

ВЛИЯНИЕ ПРОФИЛЯ ВЫРАБОТКИ МИШЕНИ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК МОЛИБДЕНА

© А. М. Минкин¹, Н. А. Медведева², Д. Д. Ларионов¹, А. А. Кетов^{3*}, Я. И. Вайсман³

¹ Пермская научно-производственная приборостроительная компания,
614990, г. Пермь, ул. 25 Октября, д. 106

² Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

³ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29

* E-mail: alexander_ketov@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 марта 2019 г.

После доработки 25 мая 2019 г.

Принята к публикации 24 июня 2019 г.

Исследовано влияние профиля зоны распыления мишени на структуру и свойства пленок молибдена, полученных магнетронным распылением при стабилизации разряда по току и мощности. Показано, что полученные пленки характеризуются текстурой (110) и столбчатой микроструктурой по толщине. Изучены физико-механические свойства пленок (твердость, упругопластические характеристики). Наблюдается снижение пластичности пленок молибдена при увеличении выработки мишени. Показана взаимосвязь между параметрами осаждения пленки и скоростью ее анодного растворения в кислой среде с точки зрения микроструктуры молибдена.

Ключевые слова: молибден; наноструктуры; зона эрозии мишени; наноинденитрование; анодное растворение

DOI: 10.1134/S0044461819100050

Благодаря своим уникальным свойствам: оптической прозрачности, механической прочности и термостойкости — стекло широко используется для изготовления микро- и наномеханических систем, микрофлюидных чипов и микрооптоэлектромеханических устройств на наноструктурах. Для создания подобных устройств чаще всего применяются методы сухого плазмохимического травления во фторсодержащих средах [1] или жидкостного химического травления через металлическую маску, например, пленку молибдена [2]. В литературе [3] выделяют несколько факторов, ограничивающих процесс глубокого жидкостного травления стекла: точечные дефекты и дефекты в виде надразов, которые появляются на краях вытравленных структур. Вероятно, что появление вышеуказанных дефектов связано с особенностью коррозионно-электрохимического поведения пленок молибдена в растворах кислот, а также с их механическими свойствами.

Наиболее распространенным методом получения тонкопленочных покрытий является магнетронное напыление. При этом следует учитывать, что существует множество факторов, влияющих на свойства получаемого покрытия, например, ток и напряжение разряда, давление плазмообразующего газа и др. В настоящее время практически отсутствуют данные о влиянии на свойства пленок профиля зоны эрозии катода-мишени.

Формирование зоны выработки на поверхности мишени происходит в результате ее распыления высокоэнергетическими ионами рабочего газа, образованными в плазме аномального тлеющего разряда [4]. Одновременно с атомами молибдена с поверхности катода эмитируются вторичные электроны согласно схеме [5]



По мере увеличения глубины эрозии происходит изменение плотности плазмы из-за возрастания маг-

нитного поля, которое отвечает за захват вторичных электронов.

Целью данной работы являлось изучение влияния профиля выработки мишени на механические и электрохимические характеристики пленок молибдена.

Экспериментальная часть

Пленки молибдена толщиной 0.8 ± 0.2 мкм осаждали на пластины из кварцевого стекла марки КУ-1 методом магнетронного распыления на постоянном токе в вакуумной установке НИКА-2012ТН. Остаточное давление в вакуумной камере было не выше 10^{-3} Па, во время напыления $P \approx 7.7$ Па. Источник питания разряда магнетронной распылительной системы во время экспериментов работал как в режиме стабилизации тока $I 2.2$ А, так и при мощности W разряда 800 Вт. При напылении использовались аргон высшего сорта (99.999%) и мишени молибдена чистотой 99.95% с глубиной эрозии 0.00 ± 0.01 , 1.21 ± 0.05 и 4.66 ± 0.11 мм (рис. 1).

Измерения поверхности мишени проводили на координатно-измерительной машине DEA-Global S07.10.07 под управлением PC-DMIS.

Исследования морфологии поверхности и толщины пленок выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss FE-SEM Sigma HD.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Bruker D8 AdvanceEco в $\text{Co}_{K\alpha 1,2}$ -излучении (Fe-фильтр) в интервале углов $2\theta = 15-150^\circ$ с шагом 0.025° при времени экспозиции в точке 80 с. Результаты измерений обрабатывали с помощью пакета New_Profile v.3.4. Линейный размер когерент-

но рассеивающей области (ОКР) кристаллитов и величину микродеформации решетки определяли по стандартной методике [6]. Коррекция на инструментальное уширение выполнена при помощи эталонного образца оксида алюминия Al_2O_3 .

Механические свойства пленок исследовали методом наноиндентирования на приборе NanoTest-600 по методике Оливера–Фарра. Испытания проводили с использованием трехгранной пирамиды Берковича с максимальной силой нагрузки 25.04 мН. Для каждого образца проводили 10 серий индентирования, глубина внедрения индентора составляла 35% от толщины исследуемой пленки. Подложка не оказывала заметного влияния на измеряемые величины.

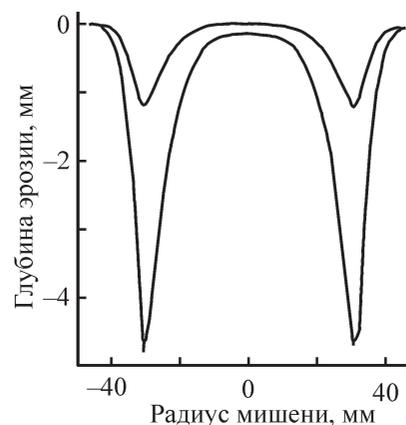
Поляризационные измерения пленок молибдена в анодной области потенциалов проводили в потенциодинамическом режиме (скорость развертки потенциала $v = 2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) на потенциостате-гальваностате с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С. Рабочий раствор азотной кислоты (1 М HNO_3) был приготовлен с использованием деионизированной воды и кислоты квалификации ос.ч. Измерения проведены в недеаэрированном растворе при комнатной температуре. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательного — платиновый. Все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода. Плотность тока пересчитывалась на видимую (геометрическую) поверхность образцов.

Обсуждение результатов

Структура пленок. Сканирующая электронная микроскопия показала сходную морфологию по-



а



б

Рис. 1. Внешний вид мишени молибдена (а) и профиль выработки с различной глубиной распыления (б).

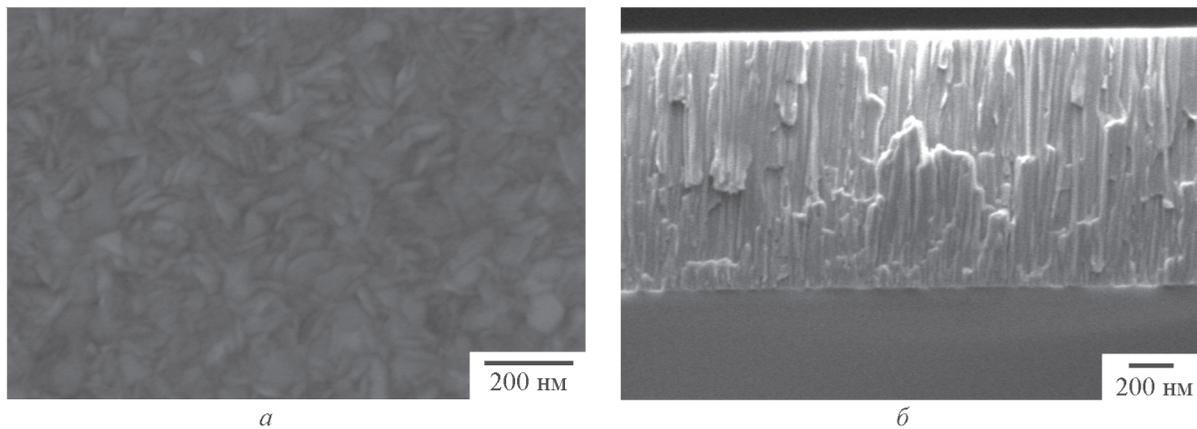


Рис. 2. Характерная микроструктура планарного (*а*) и поперечного (*б*) сечения пленок молибдена.

верхности для всех осажденных образцов (рис. 2). Морфоструктура пленок молибдена однородная и сглаженная, просматриваются ограниченные кристаллоподобные образования. При исследовании скола (рис. 2, *б*) заметна столбчатая структура кристаллитов.

На рис. 3 представлены дифрактограммы пленок молибдена, из которых следует, что пленки имеют поликристаллическую структуру с текстурой (110), все дифрактограммы имеют сходный вид.

Для определения размера кристаллитов D и величины микродеформаций ϵ были выбраны дифракционные линии первого и второго порядков от плоскостей (110). Характеристики пленок молибдена,

рассчитанные по данным рентгеновской дифрактометрии, приведены в табл. 1.

По результатам видно, что с ростом глубины эрозии до 1.21 ± 0.05 мм микродеформации резко увеличиваются, а при дальнейшем росте эрозии остаются практически неизменными. Средний размер кристаллитов для ориентации (110) изменяется немонотонно: сначала растет, а затем уменьшается. Также замечено влияние режимов стабилизации на величины микродеформаций и ОКР, однако данный факт требует дальнейших исследований.

Как можно заключить из данных, приведенных в табл. 1, скорость напыления пленки уменьшается с увеличением глубины эрозии мишени. Скорость

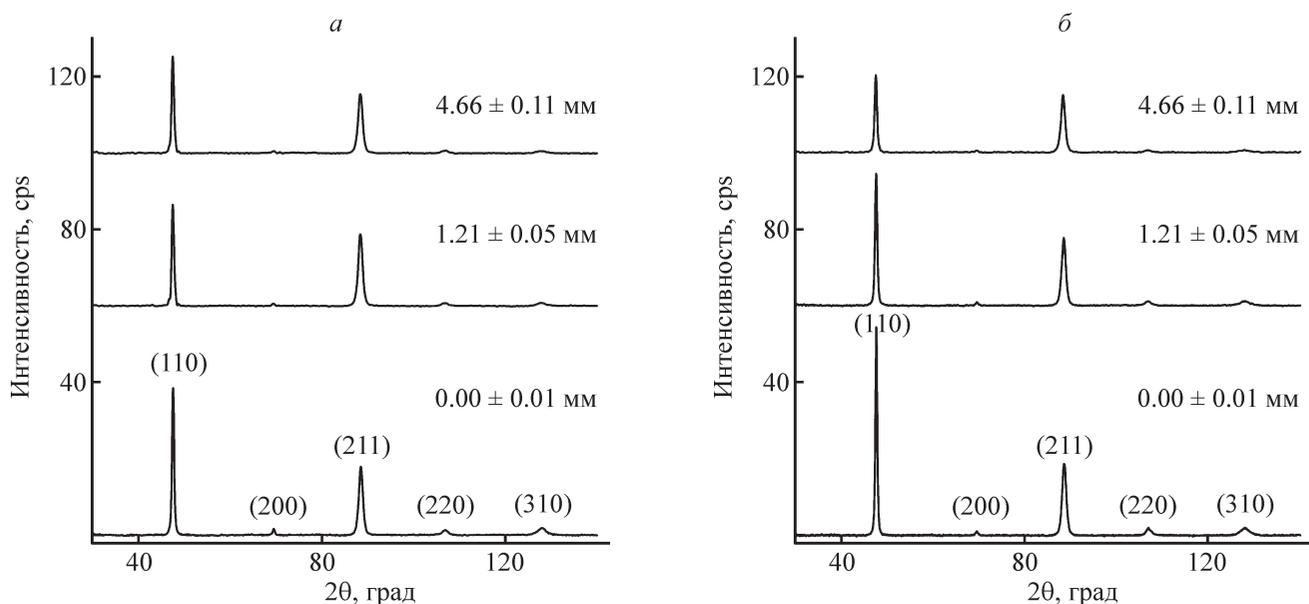


Рис. 3. Дифрактограммы пленок молибдена, полученных при параметрах магнетронного разряда 800 Вт (*а*), 2.2 А (*б*) и различной глубине эрозии мишени.

Таблица 1

Размер кристаллитов D и величина микродеформаций ε пленок молибдена, полученных при различных параметрах осаждения

Режим стабилизации	Глубина эрозии, мм	Скорость напыления, $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$	Параметры разряда			Параметры микроструктуры	
			W , Вт	I , А	E , В	D , нм	ε , %
Мощность	0.00 ± 0.01	2.8 ± 0.3	800	2.1	381	64.8 ± 1.2	0.451 ± 0.028
»	1.21 ± 0.05	2.4 ± 0.1	800	2.3	343	75.6 ± 0.8	0.505 ± 0.015
»	4.66 ± 0.11	1.6 ± 0.2	800	3.1	254	67.0 ± 1.9	0.513 ± 0.039
Ток	0.00 ± 0.01	3.0 ± 0.2	840	2.2	382	74.3 ± 0.6	0.387 ± 0.018
»	1.21 ± 0.05	2.6 ± 0.2	741	2.2	337	76.0 ± 1.5	0.483 ± 0.023
»	4.66 ± 0.11	1.3 ± 0.3	559	2.2	254	49.6 ± 2.1	0.483 ± 0.029

напыления v зависит от количества и энергии ионов аргона, бомбардирующих поверхность мишени, и выражается уравнением [7]

$$v = \frac{6.25 \cdot 10^{24} j_u Y A_{\text{Mo}}}{N_A \rho_{\text{Mo}}},$$

где j_u — плотность ионного тока; Y — коэффициент распыления; N_A — число Авогадро; A_{Mo} , ρ_{Mo} — атомная масса и плотность молибдена соответственно.

Таким образом, несмотря на повышение плотности плазмы, обусловленное увеличением индукции магнитного поля в зоне эрозии мишени, наблюдается снижение скорости напыления, вызванное уменьшением коэффициента распыления Y и напряжения разряда E (табл. 1), которые связаны между собой выражением [7]

$$Y = \frac{3\beta\gamma E}{4\pi^2 E_{\text{суб}}},$$

где β , γ — коэффициенты, зависящие от массы и угла падения бомбардирующих ионов; $E_{\text{суб}}$ — энергия сублимации.

В случае, когда ионная бомбардировка мишени усиливается, закономерно увеличивается число дефектов в пленке, т. е. микроискажения решетки. Отметим также, что уменьшение размера кристаллитов при изменении глубины эрозии от 1.21 ± 0.05 до 4.66 ± 0.11 мм, вероятно, обусловлено уменьшением поверхностной диффузии (подвижности) из-за снижения энергии распыленных атомов молибдена.

Механические свойства. В работе [8] оценивалась твердость нанокристаллической пленки молибдена толщиной 2 мкм, которая составила 8.5 ГПа, что значительно выше, чем в случае массивных образцов молибдена (твердость $H = 2$ ГПа, модуль упругости $E = 320$ ГПа). Как показано в табл. 2, твердость осажденных пленок сопоставима с ранее полученными результатами. Также следует отметить, что изменение твердости пленки качественно соответствует зависимости размера кристаллитов от глубины эрозии мишени.

Твердость и модуль упругости являются параметрами, определяющими такую характеристику материала, как пластичность δ_H , которая в соответствии с [9] определяется уравнением

Таблица 2

Механические свойства пленок молибдена, полученных при различных параметрах осаждения

Режим стабилизации	Глубина эрозии, мм	Твердость H , ГПа	Модуль упругости E , ГПа	Упругая деформация разрушения H/E
Мощность	0.00 ± 0.01	7.72 ± 0.16	102.4 ± 5.4	0.075 ± 0.002
»	1.21 ± 0.05	7.96 ± 0.08	112.6 ± 0.5	0.071 ± 0.001
»	4.66 ± 0.11	7.66 ± 0.16	92.4 ± 0.9	0.083 ± 0.001
Ток	0.00 ± 0.01	8.13 ± 0.20	108.3 ± 2.8	0.075 ± 0.001
»	1.21 ± 0.05	8.23 ± 0.27	98.9 ± 2.8	0.083 ± 0.001
»	4.66 ± 0.11	7.50 ± 0.13	81.7 ± 0.5	0.092 ± 0.001

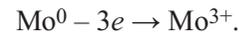
$$\delta_H = 1 - \text{const} \frac{H}{E}.$$

Рост значения твердости и уменьшение модуля упругости свидетельствуют о снижении пластичности пленок. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в целом с увеличением глубины эрозии мишени происходит снижение пластичности пленок молибдена, вероятно, из-за уменьшения размера кристаллитов.

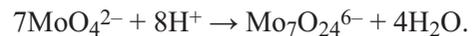
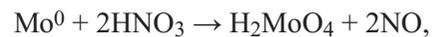
Отметим, что снижение пластичности увеличивает склонность пленки к трещинообразованию и даже разрушению, которое может наблюдаться на краю покрытия в области растворения боковой стенки элементов, формируемых на стеклянной подложке в процессе изотропного травления (рис. 4).

Электрохимическое поведение пленок. На анодных потенциодинамических кривых (рис. 5) можно отметить несколько участков, соответствующих процессу растворения пленок и формированию на их поверхности различных кислородсодержащих соединений, т. е. области активного растворения и активно-пассивного перехода. Область активного растворения — это линейный участок, описываемый уравнением Тафеля [10], протяженность которого от 0.44 до 0.50 В с наклоном 0.110–0.120 В и от 0.15 до 0.35 В с наклоном 0.115–0.123 В для пленок молибдена, полученных при магнетронном разряде 800 Вт и 2.2 А соответственно. Существенным является тот факт, что полученные значения наклонов выше, чем

описанные в литературе 0.053–0.064 В для растворов с pH 0.3–2.1. Это свидетельствует о загромождении процесса анодного растворения молибденовых пленок в азотнокислом растворе. Растворение пленки — это переход молибдена в раствор в виде катионов Mo^{3+} согласно уравнению



Необходимо дополнительно учитывать и химическое взаимодействие молибдена с азотной кислотой, в ходе которого накапливаются анионы MoO_4^{2-} , а также возможен их переход в изополианионы молибдена(IV) $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ при потенциалах выше 0.7 В [10, 11]:



Однако стоит отметить, что изополианион $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ подвержен и другим взаимным переходам. В целом процесс растворения протекает от стационарного потенциала до потенциала начала пассивации ($E_{\text{НП}}$).

После достижения $E_{\text{НП}}$ наблюдается область перехода металла в пассивное состояние ($E_{\text{П}}$), которая характеризуется снижением скорости растворения и формированием термодинамически устойчивых оксидных фаз. Эти процессы протекают на поверхности пленок молибдена до потенциала, соответствующего полной пассивации. Наличие двух кинетических участков в интервале потенциалов от

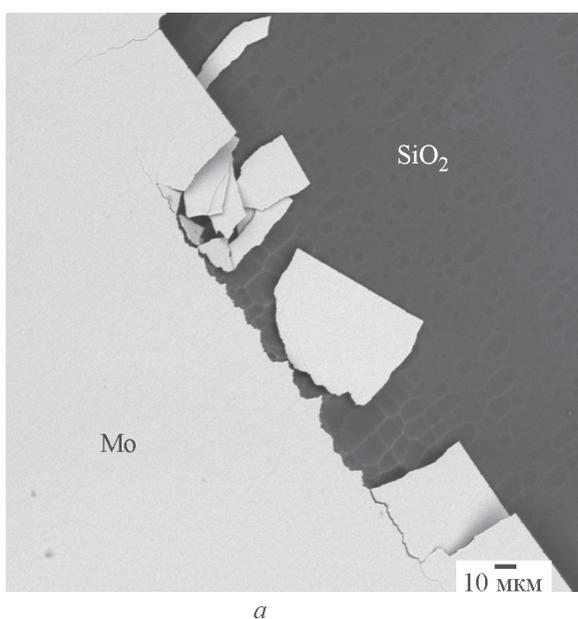


Рис. 4. Разрушение защитной пленки молибдена при длительном травлении стекла (а) и схематичное изображение области после травления (б).

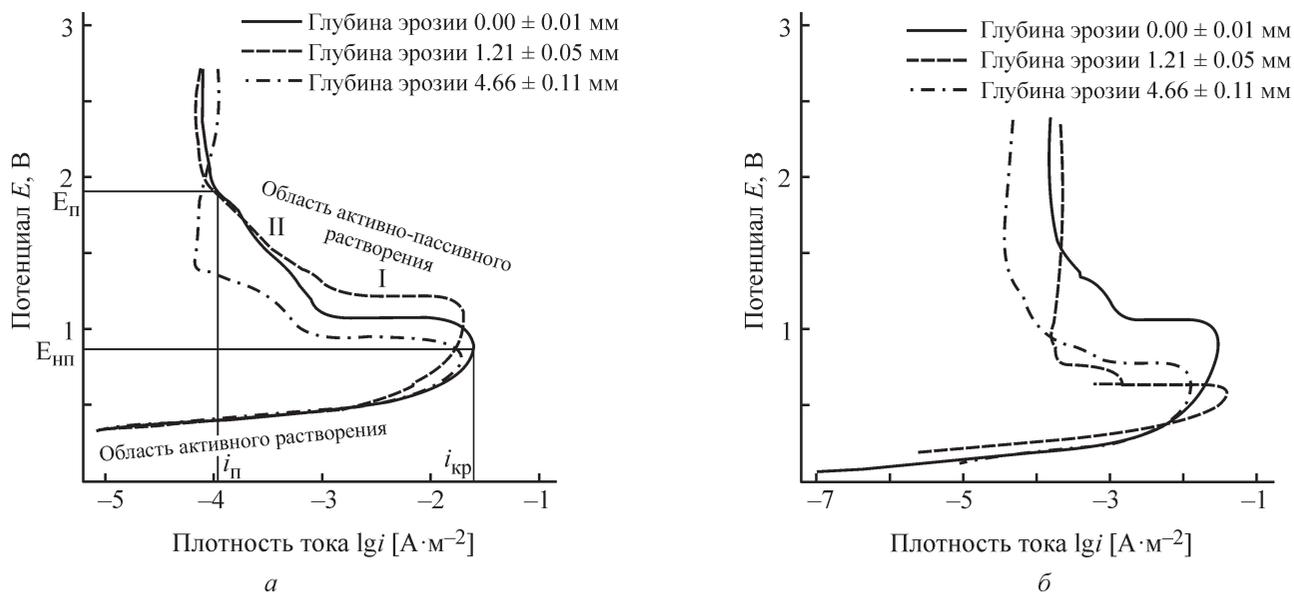
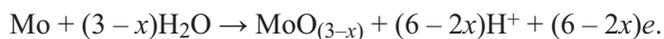
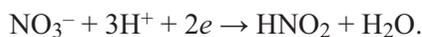


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые в 1 М растворе HNO_3 пленок молибдена, полученных при параметрах разряда 800 Вт (а), 2.2 А (б) и различной глубине эрозии мишени.

$E_{\text{НП}}$ до $E_{\text{П}}$ связано с двустадийностью процесса. На первой стадии наблюдается резкое падение анодного тока при неизменном значении потенциала, что, вероятно, объясняется формированием оксидного слоя $\text{MoO}_{(3-x)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x - 1$) на поверхности молибденовой пленки по уравнению [12]



Далее на анодных кривых наблюдается участок, заканчивающийся потенциалом полной запассивированности ($E_{\text{П}}$), наклон которого обусловлен электрохимическим восстановлением ионов NO_3^- с образованием HNO_2 по реакции [13]



Данный процесс, по-видимому, является одной из причин разрушения пассивной пленки на поверхности металлического молибдена.

Измеренные по потенциодинамическим кривым параметры пассивации пленок молибдена приведены в табл. 3.

Отметим, что независимо от режима стабилизации магнетронного разряда с ростом глубины эрозии мишени величина критического тока пассивации уменьшается, т. е. замедляется анодный процесс коррозии. По мнению авторов [14, 15], повышение коррозионной стойкости пленок молибдена связано с ускоренным формированием сплошной пассивной пленки по границам кристаллитов, которая обеспечивает защиту, так как известно [16], что область вблизи границ

Таблица 3

Параметры анодного растворения в 1 М растворе HNO_3 пленок молибдена

Режим стабилизации	Глубина эрозии, мм	Потенциал начала пассивации $E_{\text{НП}}$, В	Критический ток пассивации $i_{\text{кр}} \cdot 10^{-2}$, $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	Потенциал пассивации $E_{\text{П}}$, В	Ток пассивации $i_{\text{П}} \cdot 10^{-4}$, $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
Мощность	0.00 ± 0.01	0.88 ± 0.05	2.46 ± 0.12	1.91 ± 0.02	1.07 ± 0.07
	1.21 ± 0.05	1.08 ± 0.02	1.94 ± 0.08	1.94 ± 0.08	8.97 ± 0.13
	4.66 ± 0.11	1.05 ± 0.03	1.86 ± 0.15	1.44 ± 0.06	0.63 ± 0.08
Ток	0.00 ± 0.01	1.10 ± 0.06	3.12 ± 0.10	1.71 ± 0.04	2.25 ± 0.15
	1.21 ± 0.05	0.85 ± 0.04	1.73 ± 0.14	1.69 ± 0.06	1.84 ± 0.07
	4.66 ± 0.11	0.83 ± 0.03	1.27 ± 0.09	1.63 ± 0.05	0.41 ± 0.05

кристаллитов характеризуется высокой плотностью зернограницных дефектов, которые проявляются в виде микродеформаций. Следует отметить, что при глубине эрозии мишени более 1.21 ± 0.05 мм параметры пассивации $i_{кр}$ и $E_{НП}$ для пленок остаются относительно постоянными, как и уровень микродеформаций решетки кристаллитов.

Выводы

Результаты данной работы показывают, что глубина зоны выработки мишени, как и метод стабилизации разряда, оказывают влияние на субструктурные характеристики получаемых тонких пленок и, следовательно, приводят к изменению их свойств.

Установлено, что с увеличением глубины эрозии происходит снижение твердости и пластичности пленок молибдена.

Определены оптимальные условия распыления мишени: режим стабилизации по току и глубина эрозии более 1 мм, обеспечивающие снижение электрохимической коррозии нанокристаллических пленок молибдена в растворе 1 М азотной кислоты. Наблюдаемое повышение коррозионной стойкости можно объяснить увеличением объема межзеренного пространства и связанной с ним дефектности структуры, которая приводит к ускорению процесса формирования защитной пассивной пленки.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «УМНИК» АО «ПНППК», дог. № 36/0-70-Д.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Минкин Александр Михайлович, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4322-885X>

Медведева Наталья Александровна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0042-5418>

Ларионов Дмитрий Денисович, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7795-0424>

Кетов Александр Анатольевич, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5472-2194>

Вайсман Яков Иосифович, д.мед.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4700-030X>

Список литературы

- [1] Осипов А. А., Александров С. Е., Осипов А. А., Березенко В. И. Разработка процесса сквозного, скоростного плазмохимического травления монокристаллического кварца в газовой смеси SF₆/O₂ // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 8. С. 1104–1110. <https://doi.org/10.1134/S0044461818080029> [Osipov A. A., Alexandrov S. E., Osipov Ar. A., Berezenko V. I. Development of Process for Fast Plasma-Chemical Through Etching of Single-Crystal Quartz in SF₆/O₂ Gas Mixture // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 8. P. 1255–1261]. <https://doi.org/10.1134/S1070427218080025>
- [2] Ceysens F., Puers R. Deep etching of glass wafers using sputtered molybdenum masks // J. Micromech. Microeng. 2009. V. 19. P. 6. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/6/067001>
- [3] Iliescu C., Chen B., Miao J. Deep wet etching-through 1mm pyrex glass wafer for microfluidic applications // 20th IEEE Int. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2007. P. 393–936. <https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2007.4433150>
- [4] Дьяконов А. Г. Магнитные поля в перенастраиваемой магнетронной распылительной системе // Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та. 2013. № 8. С. 185–190.
- [5] Смирнов Б. М., Терешонок Д. В. Ступенчатая ионизация в катодном слое тлеющего разряда в аргоне // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 6. С. 809–814. <https://doi.org/10.7868/S0040364414060155>
- [6] Любимова Л. Л. Методика рентгенометрического анализа внутрискристаллических напряжений // Изв. Том. политехн. ун-та. 2003. Т. 306. № 4. С. 72–77.
- [7] Дружков С. С. Математическое моделирование процесса магнетронного распыления // Вестн. Уфим. гос. авиац. техн. ун-та. 2013. Т. 17. № 8. С. 137–142.
- [8] Firstov S. A., Rogul T. G., Dub S. N., Svetchnicov V. L., Zandbergen H. W. Structure, mechanical behavior and nanohardness of chromium and molybdenum produced by magnetron sputtering // Metallic Materials with High Structural Efficiency. NATO Sci. Ser. II: Mathematics, Physics and Chemistry. V. 146. P. 341–346. https://doi.org/10.1007/1-4020-2112-7_34
- [9] Юркова А. И., Белоцкий А. В., Бякова А. В., Мильман Ю. В. Механические свойства наноструктурного железа, полученного интенсивной пластической деформацией трением // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2009. Т. 7. № 2. С. 619–632.
- [10] Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons, 2001. P.810.

- [11] Lyon S. B. Corrosion of Molybdenum and its Alloys // *Shreir's Corrosion*. 2010. V. 3. P. 2157–2167. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00106-2>
- [12] Maslennikov A., Fourest B., David F., Masson M. Electrochemical dissolution of simulated “white inclusions”. Kinetics and material balance for Mo, Re, Ru metals and their alloys during electrochemical dissolution in nitric acid // *Radiochim. Acta*. 2003. V. 91. P. 761–768. <https://doi.org/10.1524/ract.91.12.761.23426>
- [13] Maslennikov A., Fourest B., David F., Masson M. Electrochemical dissolution of simulated “white inclusions” in nitric acid. Linear voltammetry study with Mo, Re, Ru metals and their alloys electrodes // *Radiochim. Acta*. 2003. V. 91. P. 419–425. <https://doi.org/10.1524/ract.91.7.419.20014>
- [14] Qin L., Lian J., Jiang Q. Effect of grain size on corrosion behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni // *Transactions Nonferrous Metals Soc. China*. 2010. V. 20. N 1. P. 82–89. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60101-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60101-1)
- [15] Wang L., Zhang J., Gao Y., Hu L., Xu T. Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution // *Scripta Materialia*. 2006. V. 55. N 7. P. 657–660. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.04.009>
- [16] Дударев Е. Ф., Бакач Г. П., Грабовецкая Г. П., Колобов Ю. Р., Кашин О. А., Чернова Л. В. Деформационное поведение и локализация пластической деформации на мезо- и макромасштабных уровнях в субмикроструктурном титане // *Физ. мезомеханика*. 2001. Т. 4. № 1. С. 97–104.
-