

12.1;15.2

Радиоаквационный контроль плотности износостойких покрытий AlN и CrN на кремнии

© В.А. Рыжков, В.А. Тарбоков, Е.А. Смолянский, Г.Е. Ремнев

Инженерная школа новых производственных технологий, Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: ryzhkov@tpu.ru

Поступило в Редакцию 1 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 12 февраля 2021 г.

Принято к публикации 19 февраля 2021 г.

С помощью комбинации двух методик (неразрушающего радиоаквационного анализа на пучках протонов и оптической микроинтерферометрии) измерены соответственно массовые и линейные толщины покрытий AlN и CrN, осажденных на кремниевые подложки методом магнетронного распыления. Показано, что при линейных толщинах от 2.2 до 5.7 μm плотность покрытий близка к значениям для объемных материалов AlN (3.26 g/cm^3) и CrN (5.9 g/cm^3), а стехиометрию нитридов можно контролировать, изменяя параметры магнетронного осаждения. Методика может быть использована также для определения плотности покрытий из карбидов и оксидов металлов, которые применяются в качестве износостойких покрытий.

Ключевые слова: плотность, радиоаквационный анализ, магнетрон, микроинтерферометр.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.10.50969.18722

Необходимость использования методов неразрушающего контроля плотности покрытий представляется несомненной. Для определения плотности тонких металлических (Cu, Nb, Mo, Ta и W) и углеродных алмазоподобных покрытий, осажденных из абляционной плазмы, генерированной в результате воздействия мощных импульсных ионных пучков на поверхность соответствующих металлов и графита, нами была использована комбинация методов оптической эллипсометрии с рентгенофлуоресцентным анализом (РФА, XRF) при возбуждении радиоактивным источником ^{109}Cd и регистрации характеристического рентгеновского излучения металлов Si(Li)-детектором, а для алмазоподобных пленок — комбинация методик интерферометрии с радиоаквационным анализом на пучках дейтронов циклотрона У-120М по реакции $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ [1]. В этом случае для расчета массовой толщины применялись тонкие образцы сравнения с известной массовой толщиной. В работе [2] проведено сравнение методов для определения толщины осажденных PVD-методом (PVD — physical vapor deposition) покрытий алюминия для получения упаковочных изделий. В [3] для нахождения массовых толщин покрытий, осажденных на подложки, использован метод РФА, основанный на детектировании кремниевым дрейфовым детектором (silicon drift detector, SSD) характеристического излучения как элементов покрытия, так и подложки под разными углами обзора, что в принципе не требует использования образцов сравнения. В работе [4] была сделана попытка обойти проблему использования в методе РФА сертифицированных образцов сравнения при применении для расчетов моделирования методом Монте-Карло. В целом рассмотренные выше подходы [2–4] к определению толщин покрытий без использования образцов сравнения

выглядят ненадежными и неоправданными, поскольку выбор или изготовление тонких образцов сравнения материалов с известной массовой толщиной определяемых элементов не представляет серьезной проблемы.

Цель настоящей работы — тестирование радиоаквационной методики определения массовой толщины покрытий нитридов, карбидов и оксидов с толщиной до нескольких микрометров.

Для определения плотности покрытий AlN и CrN, осаждаемых магнетроном на подложки кремния, массовая толщина покрытий контролировалась радиоаквационным и РФА-методами с использованием тонких образцов сравнения, а линейные толщины покрытий определялись с помощью микроинтерферометра на образцах-свидетелях, устанавливаемых рядом с исследуемыми образцами в процессе осаждения. Кремниевая подложка выбрана в качестве модельной ввиду того, что из нее при облучении протонами в выбранном интервале энергий не образуются радионуклиды с периодами полураспада более нескольких секунд, что позволяет проводить неразрушающее радиоаквационное определение элементов покрытий, включая и возможные загрязнения углеродом и кислородом. Кроме того, характеристическое рентгеновское излучение K-серии кремния примерно в одинаковой степени поглощается тонкими покрытиями AlN и CrN, что было использовано для дополнительного контроля массовой толщины исследуемых покрытий РФА-методом. При использовании подложек из других элементов могут возникать помехи при измерении наведенной активности позитронных излучателей ^{11}C , ^{13}N и ^{18}F . В таких случаях может быть использован альтернативный подход, описанный нами в работе [1], — радиоаквационное определение массовых толщин по-

Результаты определения плотности покрытий

Тип	T_{sub} , °C	σ_f , GPa	δ , μm	$X(N)$, mg/cm^2	$X(Me)$, mg/cm^2	$X(MeN)$, mg/cm^2	N/Me , atom/atom	d , g/cm^3
AlN-1	280	-0.1	4.6	0.50	(0.96)	1.46	(1)	3.17
AlN-2	120	+0.1	5.7	0.64	(1.23)	1.87	(1)	3.28
AlN-3	500	-0.8	4.2	0.435	(0.84)	1.275	(1)	3.04
CrN-5	300	-0.3	2.2	0.23	1.08	1.31	0.78	5.95
CrN-6	300	+0.2	3.1	0.32	1.21	1.53	0.97	4.94
CrN-7	300	-1.1	2.2	0.24	1.2	1.44	0.74	6.55

крытий на основе C, N и O с активацией дейтронами с энергией около 3 MeV, когда устраняется активация средних и тяжелых элементов, массовую толщину которых в случае необходимости определяют РФА-методом.

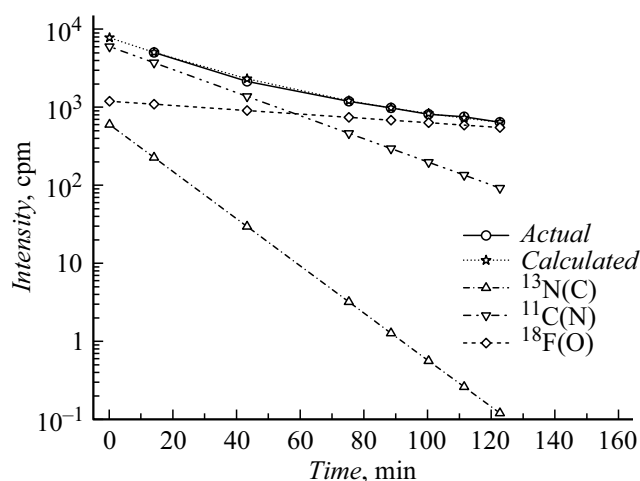
Для отработки режимов осаждения покрытий с различным уровнем внутренних напряжений на кремниевые подложки были нанесены покрытия AlN (толщиной 4–6 μm) и CrN (2–3 μm) при следующих параметрах магнетронного напыления: мощность магнетрона 1.5 kW (AlN) и 1.0 kW (CrN), парциальное давление реакционных газов $1.2 \cdot 10^{-3}$ Torr, расстояние от подложки до мишени 150 mm. При формировании AlN-покрытий варьировалась температура подложки T_{sub} (см. таблицу) при постоянном соотношении напускаемых в рабочую камеру газов Ar/N₂, равном 10:4 для всех образцов. При получении покрытий CrN соотношение Ar/N₂ соответствовало 1:1 для образцов CrN-5 и CrN-7 и 3:1 для образца CrN-6 (обозначения образцов соответствуют указанным таблице). В случае образца CrN-7 использовано отрицательное смещение напряжения 100 V.

РФА-спектрометр ARL QUANT'X (Thermo Fisher Scientific, USA) с анодом из родия был использован в качестве вспомогательного инструмента, особенно в случае покрытий AlN, для которых протонная активация не позволяла определить массовую толщину алюминия. В случае покрытий AlN контролировалась степень пропускания ими излучения K-серии кремния (подложки), а в случае покрытий CrN дополнительно контролировалась интенсивность пика K α -серии хрома. В таблице в колонке $X(Me)$ значения массовой толщины алюминия в покрытиях AlN оценены РФА-методом в предположении стехиометричности данных покрытий, а также исходя из значений массовой толщины азота, определенной радиоаквационным методом (эти значения приведены в скобках).

Для радиоаквационного определения толщины покрытий нитридов AlN и CrN на Si-подложках использовано одновременное облучение образцов в течение 20 min расфокусированным пучком протонов циклотрона У-120М (Томский политехнический университет) с начальной энергией 6.8 MeV, выведенным через титановую фольгу толщиной 40 μm (18 mg/cm^2) на воздух, что снижало энергию протонов до 6.1 MeV. Шесть пластин кремния размером 4 × 1 × 0.1 cm с покрытиями из AlN

и CrN были установлены на вращающемся мишенедержателе вместе с двумя образцами сравнения того же поперечного сечения (4 cm^2), что обеспечивало равенство числа бомбардирующих протонов на каждом образце. В качестве образца сравнения массовых толщин азота, углерода и кислорода была использована пленка капрона (Nylon-6) с формулой $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_n$ толщиной 5 μm , а в качестве образца сравнения массовой толщины хрома — слой Cr с массовой толщиной 1.1 mg/cm^2 , электрохимически осажденный на медную фольгу толщиной 20 μm . Общий ток протонов на держателе контролировался в пределах 1 μA , что ограничивало плотность тока на образцах величиной 15 nA/cm^2 . Образцы были плотно упакованы в алюминиевую фольгу толщиной 14 μm , использованную в качестве контейнера, предохраняющего образцы от возможного загрязнения примесями из окружающей атмосферы во время облучения за счет внедрения ядер отдачи из реакций на элементах окружающей атмосферы (C, N, O), а также в качестве индикатора такого загрязнения. Наведенная активность в этих фольгах была несколько выше фоновой, поэтому возможным вкладом ядер радионуклидов, внедрившихся из атмосферы в исследуемые слои, пренебрегалось. Кроме того, перед упакованными образцами устанавливалась алюминиевая фольга толщиной 100 μm для снижения энергии протонов в среднем до 4.33 MeV и значительного расширения их распределения по энергии (за счет страгглинга и неравномерности толщины фольги) для того, чтобы минимизировать погрешности, связанные с наличием узких резонансов в эффективных сечениях ядерных реакций, используемых для анализа, в диапазоне энергии протонов от 2 до 6 MeV. Покрытие AlN толщиной около 5 μm снижает энергию протонов примерно до 4 MeV, что существенно выше порогов ядерных реакций $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ ($E_{thr} = 3.13$ MeV), $^{13}\text{C}(p, n)^{13}\text{N}$ ($E_{thr} = 3.235$ MeV) и $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$ ($E_{thr} = 2.57$ MeV), с помощью которых контролировалось массовое содержание (в mg/cm^2) азота, углерода и кислорода в покрытиях по числу ядер ^{11}C ($T_{1/2} = 20.38$ min, $E_\gamma = 511$ keV), ^{13}N (9.965 min, 511 keV) и ^{18}F (109.78 min, 511 keV) соответственно.

Для образцов с покрытием из нитрида хрома по реакциям $^{54}\text{Cr}(p, n)^{54}\text{Mn}$ ($E_{thr} = 2.2$ MeV, 312.3 days, 834.8 keV), $^{50}\text{Cr}(p, \alpha)^{47}\text{V}$ ($E_{thr} = 3.46$ MeV, 32.6 min,



Кривая распада (в полулогарифмическом масштабе) и ее компоненты в образце AlN-1.

511 keV) и $^{52}\text{Cr}(p, n)^{52,52m}\text{Mn}$ ($E_{thr} = 5.6 \text{ MeV}$, 5.59 days и 21.1 min; 744.2, 935.5 и 1434 keV) контролировалось также массовое содержание хрома (в mg/cm^2). Радиоизотопы, образуемые из кремния и алюминия, имеют периоды полураспада не более нескольких секунд, а потому полностью распадались уже через 1–2 min, тогда как первое измерение коаксиальным детектором из высокочистого германия (Canberra) в свинцовой защите начиналось через 15 min после облучения. Наведенная активность шести исследуемых образцов и двух образцов сравнения измерялась последовательно (по 60 s для каждого образца), после чего цикл измерений повторялся еще семь раз, чтобы выявить возможные примеси углерода (по ^{13}N) и кислорода (по ^{18}F) для чистых позитронных излучателей, кроме аналитического радиоизотопа ^{11}C . Типичная кривая распада позитронной активности, наведенной в образце, и ее компоненты для образца AlN-1 приведены на рисунке, где „Actual“ — значения измеренной активности, а „Calculated“ — рассчитанной по сумме выделенных компонент методом наименьших квадратов.

Активность ^{13}N , наводимая из примеси углерода, вносит наименьший вклад в активность образцов, тогда как ^{18}F , образуемый из кислорода, определяет активность образцов к концу измерений кривой распада — через 2 h после начала измерений. Кислород во всех образцах, судя по соотношению активностей аналитических радиоизотопов, вероятнее всего, был локализован не на поверхности пленок нитридов, а на межфазной границе между пленками нитридов и кремниевыми подложками (в виде пленок оксидов металлов и/или кремния). Массовую толщину пленок нитридов алюминия $X(\text{MeN})$, где $\text{Me} = \text{Al}$, рассчитывали по активности радиоизотопа ^{11}C , считая эти покрытия стехиометрическими, поскольку оценки массовой толщины алюминия РФА-методом в пределах погрешности измерения соответствовали массовым толщинам азота, определенным радиоактива-

ционным методом. Массовая толщина пленок нитридов хрома $X(\text{MeN})$, где $\text{Me} = \text{Cr}$, рассчитывалась по активности радиоизотопов ^{11}C для массовой толщины азота и ^{54}Mn , ^{47}V и $^{52,52m}\text{Mn}$ для массовой толщины хрома. С помощью оптического микроинтерферометра МИИ-4 (АО „ЛОМО“, Санкт-Петербург) были определены линейные толщины покрытий δ на образцах-свидетелях с погрешностью $\pm 0.1 \mu\text{m}$. Величина механических напряжений σ_f в структуре пленка–подложка оценивалась по формуле Стоуни [5]. Отношение массовых $X(\text{MeN})$ и линейных толщин δ покрытий позволило получить их плотности d , приведенные вместе с остальными контролируруемыми параметрами в таблице.

Из таблицы видно, что плотность трех покрытий AlN ($3.16 \pm 0.12 \text{ g}/\text{cm}^3$) воспроизводится относительно среднего значения с намного меньшим отклонением ($\pm 4\%$), чем плотность трех покрытий CrN — $5.81 \pm 0.81 \text{ g}/\text{cm}^3$ ($\pm 14\%$), что может быть следствием исключения погрешности определения массовой толщины металла (Al), поскольку покрытия AlN считались стехиометрическими. Наиболее стехиометрическое покрытие нитрида хрома (CrN-6) неожиданно обнаружило наименьшую плотность, что вряд ли может быть обусловлено тем, что средние внутренние напряжения в этом образце были наиболее растягивающими ($+0.2 \text{ GPa}$).

Таким образом, в работе показано, что при линейных толщинах от 2.2 до $5.7 \mu\text{m}$ плотность покрытий близка к значениям для объемных материалов AlN ($3.26 \text{ g}/\text{cm}^3$) и CrN ($5.9 \text{ g}/\text{cm}^3$), а стехиометрию нитридов можно контролировать, изменяя параметры магнетронного осаждения. Также показана возможность радиоактивного контроля загрязнения получаемых магнетронным осаждением структур углеродом и кислородом. Данная радиоактивная методика может быть использована и для определения плотности износостойких покрытий карбидов и/или оксидов металлов.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Госкорпорации „Росатом“ в рамках научного проекта № 20-21-00025/20.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.E. Remnev, I.F. Isakov, M.S. Opekunov, V.M. Matvienko, V.A. Ryzhkov, V.K. Struts, I.I. Grushin, A.N. Zakoutayev, A.V. Potyomkin, V.A. Tarbokov, A.N. Pushkaryov, V.L. Kutuzov, M.Yu. Ovsyannikov, Surf. Coat. Technol., **114**, 206 (1999). DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00058-4

- [2] M. Lindner, F. Höflsauer, J. Heider, M. Reinelt, H.-C. Langowski, *Thin Solid Films*, **666**, 6 (2018). DOI: 10.1016/j.tsf.2018.09.032
- [3] C. Fiorini, A. Gianoncelli, A. Longoni, F. Zaraga, *X-Ray Spectrometry*, **31**, 92 (2002). DOI: 10.1002/xrs.550
- [4] W. Giurlani, E. Berretti, M. Innocenti, A. Lavacchi, *Coatings*, **9**, 79 (2019). DOI: 10.3390/coatings9020079
- [5] G.G. Stoney, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **82**, 172 (1909). DOI: 10.1098/rspa.1909.0021