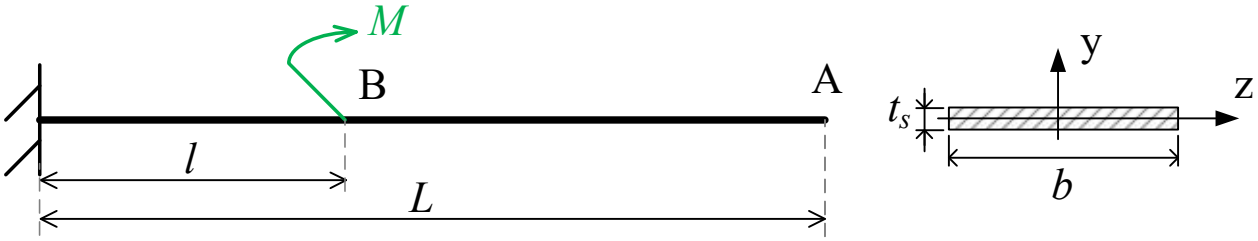


Рисунок 59 – Схематичное изображение расчетной схемы

Прогиб (вертикальное смещение) сечения А определяется следующим выражением:

$$y_A = \frac{M \cdot l \cdot (2L - l)}{2 \cdot E_S \cdot I_z}, \quad (44)$$

где $I_z = \frac{b \cdot {t_s}^3}{12}$ – осевой момент инерции сечения подложки.

Следует отметить, что прогиб сечения В будет в $\left(\frac{l}{2L-l}\right)$ раза меньше[1], прогиба сечения А. Подставляя в (63) выражения для момента M и момента инерции I_z, имеем:

$$y_A = \frac{12 \cdot P \cdot t_s \cdot l \cdot (2L - l)}{2 \cdot 2 \cdot E_s \cdot b \cdot {t_s}^3}$$

Преобразовывая полученное выражение и вводя $S=P/b$ как удельное усилие, распределенное по ширине подложки, окончательно будем иметь:

$$y_A = \frac{3 \cdot S \cdot l \cdot (2L - l)}{E_S \cdot {t_s}^2} \quad (45)$$

Учитывая, что на поверхности подложки возникает двухосное напряженное состояние ($\sigma_x=\sigma_y$), получаем расчетное выражение, связывающее удельное усилие S с вертикальным прогибом подложки y_A:

$$S = \frac{y_A \cdot E_S \cdot {t_s}^2}{3 \cdot (1 - \mu_S) \cdot L^2 \cdot \left(2\frac{l}{L} - \frac{l^2}{L^2}\right)}, \quad (46)$$

где μ_s – коэффициент Пуассона подложки.

В силу небольшой толщины пленки, полагаем, что средние напряжения в ней могут быть оценены по следующей формуле:

$$\sigma_f = \frac{y_A \cdot E \cdot t^2}{3 \cdot (1 - \mu) \cdot L^2 \cdot (2 \cdot \frac{l}{L} - \frac{l^2}{L^2}) \cdot t_f} \quad (47)$$

[1] В проведенных экспериментах максимальный измеренный прогиб сечения А составлял величину y_{max}(А) ~ 800 мкм, что в пересчете на прогиб сечения В при l=20 мм и L=50 мм дает y_{max}(В) ~ 200 мкм.

где t_f – толщина пленки.

Полагая, что осаждение проводилось по всей длине пластины, т.е. $l=L$, выражение (65) преобразуется в известную формулу для расчета удельных усилий S [180, 181]:

$$S = \frac{y_A \cdot E_s \cdot {t_s}^2}{3 \cdot (1 - \mu_s) \cdot L^2}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Оценка погрешности определения удельных усилий *S* и средних напряжений σ_f

Исходная формула для определений удельных усилий:

$$S = \frac{y \cdot E \cdot t^2}{3 \cdot (1-\mu) \cdot L^2 \cdot \left(2 \cdot \frac{l}{L} - \frac{l^2}{L^2}\right)}$$

где y – перемещение свободного конца образца; E – модуль упругости материала подложки; t – толщина подложки; μ – коэффициент Пуассона материала подложки; L – длина консоли; l – ширина области нанесения. Величины *t, l, L* – являются величинами, измеряемыми непосредственно; *y* – величина, измеряемая косвенно (пересчёт изменения частоты по градуировочной кривой).

Для определения погрешности измерений S воспользуемся формулой:

$$\Delta S = \sqrt[2]{\left(\frac{\partial S}{\partial t} \cdot \Delta \mathrm{t}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial l} \cdot \Delta \mathrm{l}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial L} \cdot \Delta \mathrm{L}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \cdot \Delta \mathrm{y}\right)^2}$$

Определим поочередно все слагаемые выражения под корнем.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{2 \cdot E \cdot y \cdot t}{3 \cdot (1-\mu) \cdot L^2 \cdot \left(2 \cdot \frac{l}{L} - \frac{l^2}{L^2}\right)}$$

$$\Delta t = \frac{0{,}01 \text{ мм}}{2} = 0{,}005 \text{ мм}$$

$$\frac{\partial S}{\partial l} = \frac{y \cdot E \cdot t^2 \cdot \left(\frac{2}{L} - \frac{2 \cdot l}{L^2}\right)}{3 \cdot (1-\mu) \cdot L^2 \cdot \left(2 \cdot \frac{l}{L} - \frac{l^2}{L^2}\right)}$$

$$\Delta l = \frac{1 \text{ мм}}{2} = 0{,}5 \text{ мм}$$

$$\frac{\partial S}{\partial L} = \frac{2 \cdot y \cdot E \cdot t^2}{3 \cdot (1-\mu) \cdot L^3 \cdot \left(\frac{l^2}{L^2} - 2 \cdot \frac{l}{L}\right)} + \frac{y \cdot E \cdot t^2 \cdot \left(\frac{2 \cdot l}{L^2} - \frac{2 \cdot l^2}{L^3}\right)}{3 \cdot (1-\mu) \cdot L^2 \cdot \left(\frac{l^2}{L^2} - 2 \cdot \frac{l}{L}\right)}$$

$$\Delta L = \frac{1\ \text{мм}}{2} = 0{,}5\ \text{мм}$$

$$\frac{\partial S}{\partial y} = \frac{E \cdot t^2}{3 \cdot (1-\mu) \cdot L^2 \cdot \left(2 \cdot \frac{l}{L} - \frac{l^2}{L^2}\right)}$$

Так как перед проведением каждого эксперимента проводилась градуировка измерительного устройства (то есть сопоставление частоты $f_{эксп}$ и перемещения y), то погрешность величины y определяется погрешностью измерения частоты $f_{эксп}$, которая в свою очередь равна:

$$f_{\text{эксп}} = k_2 \cdot f_{\text{изм}}$$

Тогда погрешность определения модельной частоты будет равна:

$$\Delta f_{\text{эксп}}(f_{\text{изм}}) = \sqrt[2]{(\Delta k_2 \cdot f_{\text{изм}})^2 + (k_2 \cdot \Delta f_{\text{изм}})^2}$$

$$k_2 = 0{,}957$$

$$\Delta k_2 = 0{,}038$$

$$\Delta f_{\text{изм}} = 1\ \text{Гц}$$

Таким образом, видно, что погрешность измерения частоты зависит от величины измеряемой частоты. Как правило, градуировка проводилась в пределах 0÷4000 Гц (*Рисунок 60*).

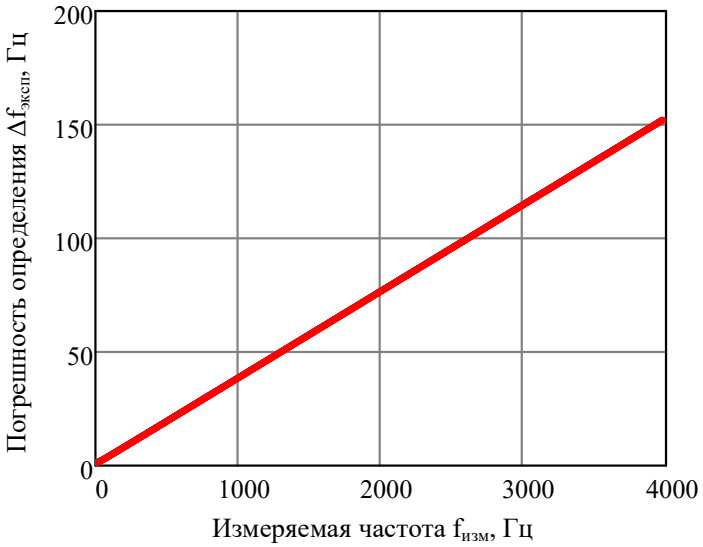


Рисунок 60 – Зависимость погрешности $\Delta f_{\text{эксп}}$ от частоты $f_{\text{изм}}$

Далее оценим погрешность определения прогиба y по измеряемой частоте $f_{изм}$. Для этого рассмотрим градуировочную кривую эксперимента по осаждению Ag на Cu подложку (*Рисунок 61*), которая описывается следующим выражением:

$$y(f) = \frac{a+c\cdot f_{эксп}+e\cdot f_{эксп}^{\ 2}}{1+b\cdot f_{эксп}+d\cdot f_{эксп}^{\ 2}},$$

где a=-0,128821175089422; b=-0,0001010993; c=0,03897224; d=-3,3929·10^{-9}; e=1,29645·10^{-6}.

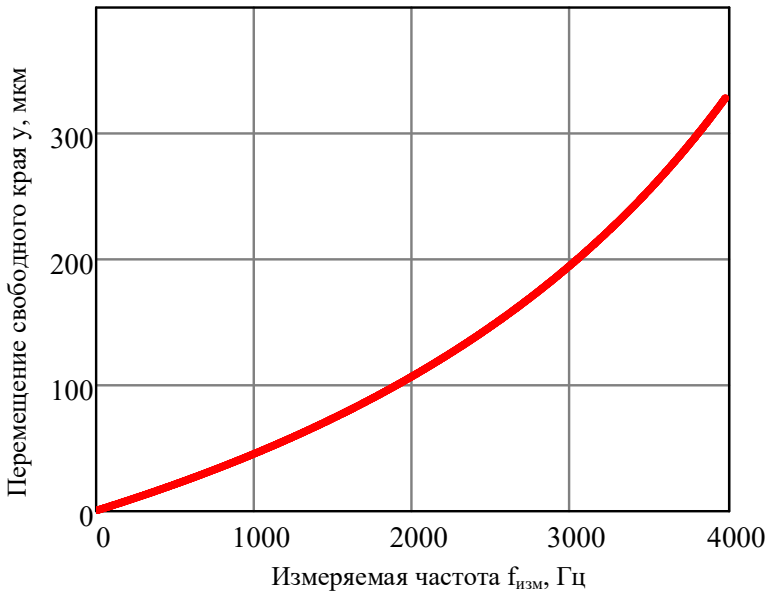


Рисунок 61 – Градуировочная кривая эксперимента по осаждению Ag на Cu подложку

Тогда погрешность измерения y от $f_{изм}$ будет равна:

$$\Delta y(f_{изм}) = \Delta f_{эксп}(f_{изм}) \cdot \frac{c + 2\cdot(k_2\cdot f_{изм})\cdot e}{d\cdot(k_2\cdot f_{изм})^2 + b\cdot(k_2\cdot f_{изм}) + 1} - \frac{[b + 2\cdot d\cdot(k_2\cdot f_{изм})]\cdot[e\cdot(k_2\cdot f_{изм})^2 + c\cdot(k_2\cdot f_{изм}) + a]}{d\cdot(k_2\cdot f_{изм})^2 + b\cdot(k_2\cdot f_{изм}) + 1}$$

График зависимости $\Delta y(f_{изм})$ представлен на *Рисунке 62*.

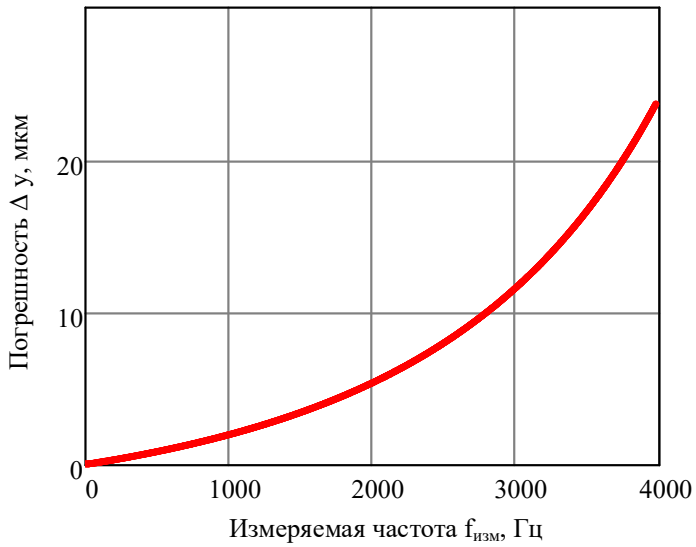


Рисунок 62 – Зависимость абсолютной погрешности Δy от частоты $f_{изм}$

Подставляя полученную зависимость $\Delta y(f_{изм})$ в выражение для ΔS, получаем зависимость погрешности ΔS от измеряемой частоты во всем измеряемом диапазоне (*Рисунок 63*). Тогда относительная погрешность измерения удельных усилий:

$$\varepsilon_S = \frac{\Delta S}{S} \cdot 100\%$$

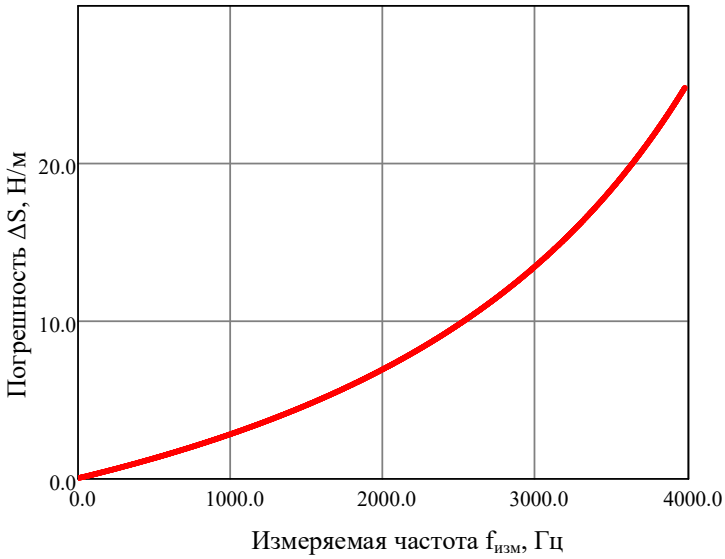


Рисунок 63 – Абсолютная погрешность определения удельных усилий ΔS

Зависимость относительной погрешности ε_S от измеряемой частоты $f_{изм}$ представлена на *Рисунке 64*.

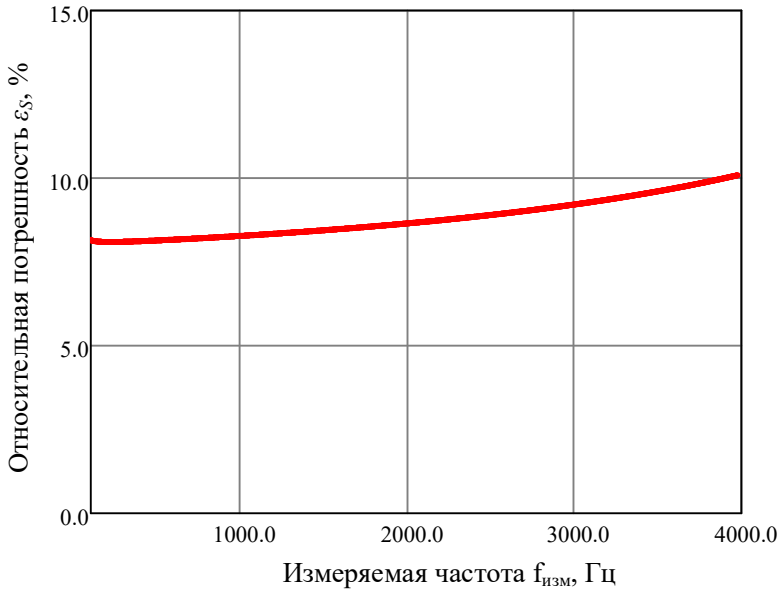


Рисунок 64 – Относительная погрешность определения удельных усилий S

Погрешность определения напряжений в пленке σ_f:

$$\Delta\sigma_f = \sqrt{\left(\frac{S}{{t_f}^2}\cdot\Delta t_f\right)^2 + \left(\frac{1}{t_f}\cdot\Delta S\right)^2}, \qquad (48)$$

где t_f – толщина пленки.

$$\Delta t_f = 1 \text{ мкм}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Оценка отклонения частоты $f_{изм}$, измеряемой во время эксперимента от частоты, измеренной во время градуировки $f_{мод}$

Расстояние и угол разворота подвижной обкладки будет определяться линейным перемещением и углом поворота сечения А (*Рисунок 65*). Тогда при приложении одного и того же линейного перемещения сечения путем приложения сосредоточенного момента в сечении В или приложения сосредоточенной силы в сечении А угол поворота сечения А будет различным. Оценим поправку в измеряемую частоту, вносимую различием величины разворота сечения В.

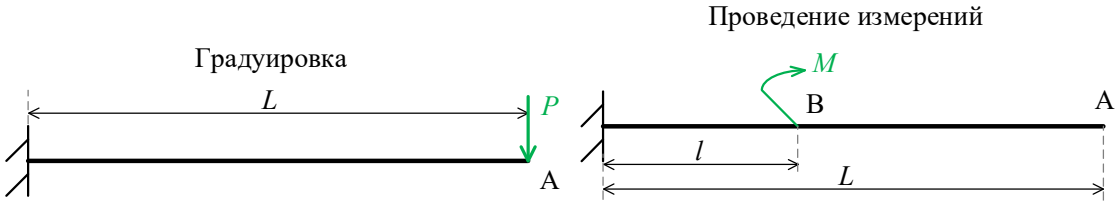


Рисунок 65 – Расчетные схемы при градуировке и проведении измерений

Удельная емкость (на единицу длины обкладки) плоского конденсатора (*Рисунок 66*) определяется следующей формулой:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 b}{d},$$

где ε - относительная диэлектрическая проницаемость вещества между обкладками; $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м - абсолютная диэлектрическая проницаемость; b – ширина обкладки; d – расстояние между обкладками.

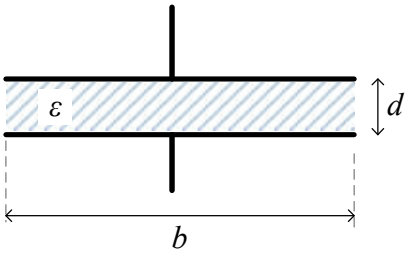


Рисунок 66 – Плоский конденсатор

Предположим, что одна из обкладок повернулась на малый угол α (*Рисунок 67*).

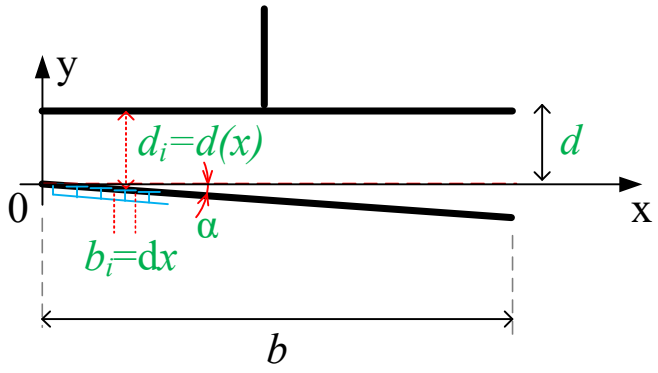


Рисунок 67 – Разворот одной из обкладок конденсатора на угол α

Тогда представим обкладки конденсатора в виде бесконечного множества параллельно соединенных конденсаторов C_i с шириной b_i и расстоянием между обкладками d_i, тогда суммарная удельная емкость конденсатора будет равна:

$$C = \int dC$$

Распишем, чему равна удельная емкость бесконечно малого конденсатора dC:

$$dC = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot dx}{d(x)}$$

$$d(x) = d + x \cdot tan(\alpha)$$

В нашем случае d будет складываться из двух слагаемых (*Рисунок 68*):

$$d = d_0 + y_A + w = y_A + l_1 \cdot \tan(\alpha)\ ,$$

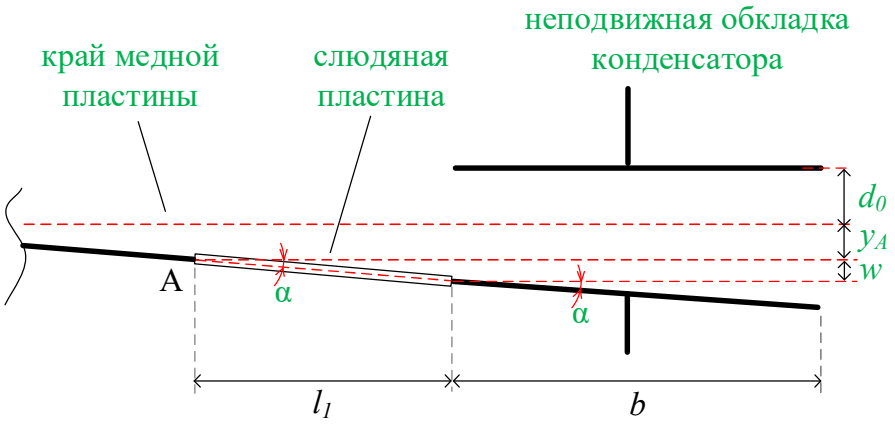


Рисунок 68 – Разворот одной из обкладок конденсатора на угол α

где d_0 – первоначальное расстояние между обкладками; y_A – линейное перемещение сечения А; w – прибавка, обусловленная разворотом слюдяной пластины (изолятора).

Тогда расстояние между обкладками, зависящее от координаты X:

$$d(x) = d_0 + y_A + l_1 \cdot \tan(\alpha) + x \cdot tan(\alpha)$$

$$dC = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot dx}{d_0 + y_A + l_1 \cdot \tan(\alpha) + x \cdot tan(\alpha)}$$

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \int_0^b \frac{dx}{\left(d_0 + y_A + l_1 \cdot \tan(\alpha) + \ x \cdot tan(\alpha)\right)}$$

$$= \varepsilon \cdot \varepsilon_0$$

$$\cdot \frac{\ln[d_0 + y_A + l_1 \cdot \tan(\alpha) + b \cdot \tan(\alpha)] - \ln(d_0 + y_A + l_1 \cdot \tan(\alpha))}{\tan(\alpha)}$$

$$= \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{\ln\left[1 + \frac{b}{d_0 + y_A + l_1 \cdot \tan(\alpha)} \cdot \tan(\alpha)\right]}{\tan(\alpha)}$$

При этом, если $\alpha \to 0$, то $\tan(\alpha) \to 0$, тогда $d(x) = d$, а удельная емкость бесконечно малого конденсатора будет равна:

$$dC = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot dx}{d}$$

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{d} \int_0^b dx = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot b}{d}$$

и представляет из себя стандартную формулу для расчета удельной емкости плоского конденсатора.

Оценим емкость конденсатора при градуировке и в процессе осаждения, предполагая, что линейное перемещение сечения А одинаково в обоих случаях $y_A^{град} = y_A^{эксп} = 800$ мкм. При этом углы разворота сечения А будут равны:

$$\theta_A(M_B = 3{,}116 \cdot 10^{-4}\text{Н} \cdot \text{м}) = 1{,}150°$$

$$\theta_A(P_A = 6{,}050 \cdot 10^{-3}\text{Н}) = 1{,}376°$$

Оценим значение удельной емкости конденсатора, учитывая, что первоначальное расстояние между обкладками d_0=0,5 мм, длина слюдяной пластинки l_1=10 мм, а ширина обкладок конденсатора b=20 мм:

$$C^{\text{град}} = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{\ln\left[1 + \frac{20\text{ мм}}{0{,}5\text{ мм} + 0{,}8\text{ мм} + 10\text{ мм} \cdot \tan(1{,}376°)} \cdot \tan(1{,}376°)\right]}{\tan(1{,}376°)}$$

$$= 11{,}809 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0$$

$$C^{\text{эксп}} = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{\ln\left[1 + \frac{20\text{ мм}}{0{,}5\text{ мм} + 0{,}8\text{ мм} + 10\text{ мм} \cdot \tan(1{,}150°)} \cdot \tan(1{,}150°)\right]}{\tan(1{,}150°)}$$

$$= 11{,}302 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0$$

Таким образом, измеряемое значение емкости конденсатора С отличается от значения, соответствующего принятой модели, в k_1=1,045. Следовательно, значение измеряемой частоты $\left(f \sim \frac{1}{RC}\right)$ отличается от модельной в k_2=0,957. Учитывая погрешности при измерении Δd_0=*0,05 мм*, Δl_1=*0,5 мм*, Δb=*0,5 мм*, можно заключить, что ввод коэффициента k_2 позволяет учесть отличие измеряемой частоты от модельной, т.е. позволяет применять проведенную градуировку с погрешностью ε=4%:

$$f_{\text{эксп}} = k_2 \cdot f_{\text{изм}} = (0{,}957 \pm 0{,}038) \cdot f_{\text{изм}}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Оценка применимости подходов балочной теории изгиба для расчета перемещений в подложке

В процессе осаждения пленки на подложку происходит непрерывная деформация (изгиб) системы пленка-подложка. При этом может наступить момент, когда перемещения становятся соизмеримыми с одним из характерных размеров подложки, и наблюдается нелинейная зависимость перемещений от внешних сил, хотя деформации остаются малыми и материал работает упруго. В случае больших перемещений ограничения на изменение конфигурации упругой линии изогнутого стержня не накладываются, поэтому, в отличие от подходов строительной механики и сопротивления материалов, здесь нельзя определять реакции опор заранее, все реакции опор будут существенно зависеть от значений искомых перемещений.

В качестве примера рассмотрим расчетную схему, принятую в процессе градуировки – поперечный изгиб прямой жестко закрепленной балки (консоли) от действия сосредоточенной силы P - Рисунок 69.

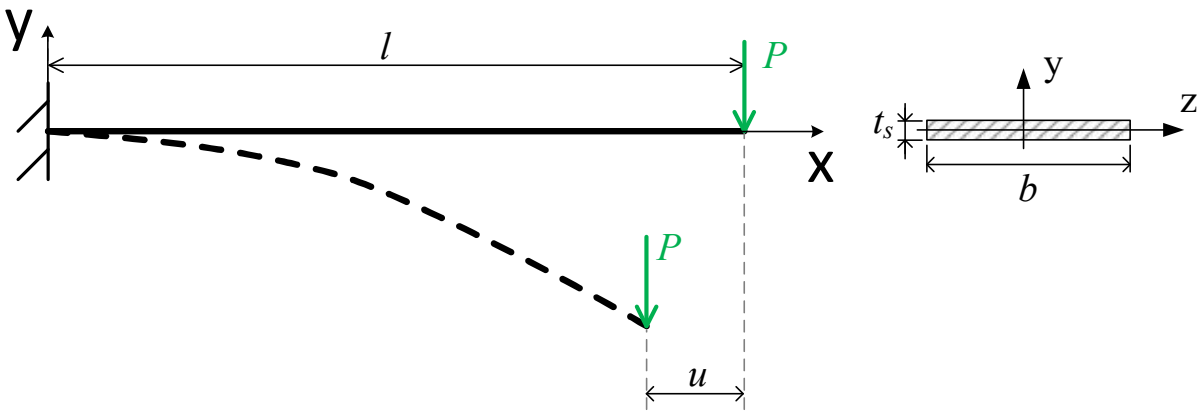


Рисунок 69 – Изгиб гибкой балки

В данном случае, в отличие от линейной теории изгиба, нельзя пренебрегать смещением *u* свободного края вдоль оси X. Кроме того, внутренняя сила в данном случае будет не только поперечной, как это принято в сопротивлении материалов, а будет раскладываться на две составляющие: поперечную (перерезывающую) и продольную (растягивающую). Нахождение точного

аналитического решения (уравнение упругой линии) является весьма трудоемкой задачей, ввиду описанных выше характерных особенностей. Однако современные методы расчетов, например, метод конечных элементов (МКЭ), позволяют легко справляться с подобными задачами.

Рассмотрим решение задачи об изгибе прямой жестко закрепленной пластины с помощью МКЭ в среде ANSYS. Для моделирования балки использованы элементы BEAM189, построенные на основе балки Тимошенко. В элементе учитываются как эффекты касательных деформаций, так и изменения жесткости при нагружении, что позволяет использовать данный элемент для моделирования больших упругих деформаций. Однако элемент целесообразно применять при определенных значениях отношений гибкостей балок r (r>30):

$$r = \frac{G \cdot F \cdot l^2}{E \cdot I}, \tag{17}$$

где G – модуль сдвига; F – площадь поперечного сечения; l – длина балки; E – модуль Юнга; I – момент инерции сечения.

Подставляя экспериментальные данные, получаем:

$$r = \frac{4308\ \frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2} \cdot (0{,}15\ \text{мм} \cdot 10\ \text{мм}) \cdot (20\ \text{мм})^2}{11200 \frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2} \cdot \frac{10\text{мм} \cdot (0{,}15\text{мм})^3}{12}} = 82060$$

Полученное значение r >> 30, что подтверждает справедливость использования данного типа элемента.

Для определения начала отклонения линейного решения (сопротивление материалов) от нелинейного, учитывающего большие прогибы, данная задача решалась для нескольких значений прикладываемой силы P (0,005; 0,01; 0,03; 0,05; 0,10; 0,50; 0,80; 1,00 и 1,20 Н) дважды: с опцией учета геометрической нелинейности (NLGEOM,ON) и без учета геометрической нелинейности (NLGEOM,OFF). В качестве критерия правильности решения использован

прогиб свободного конца балки. Результаты расчета представлены на *Рисунке 70*.

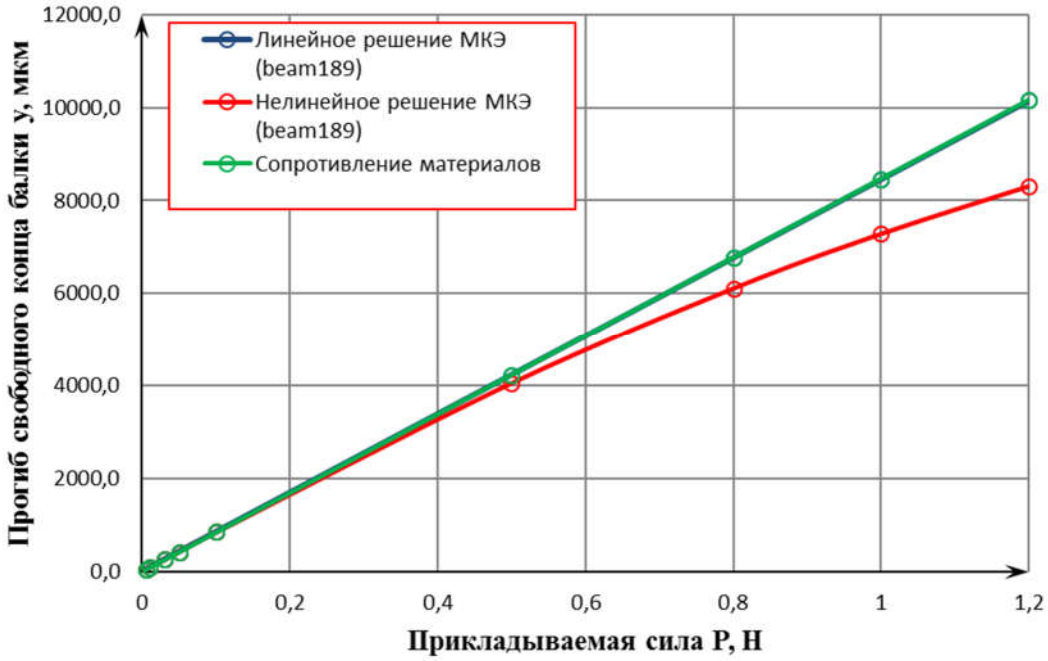


Рисунок 70 – Зависимость прогиба свободного конца балки от величины прикладываемой силы

Для оценки правильности полученного балочного решения решена объемная задача (Рисунок 71), т.е. в КЭМ использованы объемные элементы SOLID185, SOLID186 (с опцией полного интегрирования). Оценка проводилась для нескольких типов разбиений по толщине пластины (1, 3 и 5 слоев элементов).

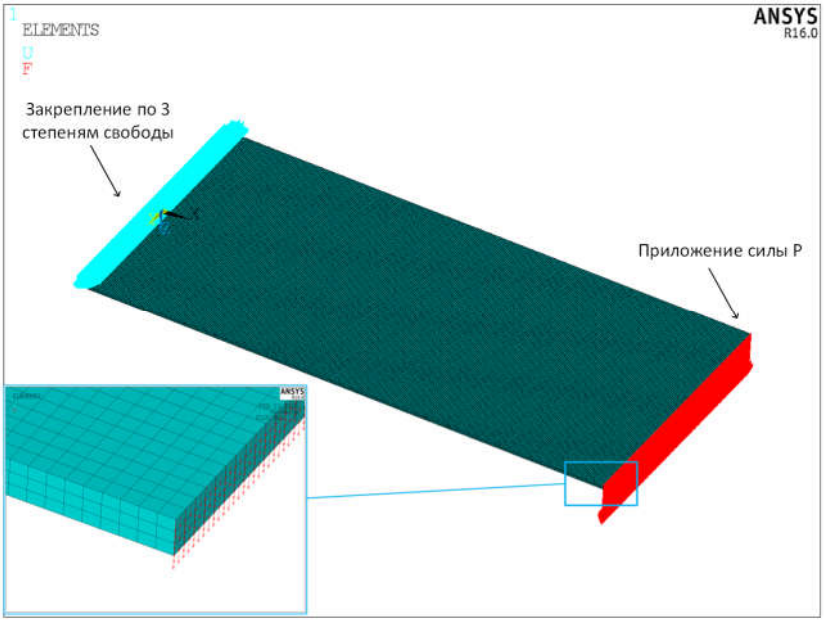


Рисунок 71 – Общий вид твердотельной МКЭ-модели

Ввиду того, что задача об изгибе балки сопротивления материалов не подразумевает наличия плоского напряженного состояния, т.е. напряжениями σ_y, как правило, пренебрегают, то для оценки адекватности балочной модели в твердотельной модели коэффициент Пуассона принят μ=0,03. Задача решалась дважды: с опцией учета геометрической нелинейности (NLGEOM,ON) и без учета геометрической нелинейности (NLGEOM,OFF).

Результаты расчета представлены на *Рисунках 72-73*.

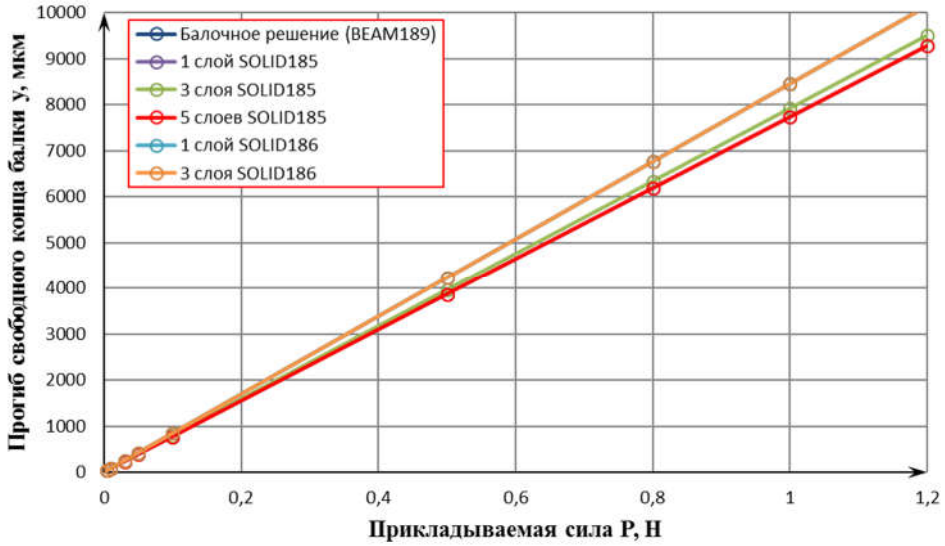


Рисунок 72 – Линейное решение: зависимость прогиба свободного конца балки от величины прикладываемой силы

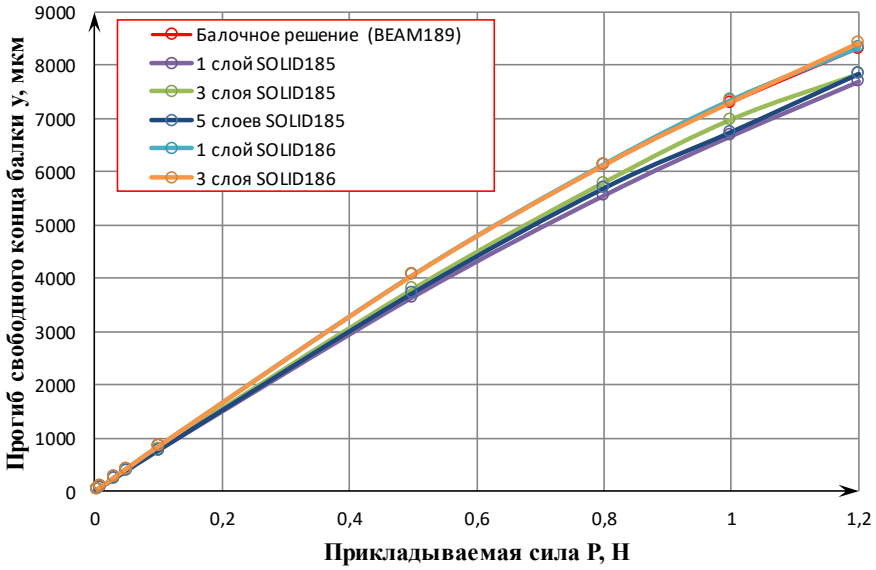


Рисунок 73 – Нелинейное решение: зависимость прогиба свободного конца балки от величины прикладываемой силы

На основании полученных результатов можно сделать несколько выводов:

- балочное решение МКЭ в линейной постановке полностью соответствует решению сопротивления материалов;
- твердотельная модель полностью подтверждает правомерность использования балочной модели для моделирования изгиба пластины с заданными размерами;
- результаты, полученные с использованием элементов SOLID186, практически полностью совпадают с балочным решением (в отличие от элементов типа SOLID185);
- отклонение линейного решения от нелинейного наблюдается при перемещениях порядка 4 мм (отклонение ~4%);
- использование формул и гипотез сопротивления материала для малых перемещений в данном случае является правомерным, т.к. максимально измеренный экспериментальный прогиб свободного конца пластины ($y_{max}^{эксп}$~300мкм) находится в области линейной зависимости прогиба от прикладываемой силы.

Кроме того, следует отметить, что учет наличия напряжений σ_y в пластине (Рисунок 74) вносит поправку в прогиб свободного конца пластины.

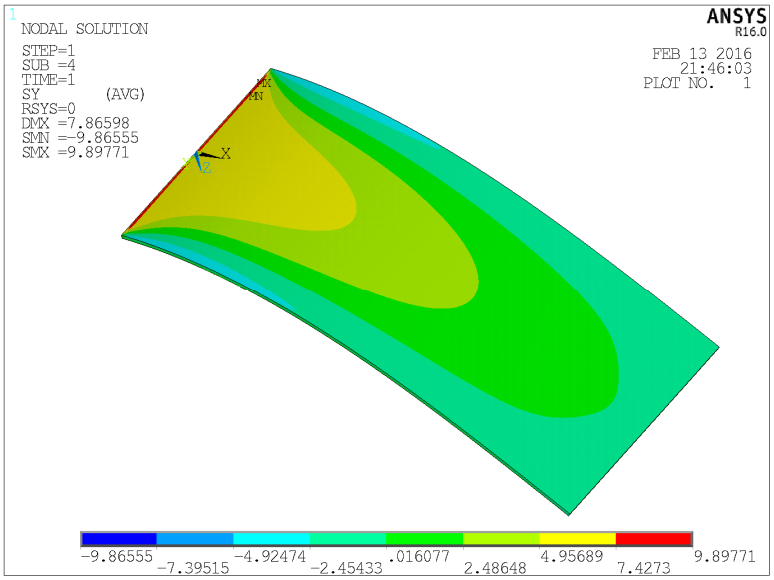


Рисунок 74 – Поле напряжений σ_y на одной из поверхностей пластины

Расчеты показали, что прогиб с учетом реальных условий закрепления пластины меньше прогиба, полученного с помощью линейного решения на 4%. Данная погрешность не превышает приборную погрешность измерительного устройства.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6. Оценка чувствительности измерений

Как и любое измерительное преобразование, использованные преобразования обладают чувствительностью. Проводимые измерения являются динамическими, поэтому уместно говорить о чувствительности в диапазоне измеряемой величины. Оценим диапазоны изменения чувствительности каждого из преобразований.

Чувствительность первого преобразования s_y характеризуется градуировочной кривой, которая определяет функциональную зависимость:

$$y(f) = \frac{I + J \cdot f^2}{1 + K \cdot f^2}$$

$y(f) = \frac{I+Jf^2}{1+Kf^2}$, где y – значение перемещения; f – частота мультивибратора; I, J, K – константы.

Типичный градуировочный график представлен на *Рисунке 75*. Изменение чувствительности первого преобразования с частотой показано на *Рисунке 76*.

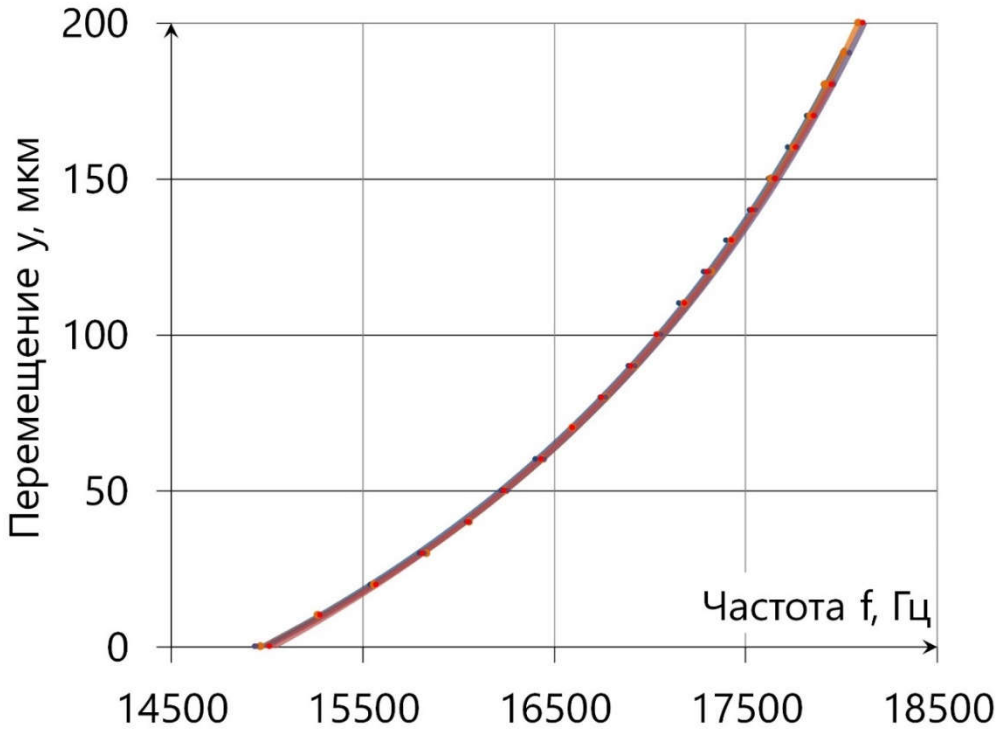


Рисунок 75 – Градуировочный график (эксперимент по осаждению Ag)

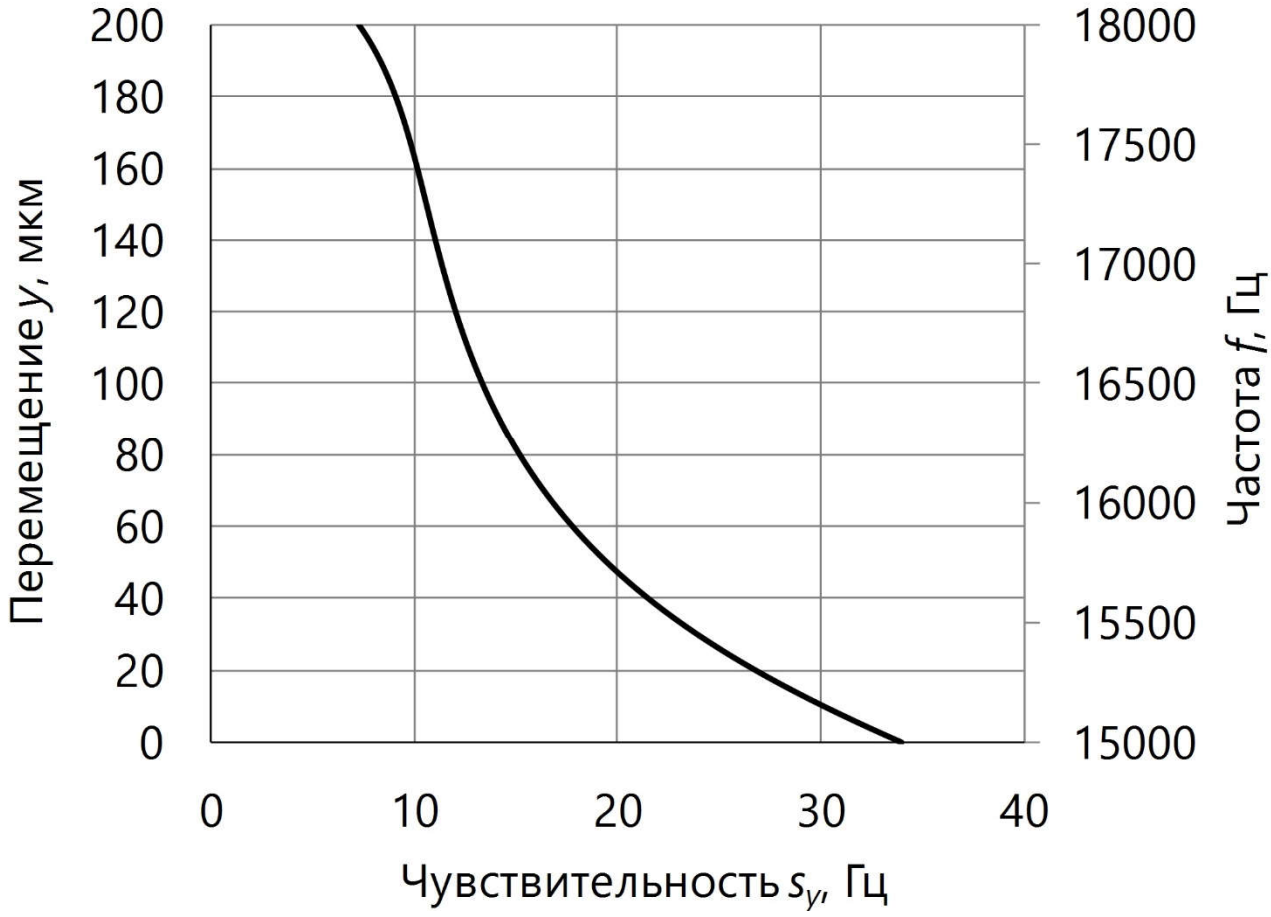


Рисунок 76 – Изменение чувствительности s_y первого преобразования

Чувствительность второго преобразования s_σ в общем случае характеризуется геометрией измерительной системы и физико-механическими свойствами пленки и подложки, т.к. выражение для кривизны подложи κ (системы пленка-подложка), возникающей в результате приложения одноосной деформации несоответствия $\Delta\varepsilon$, записывается следующим образом:

$$\kappa = \frac{6 \cdot E_f \cdot E_s \cdot (t_f + t_s) \cdot t_f \cdot t_s \cdot \Delta\varepsilon}{E_s^{\,2} \cdot t_s^{\,4} + 4 \cdot E_s \cdot E_f \cdot t_f \cdot t_s^{\,3} + 6 \cdot E_s \cdot E_f \cdot t_f^{\,2} \cdot t_s^{\,2} + 4 \cdot E_s \cdot E_f \cdot t_s \cdot t_f^{\,3} + E_f^{\,2} \cdot t_f^{\,4}} \quad (2)$$

Более того, как видно из формулы (2), само значение измеряемой деформации $\Delta\varepsilon$, как и внутренних напряжений в пленке σ_f, будет зависеть от соотношений между величинами E_f, E_s, t_f, t_s, т.е. уровень напряжений в пленке будет зависеть от общей деформации системы «пленка-подложка». Очевидно, что s_σ в большей степени будет определяться соотношением толщин в системе

«пленка-подложка», чем соотношением их модулей упругости, потому что первое соотношение может изменяться в пределах нескольких порядков, а второе – в пределах нескольких единиц.

Оценим с помощью МКЭ зависимость чувствительности s_σ и величины внутренних напряжений в пленке σ_f от соотношения t_f/t_s для выбранных геометрических параметров подложки (длина и ширина). Для этого проведена серия расчетов с постоянной толщиной пленки t_f=500 нм, а толщина подложки варьировалась от 7,5 мкм до 10 мм, т.е. $15 \leq t_f/t_s \leq 20000$. Подложка моделировалась объемными элементами второго порядка SOLID186 (с опцией полного интегрирования), а пленка – поверхностными элементами второго порядка SHELL281. Задача решалась с опцией учета геометрической нелинейности (NLGEOM,ON). Для моделирования деформации несоответствия $\Delta\varepsilon$=0,0008 на границе раздела пленка-подложка к элементам пленки прикладывалась температура ΔT=50 °C, при этом один из торцов подложки был закреплен по всем степеням свободы. Параметры для моделирования выбирались максимально близкими к наблюдаемым в эксперименте с осаждением меди на медную подложку. В качестве выходных параметров определялись параметры чувствительности (прогиб свободного края подложки y_m, угол поворота крайнего сечения подложки θ_m) и напряжения в пленке σ_f вдали от краев. Результаты расчетов представлены на *Рисунке 77* и *Рисунке 78*.

Говоря о чувствительности s_σ, следует отметить, что кривые, изображенные на *Рисунке 78*, получены для крайнего сечения (20 мм от заделки), а в расчетной формуле для напряжений используется перемещение сечения на расстоянии 50 мм от заделки, которое измеряется с помощью разработанного емкостного датчика. Геометрические размеры измерительной системы, а также чувствительность первого преобразования позволили измерять перемещения крайнего сечения с точностью до 30 нм.

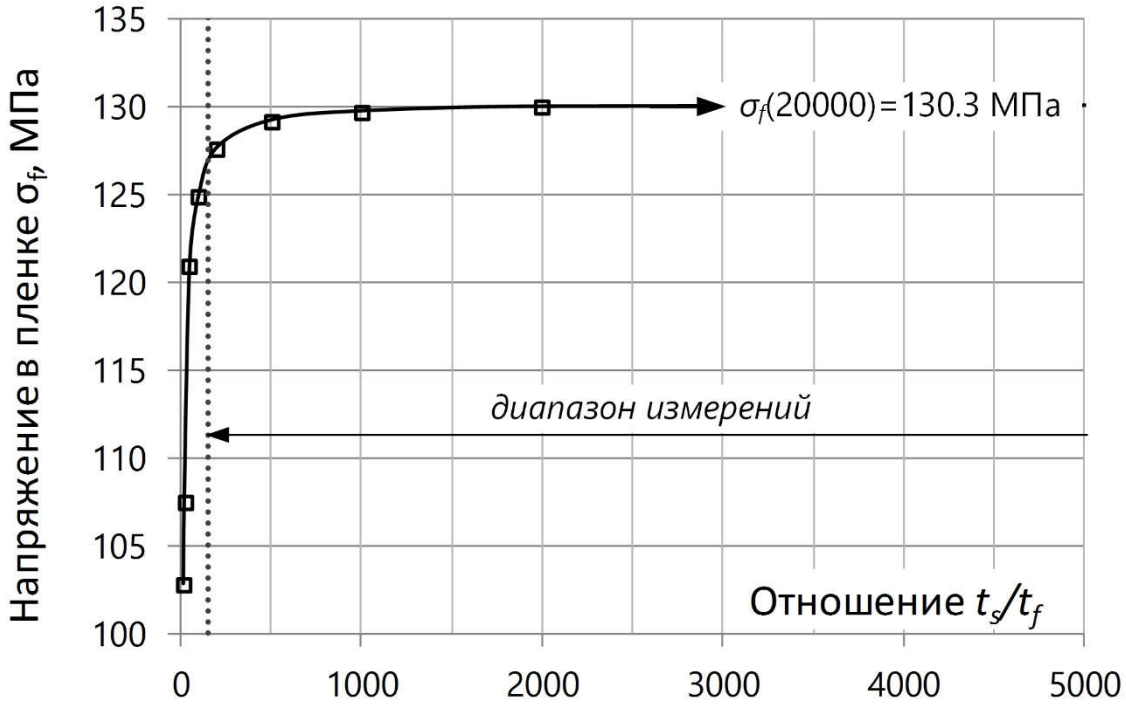


Рисунок 77 – Зависимость напряжения в пленке σ_f от отношения t_s/t_f

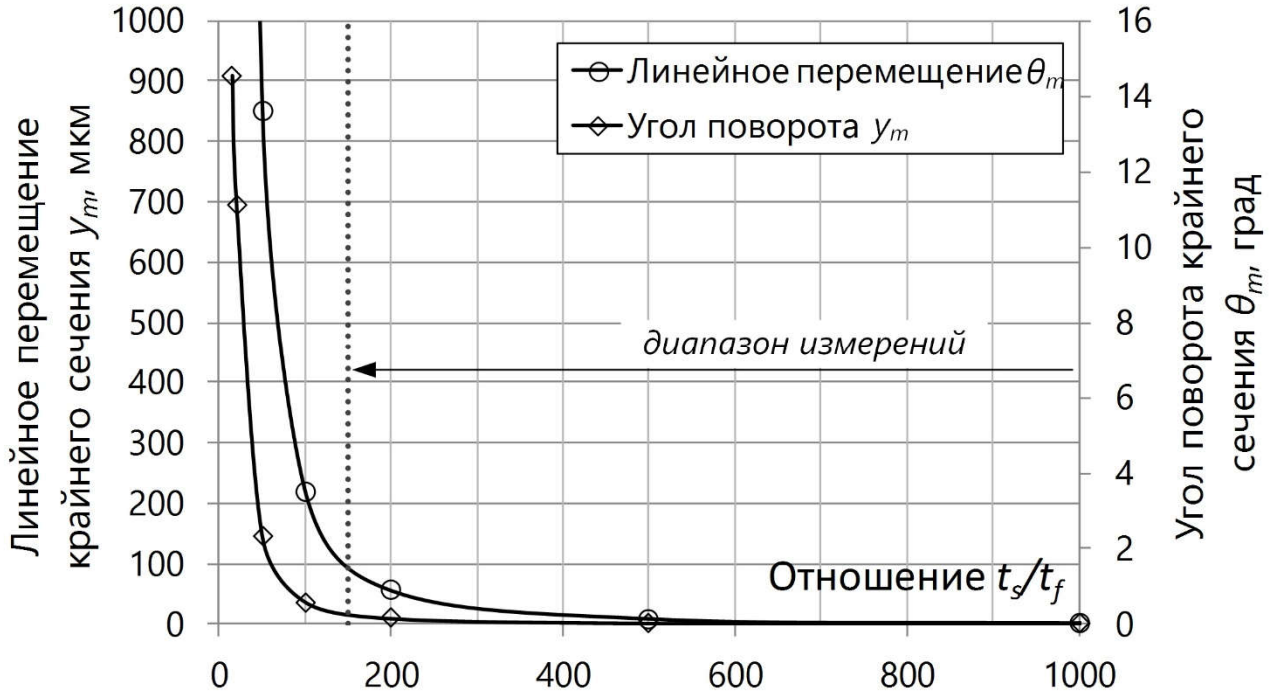


Рисунок 78 – Зависимость параметров чувствительности s_σ от отношения t_s/t_f

Таким образом, значения чувствительностей обоих преобразований коррелируют друг с другом и позволяют проводить измерения внутренних напряжений в большом диапазоне t_f/t_s.