



УДК 621.793

Сагалович О.В.¹, Кононихін О.В.¹, Попов В.В.¹, Дуднік С.Ф.², Сагалович В.В.¹

¹ ПАО «ФЕД». Україна, м. Київ

² ННЦ «ХФТ». Україна, м. Харків

ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ СТЕХІОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ ПРИ РЕАКТИВНОМУ МАГНЕТРОННОМУ НАПИЛЕННІ

Анотація

Проведені дослідження області параметрів реактивного магнетронного нанесення покриттів типу метал – металоїд стехіометричного складу. Вивчені залежності між параметрами

розпилення мішені і процесами плазмохімічного утворення на поверхні підкладинки з'єднань метал – металоїд та формування покриттів відповідного складу.

Приведені експериментальні дані по напиленню покриттів AlN , Al_2O_3 , TiN , TiO_2 стехіомет-

ричного складу. Розглянуті особливості реактивного магнетронного напилення для одержання покриттів з наперед заданими властивостями, зокрема, забезпечення належної керованості і стабільності у часі процесів напилення.

Abstract

The investigations of the reactive magnetron depositing of the stoichiometric coatings «metal – nonmetal» were done. The dependences between sputtering parameters of a target and processes of plasmochemical formation on the surface of sample «metal – nonmetal» and formations of coatings of the appropriate structure were investigated.

Experimental data on stoichiometric coatings AlN, Al₂O₃, TiN, TiO₂ is given. Features of reactive magnetron deposition and investigation results for obtaining of coatings with pregiven properties in particular for providing stability and controllability of coating deposition processes in time.

1. Вступ.

Плазмохімічні процеси отримання та обробки різних матеріалів складають основу багатьох сучасних технологій. Це стало можливим завдяки значним досягненням як в галузі теоретичних та експериментальних досліджень цих процесів, так і розробці відповідного технологічного обладнання [1].

Реактивні методи отримання покриттів, які дозволяють одержувати покриття з найбільш широким комплексом різноманітних властивостей, і, зокрема, магнетронний метод, представляють одну з груп методів, які широко використовуються в різних технологіях плазмохімічного формування покриттів.

В залежності від функціонального призначення покриттів вони повинні відповідати певному ряду вимог, які можуть задовольнятися за рахунок вибору матеріалу покриття, легуючих домішок, фазового складу для багатокомпонентних покриттів, структури, щільності, адгезії та інших характеристик, що визначають службові характеристики покриття у заданих умовах його використання. Тому, при вирішенні питання одержання покриттів з наперед заданими властивостями розглядаються як аспекти вибору матеріалу покриття, виходячи з його загальновідомих властивостей, можливостей його нанесення у вигляді покриття різними способами, так і залежності властивостей покриття від умов його нанесення. Останнє є одним із головних питань при дослідженні того чи іншого способу нанесення покриття та передумови його практичного застосування. Стосовно вакуум-плазмових методів нанесення покриттів взагалі і магнетронного, зокрема, дослідження процесів формування

покриттів в умовах дії на поверхню росту заряджених часток різної енергії та густини, вплив їх на властивості одержуваних покриттів є найбільш актуальними. Як свідчать літературні дані [2], властивості покриттів, одержаних при магнетронному розпиленні, залежать від досить великої кількості параметрів. Їх умовно можна розділити на параметри, пов'язані з особливостями конструкції магнетронного джерела розпилення та просторовим розміщенням підкладки і її форми, і параметрами, пов'язаними з характеристиками газового розряду (напруги, струму, тиску, складу газів) та підкладки (попередньої обробки, температури, потенціалу).

Для одержання покриттів із задалегідь заданими властивостями потрібно знати їх залежність від сукупності усіх зазначених вище параметрів.

На сьогоднішній день питання застосування магнетронних розпилюючих систем для нанесення металевих покриттів в середовищі інертного газу, досить добре вивчені.

Проведено багато досліджень [3–13] по вивченню характеристик розряду та впливу на них конструктивних особливостей магнетронних розпилюючих систем (напруженості та конфігурації магнітного поля, геометрії мішені), тиску, складу газової атмосфери та іншим.

І все ж, незважаючи на велику кількість досліджень по впливу параметрів процесу реактивного магнетронного напилення на властивості покриттів, їх порівняння і можливість відтворення характеристик для одержання покриттів з наперед заданими властивостями, зокрема, забезпечення належної керованості і стабільності у часі процесів напилення, викликають певні труднощі. Це обумовлене тим, що у більшості випадків наводяться загальні параметри процесів, такі як струм, напруга, потужність розряду, загальний тиск газової суміші та співвідношення кількості реакційного газу до інертного газу у цій суміші. Вони не тільки тісно пов'язані між собою, а ще, у значній мірі, залежать від характеристик магнетрону, загальної площі конденсації розпилюючого металу, швидкості відкачки та деяких інших факторів. Тому нагальними є дослідження, які б зосередили увагу на вивченні залежності властивостей покриттів, одержаних реактивним магнетронним розпиленням, від більш прямих параметрів, що визначають умови їх формування, зокрема, щільності та енергії заряджених часток у загальному потоку речовини до поверхні росту покриттів. Визначення впливу іонної складової у потоці речовини до підкладки на процеси формування покриттів при магнетронному розпиленні мішені, вимагає стабілізації умов її розпилення, які, в свою чергу, однозначно задають щільність іонів і їх частку в загальному потоці розпиленої речовини. Це спонукає шукати



додаткові можливості змінювати щільність іонів, спрямованих до підкладинки, без суттєвої зміни умов розпилення мішені.

Враховуючи різноманітність та складність процесів, які приймають участь у формуванні покриттів і впливають в остаточному підсумку на їх властивості, а також суттєву залежність їх від конструктивних особливостей використовуваного обладнання, процеси плазмохімічного формування покриттів досліджені ще недостатньо як у теоретичному, так і в експериментальному відношенні для оптимального вибору умов їх отримання з заданими характеристиками (складом, щільністю, структурною, орієнтаційною досконалістю та інше).

Метою даної роботи є вивчення умов одержання покриттів різного складу з окисних та нітридних сполук стехіометричного складу реактивним магнетронним розпиленням з точки зору можливості керованої зміни їх складу та властивостей в різних режимах роботи магнетронної розпилюючої системи і впливу на умови отримання таких покриттів процесів взаємодії реактивного газу з мішенню.

2. Аналіз умов реактивного магнетронного розпилення при одержанні покриттів стехіометричного складу

Реактивні методи нанесення покриттів дозволяють у широких межах змінювати співвідношення металу до металоїду в покриттях і тим самим одержувати їх із самими різноманітними властивостями. Окрему групу складають покриття із з'єднань стехіометричного складу або близького до нього, бо деякі характеристики мають екстремальні значення для плівок саме стехіометричного складу.

Присутність реактивного газу у складі робочого газу суттєво впливає на процеси збудження плазми, щільність та енергію іонів, а взаємодія з мішенню і можливість утворення хімічних сполук впливають на стан і склад поверхні мішені, що у сукупності може призводити до значних відхилень від звичайного ходу вольт-амперних характеристик та інших показників, притаманних процесам магнетронного розпилення в середовищі тільки інертного газу [14–18]. У зв'язку з цим ускладнюється одержання покриттів із заздалегідь заданими і стабільними характеристиками, і ряд досліджень реактивного магнетронного розпилення пов'язаний саме з вирішенням питання стабілізації режимів напилення та надійного відтворення характеристик покриттів у цих процесах. Як зазначається в роботах [2, 7, 14], у таких випадках стабілізація режимів роботи магнетронного джерела живлення по струму або по потужності не дає задовільних результатів по відтворенню характеристик покриттів, і кращі результати по керованості процесом напилення

досягаються при стабілізації джерела живлення магнетрону по напрузі. Шляхом зміни співвідношення потоків інертного газу і реакційного газу, загального тиску, швидкості відкачки вакуумної камери можна впливати на форму вольт-амперної характеристики, положення та гостроту максимумів, положення областей нестійких режимів роботи магнетронного джерела напилення і, тим самим, вибирати найбільш оптимальні, з точки зору керованості процесу напилення, діапазони регулювання параметрів роботи магнетронного джерела напилення [2].

Зменшення з часом експлуатації товщини мішені, зміна конфігурації її поверхні за рахунок локалізації процесу розпилення мішені, переважно, в районі найбільшої напруженості магнітного поля, що є загальною рисою для магнетронних систем розпилення як при роботі в середовищі інертного газу, так і в сумішах з реакційними газами, призводять до змін у швидкості розпилення мішені при інших сталих параметрах процесу і, як наслідок, до відмінностей у характеристиках партії покриттів, яку одержано при, начебто, незмінних параметрах процесу [15]. У роботі [19] це питання вивчалось з точки зору можливості поліпшити показники стабільності характеристик покриттів в технологіях реакційного напилення і показано, що по мірі спрацювання мішені, на основі даних по дрейфу значення напруги горіння розряду при фіксованому значенні струму розряду в інертному газі можна вводити корективи в режим нанесення покриттів, які забезпечують стале відтворення характеристик покриттів із AlN та Al_2O_3 при розпиленні Al у відповідних газових сумішах інертного і реакційного газів. Спадаючі ділянки кривих на залежності напруги розряду від парціального тиску реакційного газу відповідають області параметрів, де досягається формування покриттів бажаного складу.

Однією з характерних особливостей поведінки вольт-амперних характеристик в залежності від парціального тиску реакційного газу при магнетронному розпиленні мішеней в сумішах інертного і реакційного газів є значна зміна напруги горіння розряду в досить вузькому інтервалі зміни значень парціального тиску газу, а також гістерезис на кривих зміни напруги при реверсивній зміні парціального тиску реакційного газу або струму в цій області [15, 20, 21]. Це пов'язано із процесами взаємодії реакційного газу з поверхнею мішені, які призводять до утворення сполук і, внаслідок цього, до зміни емісійних характеристик розпилюваної мішені, що відповідним чином позначається на характеристиках розряду.

З погляду забезпечення максимальної продуктивності реакційного напилення покриття, бажано процес вести при таких значеннях парціального тиску реакційного газу, які, з одного боку, забезпе-

чують формування покриття необхідного складу, а, з іншого боку, не призводять до значного «отруєння» мішені і різкого зменшення швидкості її розпилення. Це співпадає з початковими ділянками спаду напруги горіння розряду на кривих її залежності від парціального тиску реакційного газу. Оскільки ця область відповідає ще більш вузькому інтервалу значень параметрів, то до контролю і підтримці їх на заданому рівні ставляться жорсткі вимоги, які задовольнити досить важко через складну взаємопов'язаність між парціальним тиском реакційного газу, струмом та напругою розряду, які не можна змінювати незалежним чином.

Ще одна обставина, яка ускладнює стабілізацію режиму напилення покриттів пов'язана з локальними мікродуговими розрядами, вірогідність появи яких різко збільшується за рахунок утворення на поверхні мішені сполук з різко відмінними електрофізичними властивостями, зокрема, діелектриками. Мікродугові розряди, окрім того, що призводять до появи крапельної складової у атомарному потоці до підкладинки і, внаслідок цього, до неконтрольованої зміни складу та властивостей покриття, викликають різке порушення «рівноваги» у взаємопов'язаних параметрах процесу, що може спричинити до зміщення робочої точки розпилюючої магнетронної системи за рахунок гістерезису.

Один із напрямків поліпшення керованості реактивного напилення пов'язаний із зменшенням впливу реакційного газу на стан поверхні мішені при зміні співвідношення в кількості реакційного газу до інертного газу, які подаються у камеру напилення. Очевидно, цього можна в деякій мірі досягнути при роздільній подачі інертного газу в зону збудження розряду, тобто, до мішені, і реакційного газу — до підкладинки, на якій формується покриття, що й робиться у багатьох випадках з використанням розподільчих сопел, по яких подаються окремо реакційний і інертний газ, та екранів, обмежуючих простір в зоні розпилення мішені і в зоні конденсації покриття [20, 22]. Це поліпшує умови проведення процесу і його стабільність.

Інший напрямок пошуків пов'язаний із спробами знайти найбільш сприятливі умови для стабільного ведення процесу шляхом оптимального вибору параметрів, які впливають на хід кривої залежності напруги розряду від парціального тиску реакційного газу, величину нахилу, протяжність та положення ділянки спаду напруги на цій кривій.

В роботі [15] проведено аналіз поведінки взаємопов'язаних характеристик розряду при зміні напруги розряду, стану поверхні мішені, а також, пов'язаної з цим зміни парціального тиску реакційного газу в камері, ефективного коефіцієнта розпилення мішені та інтенсивності потоку атомів металу, спрямованого до підкладинки, при сталих величинах потоку інертного та інерційного газів і

швидкості їх відкачки із камери. Крива залежності струму від напруги спочатку стрімко зростає, потім має ділянку спаду, а далі знову починає зростати. Ділянка спаду струму від напруги є областю, яка відповідає початку і завершенню звільнення поверхні мішені від плівки сполуки металу з реакційною компонентою газової суміші. Такий характер залежності між напругою і струмом із максимумом, особливо якщо він вузький, є причиною нестійкостей режиму розряду в перехідній області, які призводять до стрибкоподібного переходу до одного з крайніх станів поверхні мішені — повністю покритою плівкою активного газу або повністю вільною від плівки. Цьому сприяє відповідна зміна парціального тиску, який підвищується, коли на поверхні мішені починає утворюватися плівка сполуки і, навпаки, зменшується, коли починається її руйнування. Якщо формування плівки на поверхні мішені відбувається переважно за рахунок іонів активного газу, а не внаслідок хемосорбції нейтральних часток газу, то є можливість плавно керувати ступінню покриття поверхні мішені плівкою шляхом оптимального вибору і регулювання напруги на мішені. Ось чому в процесах реактивного напилення для стабілізації режиму напилення рекомендують джерела живлення магнетрона із стабілізацією по напрузі, а не по струму або потужності, як у випадку розпилення мішені тільки в інертному газі [15–17].

Загальновідомо, що у разі нестійкої рівноваги системи або процесу легше підтримувати їх положення або параметри поблизу точки рівноваги у коливному, а не статичному режимі. Саме з таким підходом до рішення задачі стабілізації умов ведення процесів реактивного напилення пов'язаний ще один напрямок досліджень. Прикладом досліджень цього напрямку можуть служити роботи [21, 23]. Розглядаючи хід кривих залежності величини струму і інтенсивності розпилення алюмінію від парціального тиску реакційного газу (O_2 , N_2) в області, де спостерігається гістерезис цих кривих, автори виділяють ланки нестійкої рівноваги на кривих і, відповідно, значення парціального тиску, які визначають межі нестабільних умов ведення процесу. За межами нестабільних умов знаходяться перехідні області, які з одного боку примикають до області розпилення чистої мішені, а з іншого — до області, повністю вкритою плівкою. Якщо періодично змінювати струм, то можна підібрати умови, коли робоча точка на вольт-амперній кривій магнетрона буде поперемінно знаходитись в області, яка відповідає чистій поверхні мішені або повністю покритій, проходячи область нестійкої рівноваги. В залежності від середнього струму та його крайніх значень при змінах, частоти та режиму модуляції це буде відповідати якомусь середньому значенню робочої точки на вольт-амперній кривій, і для одержання покрит-



тя заданого складу задача зводиться до того, щоб ця середня точка квазістаціонарного режиму, з одного боку, знаходилась якомога ближче до «теоретичної» робочої точки у стаціонарному режимі роботи магнетрона, а з іншого — відхилення по концентрації елементів в процесі формування плівки у такому режимі та товщина шару за один період були не досить великі, щоб за рахунок дифузійних процесів була можливість нівелювати їх по товщині плівки.

Згідно існуючим експериментальним даним та моделям реактивного магнетронного розпилення [2–13] значення параметрів напилення, при яких відношення металу до металоїду відповідає стехіометричному складу, співпадає з граничними параметрами початку області нестабільності процесу напилення при припущенні, що максимальне відношення металоїду до металу у конденсаті відповідає їх хімічній формулі, а умови конденсації покриття на підкладинці і інших поверхнях мало відрізняються. Насправді, завжди є область гомогенності з'єднання, внаслідок чого відношення металоїду до металу може перевершувати стехіометричне, а окрім того, внаслідок відхилення умов конденсації від рівноважних, це відношення може мати ще більші відхилення від стехіометричного відношення елементів у з'єднанні. Наслідком цього буде деяке зміщення значень параметрів формування покриттів стехіометричного складу від значень, які визначають область нестабільності, і саме завдяки цьому можна одержувати покриття стехіометричного складу, не заходячи в область параметрів нестійкості процесу.

Положення цієї нестабільної області тиску та її величина, буде визначатися сукупністю параметрів, одні з яких пов'язані з апаратним оформленням процесу, тобто характеристиками магнетрону і, зокрема, розмірами його мішені, співвідношенням загальної площі вакуумної камери до площі підкладинки та поверхонь, на яких буде рости конденсат, продуктивністю засобів відкачки, інші — з параметрами керування процесом напилення, до яких в першу чергу відносяться струм розряду, тиск робочого газу та співвідношення потоків робочого та реакційного газів. Тиск робочого газу і співвідношення потоків робочого та реакційного газів опосередковано входять через такі параметри, як коефіцієнти розпилення мішені, які залежать від наружи розряду, і яка, в свою чергу, залежить від згаданих вище параметрів керування процесом напилення. Це стосується і температури конденсації.

3. Експериментальні дослідження процесів формування покриттів

3.1. Експериментальне обладнання та методи проведення досліджень

Одним із факторів, які ускладнюють порівняння і аналіз результатів дослідження властивостей

покриттів в залежності від параметрів процесу реактивного магнетронного напилення, є тісна взаємопов'язаність умов протікання плазмохімічних процесів на поверхні мішені і підкладинці, а останні у великій мірі залежать від обладнання, на якому проводяться експерименти. Тому бажано мати можливість впливати на параметри плазмового оточення підкладинки більш незалежно, ніж при звичайних схемах магнетронного розпилення. Виходячи з цього, звичайна магнетронна розпилююча система планарного типу була доповнена допоміжною системою збудження ВЧІ розряду у проміжку між поверхнею підкладинки і мішені. ВЧІ розряд забезпечує збудження плазми з відносно невеликою розбіжністю в енергіях іонів ($\sim 3\div 10$ эВ) при їх середній енергії ($10\div 80$ эВ), яка залежить від тиску і роду газу і не залежить від потужності розряду. Це дає можливість керувати щільністю плазми шляхом зміни потужності розряду, а енергією іонів, які спрямовуються на підкладинку, — шляхом зміни прискорюючого потенціалу, що прикладається до останньої. У разі використання підкладинок із діелектричного матеріалу або напилення діелектричних плівок прискорюючий потенціал можна задавати автозміщенням за рахунок ВЧ-діодного шару при подачі частини ВЧ-напруги до підкладинкоутримувача через узгоджуючий пристрій.

При виборі оптимальних умов ведення процесу магнетронного напилення бажано мати якомога більший інтервал можливих значень робочого тиску газу. Окремий інтерес викликає область низького тиску ($\leq 0,1$ Па), де формування плівок відбувається в умовах дії газового середовища, що відповідають молекулярному або близькому до молекулярного характеру руху газових потоків. І в цьому випадку ВЧІ-розряд має переваги перед багатьма іншими способами збудження розряду, які мають більші обмеження по робочому тиску газового середовища і, зокрема, з боку низьких його значень.

На рис. 1 зображена принципова схема технологічного пристрою, який використовувався при дослідженні процесу формування покриттів з застосуванням магнетронного джерела напилення.

Планарний магнетрон змонтовано на боковому фланці вакуумної камери установки. Діаметр мішені магнетрону 120 мм, максимальна напруженість радіальної складової магнітного поля у поверхні мішені складає 500 Э.

Для збудження ВЧІ-розряду у проміжку між підкладинкоутримувачем і мішенню, симетрично осі мішені, встановлено двовитковий індуктор в області слабонеоднорідного магнітного поля магнетрону напруженістю 15–20 Э. Індуктор виготовлено із мідної трубки діаметром 4 мм, діаметр витків 180 мм. Витки індуктора захищені керамічними

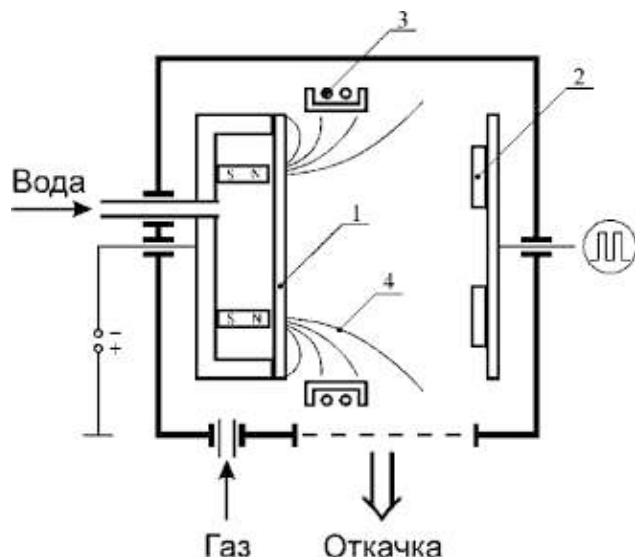


Рис. 1. Принципова схема технологічного пристрою:

1 – мішень; 2 – зразки; 3 – індуктор; 4 – силові лінії магнітного поля

ізоляторами, щоб запобігти при збудженні плазми інтенсивному розпиленню його поверхні внаслідок великого потенціалу автозміщення і забруднення продуктами розпилення покриттів.

Відстань між мішенню і підкладинкоутримувачем складає 150 мм, хоча, взагалі може змінюватися. Підкладинкоутримувач електрично ізольований від вакуумної камери щоб мати можливість подавати і регулювати потенціал зміщення на підкладинку і контролювати загальний струм, що протікає через неї.

Електроживлення магнетрону здійснюється від джерела живлення постійного струму з сильно падаючою вольт-амперною характеристикою потужністю 2 кВт і напругою холостого ходу 6 кВ. ВЧ-потужність підводиться до індуктора через узгоджувачий пристрій від серійного генератору УВ-1 з робочою частотою 13,56 МГц і потужністю 1 кВт.

Для забезпечення контрольованих умов нанесення покриттів в початковий період їх формування додатково була введена заслінка, з допомогою якої перекривався потік розпиленних атомів з мішені на підкладинку під час обезгажування і тренування мішені та виходу на заданий режим роботи магнетрона.

Підкладинки, на які наносилися покриття, розміщували на підкладинкоутримувачі на відстані 90 мм від поверхні розпилюємої мішені. Підкладинкоутримувач мав привід обертання і був електрично ізольований від камери установки, що дозволяло подавати на нього керуємі потенціал зміщення від джерела постійного струму. В якості підкладинок використовувалась фольга із різних металів товщиною до 0,5 мм у формі прямокутних смуг шириною до 30 мм і довжиною до 90 мм, а також скляні пластинки розмірами 25 × 25 мм.

Перед завантаженням в камеру поверхня підкладинок піддавалась очистці шляхом обезжирювання петролейним ефіром з наступним миттям в ультразвуковій ванні в дистильованій воді. Після висихання підкладинки закріплювались на підкладинкоутримувачі, і вакуумна камера відкачувалась до тиску $(1+2) \times 10^{-3}$ Па, після чого в камеру напускався аргон до тиску $(1+5)$ Па і запалювали тліючий розряд, катодом якого служив підкладинкоутримувач, а анодом – стінки камери. Таким чином забезпечувалось додаткове іонно-плазмове очищення поверхні зразків перед нанесенням покриття і їх розігрів до температури 150–250 °С.

Після циклу іонно-плазмової обробки знижували напругу зміщення до рівня 0+400 В, в камері встановлювали заданий тиск і склад робочого середовища з допомогою СНА-2, виводили на заданий режим роботи магнетронне джерело напильня і після цього відкривали заслінку, яка перекривала потік напильюємої речовини на підкладинку.

В процесі нанесення покриття контролювали і підтримували на заданому рівні загальний тиск в камері, струм магнетрону, напругу зміщення на зразку. Температуру підкладинок контролювали за допомогою термопари, вмонтованої в підкладинкоутримувач.

Визначення характеристик покриттів проводили з використанням методик рентгеноструктурного і фазового аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4, а також на растровому мікроаналізаторі РЕММА-200. Мікротвердість покриттів визначали приладом ПМТ-3 при навантаженні 50 Г.

3.2. Результати експериментів по вивченню умов формування покриттів

Вольт-амперні характеристики роботи магнетронної розпилюючої системи при різних тисках робочого газу визначають область зміни параметрів регулювання та чутливість до їх зміни на різних ділянках характеристики. Це дозволяє вибирати області режимів стійкої роботи розпилюючої системи та параметри регулювання, які доцільно використовувати для стабілізації режиму роботи в залежності від положення точки регулювання на кривій вольт-амперної характеристики.

На рис. 2 і 3 приведені сімейства вольт-амперних характеристик розпилюючої магнетронної системи з мішенями із міді і титану, відповідно, при різних тисках робочого газу.

Загальний характер кривих не відрізняється поміж собою. При низьких значеннях тиску аргону ($\leq 0,25$ Па) залежність струму від напруги близька до лінійної. Із збільшенням тиску ця залежність переходить у параболічну. Розряд стало горити у всьому дослідженому діапазоні тиску. Напруга погасання розряду при мінімальному значенні струму 0,05 А для міді становила, в залежності від

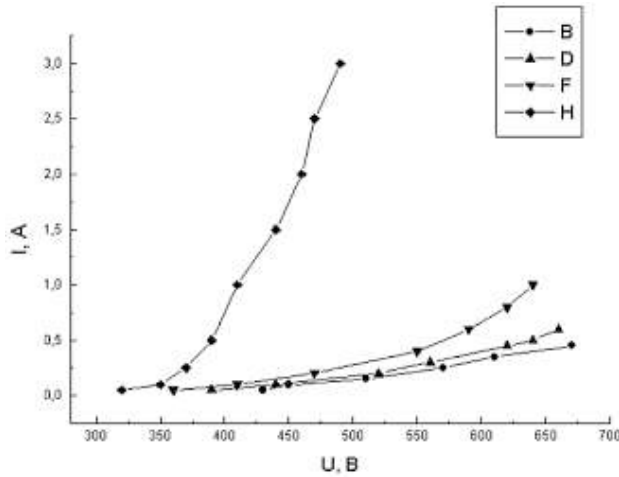


Рис. 2. Вольт-амперні характеристики МРС при розпиленні мішені із міді при різному тиску робочого газу P(Па): B-0,125; D-0,5; F-1,0; H-2,0

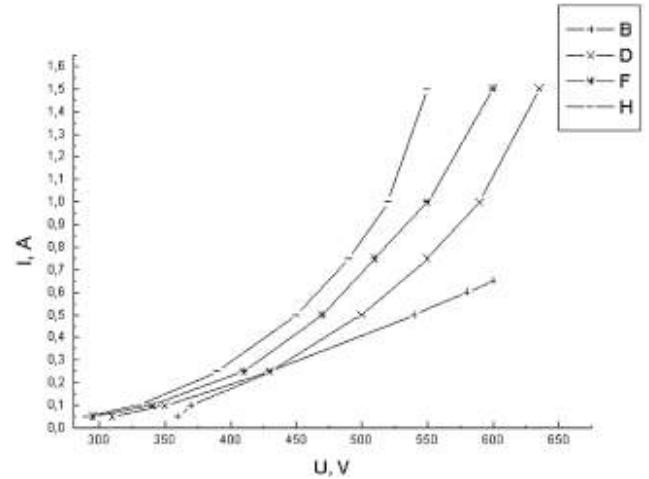


Рис. 3. Вольт-амперні характеристики МРС при розпиленні мішені із титану при різному тиску робочого газу P(Па): B-0,25; D-0,5; F-0,8; H-1,0

тиску аргону, 320–430 В, для титану – помітно менше, від 290 до 360 В. З підвищенням тиску максимальні значення струму зростали і при тиску 1 Па становили для міді 1 А, а титану близько 2 А. Подальше збільшення тиску в вакуумній камері призводить до стрімкого падіння швидкості відкачки дифузійного насосу (~ 1 Па). Щоб захистити дифузійний насос від перевантаження і мати можливість підвищувати тиск у вакуумній камері до значень > 1 Па у вакуумпроводі, що з'єднує вакуумну камеру з дифузійним насосом, передбачена заслінка, за допомогою якої можна зменшувати прохідний отвір вакуумпроводу. Використовуючи цю заслінку, був підвищений тиск у камері до 2 Па при розпиленні мідної мішені, завдяки чому було досягнуто максимальне значення струму розряду 3 А. Таким чином, проведені експерименти дозволили встановити області параметрів сталої роботи

розпилюючої системи з відповідним джерелом живлення при роботі в середовищі аргону з мішенями із міді та титану.

На рис. 4 і 5 приведені вольт-амперні характеристики при розпиленні титану в середовищі аргону при тиску 0,5 Па і 0,8 Па відповідно і при різних значеннях парціального тиску азоту. Введення до аргону азоту в кількості до 4% суттєво не змінює вигляд вольт-амперних характеристик порівняно з характеристикою розряду в чистому аргоні. Що стосується до величини струму, то на початкових ділянках вольт-амперних характеристик вона дещо знижується, а потім з ростом напруги збільшується порівняно з розрядом в чистому аргоні при одних і тих самих значеннях напруги. Точка перетину кривих залежності струму від напруги при розряді в чистому аргоні й суміші аргону з азотом із збільшенням процентного вмісту азоту зсувається у бік

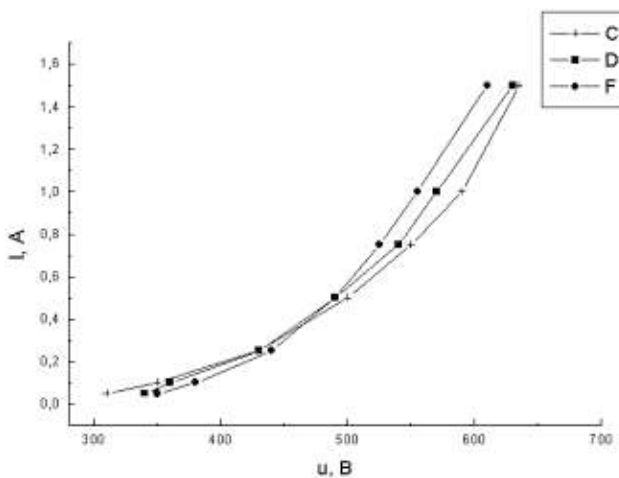


Рис. 4. Вольт-амперні характеристики МРС при розпиленні мішені із титану при різному парціальному тиску реакційного газу – азоту, P(Па): C-0; D-0,01; F-0,02. Тиск робочого газу Ar-0,5 Па

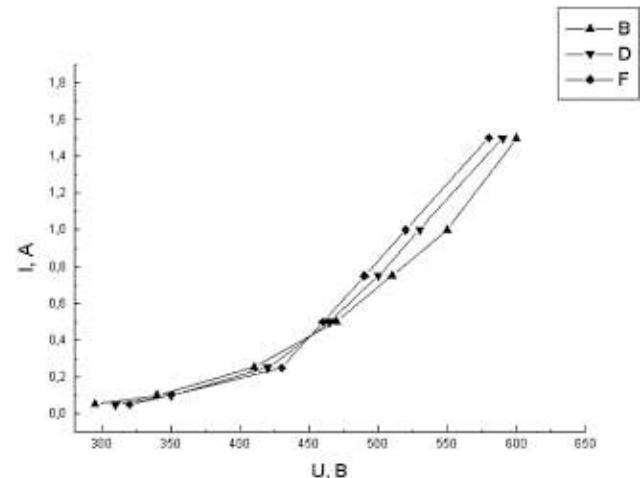


Рис. 5. Вольт-амперні характеристики МРС при розпиленні мішені із титану при різному парціальному тиску реакційного газу – азоту, P(Па): B-0; D-0,01; F-0,02. Тиск робочого газу Ar-0,8 Па

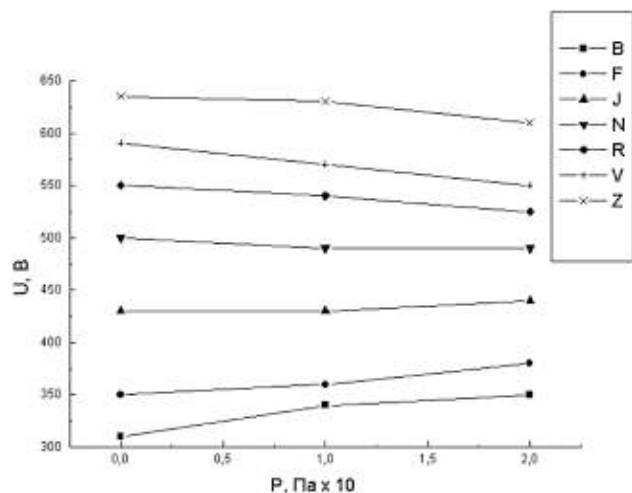


Рис. 6. Залежність напруги горіння розряду $U(V)$ магнетрону від парціального тиску реакційного газу азоту $P(\text{Па})$ при різних стабілізованих значеннях струму розряду $I(A)$:
B-0,05; F-0,1; J-0,25; N-0,5; R-0,75; V-1,0; Z-1,5.
Тиск робочого газу аргону-0,5 Па, ропилюєма мішень-титан

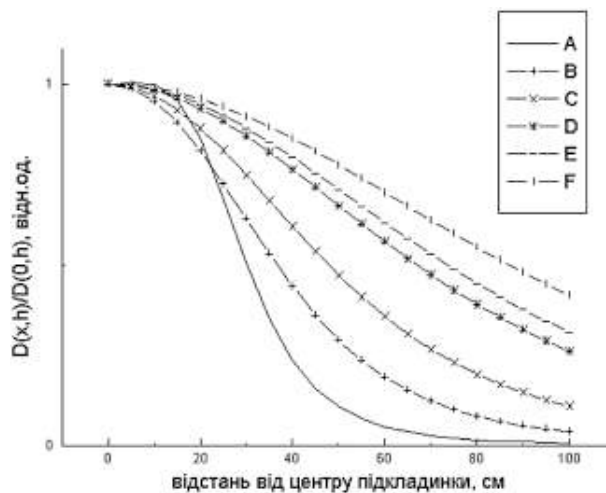


Рис. 7. Залежність напруги горіння розряду $U(V)$ магнетрону від парціального тиску реакційного газу азоту $P(\text{Па})$ при різних стабілізованих значеннях струму розряду $I(A)$:
B-0,05; D-0,1; F-0,25; H-0,5; J-0,75; L-1,0; N-1,5.
Тиск робочого газу аргону-0,8 Па, ропилюєма мішень-титан

більших значень напруги. Відповідно і максимальна різниця у величині струму на початковій і кінцевій ділянках вольт-амперних характеристик збільшується із збільшенням вмісту азоту в аргоні. Подібні результати по впливу добавок азоту в аргон на хід залежності струму від напруги у порівнянні із кривою для чистого аргону при магнетронному розпиленні кремнію одержані в роботі [14].

Як показують дослідження, одним із параметрів, чутливих до зміни стану поверхні мішені у реактивних процесах наплення, є зменшення напруги розряду при фіксованому значенні струму розряду. На рис. 6 і 7 приведені залежності величини напруги розряду від складу робочої газової суміші для різних значень струму і загального тиску.

Видно, що при досягненні струму розряду 0,5 А змінюється нахил кривих залежності напруги розряду від парціального тиску азоту, а саме, спостерігається її зменшення порівняно із значенням для розряду у чистому аргоні. При досягненні струму розряду 0,5 А і парціальному тиску азоту $\geq 0,01$ Па з'являються мікродуги, інтенсивність та частота появи котрих збільшується із збільшенням струму розряду та парціального тиску азоту. Починаючи з парціального тиску азоту ~ 1 Па і струму розряду $\sim 0,5$ А на підкладці формувались покриття із сполуками титану з азотом.

Таким чином, проведені дослідження дозволяють при відпрацюванні технологій нанесення покриттів магнетронним розпиленням виділити декілька температурних діапазонів їх формування, які мають якісні відмінності, а саме, діапазон температур нижче 100°C , де формуються дуже напружені плівки з дзеркальною поверхнею і спостерігається їх розтріскування, діапазон температур близько 100°C , де плівки зберігають ще дзеркаль-

ність, але вже менш напружені і мають лише поодинокі тріщини. В діапазоні температур від 100°C до 200°C відбувається перехід від формування плівок з дзеркальною поверхнею до структурованої з подальшим зменшенням напруженості і повною відсутністю тріщин. Підвищення температури до 400°C супроводжується формуванням більш рельєфної поверхні і появою ознак огранки окремих зерен.

Експериментальні дані щодо умов одержання покриттів різного складу магнетронним розпиленням мішеней з алюмінію і титану в присутності азоту або кисню наведені в табл. 1.

Узагальнюючи експериментальні результати можна окреслити області параметрів, при яких формуються переважно металеві покриття або оксидні, маючи на увазі конкретне джерело магнетронного наплення. Так, металеві цирконієві покриття практично неможливо одержати при струмі розряду менше за 0,07 А. При цьому напруга розряду повинна була становити > 500 В. Напруга розряду дуже чутлива до стану поверхні мішені в процесах реактивного наплення покриттів і її зміни можуть слугувати показником переходу від формування металевих покриттів до оксидних. У відповідності до цього формування оксидних покриттів спостерігалось при напругах в діапазоні від ~ 180 до $450\text{--}500$ В і струмі розряду до 0,15–0,2 А в залежності від загального тиску суміші газів та їх співвідношення, яке змінювалось від 0,1 до 0,3.

Не дивлячись на відмінності по струму (потужності) магнетронного розряду, швидкості росту покриттів, відмінності у обладнанні, що використовувалось у експериментах, тиск реакційного газу в суміші з робочим газом (Ar), що вводився в камеру

Таблица 1

Склад покриттів і параметри їх отримання реактивним магнетронним напиленням

№п/п	Тиск (Па)		Струм розряду, А (потужність, кВт)	Швидкість росту покриття, мкм/г	Фазовий склад покриття	Джерело
	Ar	реакц. газу				
1	0,5		0,5	—	Ti	Власні дані
2	0,5	≥0,015	0,5	—	TiN	Власні дані
3	0,15	0,03	0,5	—	AlN	Власні дані
4	0,23	0,013–0,217	(4)		Al+AlN	[9]
5	0,23	0,22	(4)	6,5	AlN	Власні дані
6	0,23	0,246–0,276	(4)		AlN+Al	Власні дані
7	0,532	0,6–0,65	10	—	AlN	[6]
8	0,532	0,56–0,6	10	—	Al ₂ O ₃	Власні дані
9	0,25	0,05	1,5	—	AlN	[7]
10	0,24	< 0,17	(4, Ti) +(3, Al)	—	Al+TiN+AlN	[10]
11	0,24	0,17	(4, Ti) +(3, Al)	—	TiN+AlN	Власні дані
12	0,24	>0,17	(4, Ti) +(3, Al)	—	TiN+AlN+Al+Ti	Власні дані
13	0,2	0,25	2	0,54	TiN	[4]
14	0,4	0,1	2	2	TiN	Власні дані
15	0,14	0,03	0,8	0,29	TiN	Власні дані
16	1,15	0,18	1	—	TiN	[11]
17	0,3		0,5	—	Ti	[12]
18	0,3	≥0,05	0,5	—	TiN	Власні дані
19	0,3		0,5	5	MoS ₂	Власні дані
20	0,3	≥0,045	0,5	—	TiO ₂	Власні дані
21	0,53	0,027	0,65	—	TiO ₂	[13]

напилення, який відповідав утворенню покриттів із складом, близьким до стехіометричному або відповідав йому, знаходиться у межах одного порядку по величині. Так, для з'єднань AlN, Al₂O₃ ці значення знаходяться у межах (0,3 – 6,5) 10⁻¹ Па, а для з'єднань TiN і TiO₂ – у межах (0,15 – 2,5) 10⁻¹ Па.

Вивчення складу покриттів в залежності від тиску реакційного газу при магнетронному напиленні показали, що спочатку формується однофазна структура металевого покриття, яка по мірі росту тиску переходить у двофазну структура із складом метал – з'єднання «метал–металоїд», і далі, по досягненні певного тиску, переходить в однофазну із з'єднання «метал–металоїд» (табл. 1, пп. 1, 2, 5, 8). Подальше підвищення тиску повинне призвести до переходу в область нестабільності

процесу напилення і зміщення робочої точки роботи магнетрона. Відповідно до цього, різко зменшиться швидкість напилення, але склад покриття при цьому не повинен зазнати значних змін (табл. 1, пп. 1, 8). Ця особливість залежності складу покриття від тиску може використовуватися для гарантованого одержання покриттів із складом, близьким до стехіометричного, хоча при цьому, як уже відмічалось, втрачається швидкість його нанесення. Тому, при формуванні покриттів із складом, близьким до стехіометричного, особливо, якщо використовується значна потужність розряду для досягнення високої продуктивності процесу напилення, перевага частіше віддається режимам, які відповідають області параметрів до межі їх переходу у нестабільну ділянку.

Таким чином, можна окреслити основні засоби, які можуть використовуватися для поліпшення керованості реактивного магнетронного розпилення. Це: а) роздільна подача реактивного і інертного газів, відпо-

відно, до підкладки і мішені, і зменшення, додатково, дії реактивного газу на поверхню мішені за рахунок обмежуючих екранів; б) збільшення відношення швидкості відкачки до швидкості поглинання реактивного газу за рахунок зменшення поверхні, на якій відбувається зв'язування газу розпилим металом або збільшення продуктивності відкачуючих засобів установки; в) вибір режимів роботи магнетронної розпилюючої системи з більш плавними залежностями між взаємопов'язаними характеристиками розряду і парціальним тиском реакційного газу в камері; г) стабілізація процесу розпилення по найбільш підходящому параметру розряду (наприклад, напрузі, коли домінуючим механізмом утворення плівки на поверхні мішені є взаємодія її з іонами активно-

го газу, а не хемосорбція нейтрального газу); д) ведення процесу напилення у квазістаціонарному режимі, тобто переведення його в режим коливань навколо точки нестійкої рівноваги за рахунок періодичної зміни швидкості подачі реакційного газу або параметрів живлення магнетронної розпилюючої системи.

4. Висновки

Проведені дослідження області параметрів реактивного магнетронного нанесення покриттів типу «метал–металоїд» стехіометричного складу. Результати цих досліджень дозволяють пояснити експериментально відомий факт близькості або співпадання області параметрів реактивного магнетронного напилення покриттів стехіометричного складу з областю нестабільності процесу розпилення мішені, а також дають змогу визначати ці області параметрів і їх залежність як від характеристик обладнання (продуктивності засобів відкачки, загальної поверхні камери і поверхні конденсації покриття, поверхні мішені, тощо), так і параметрів ведення процесу напилення (величини потоків робочого та реактивного газів, струму розряду).

Література

1. Пархоменко В.Д. Технология плазмохимических производств / [Пархоменко В.Д., Цыбулев П.Н., Краснокутский Ю.И.]. //К.: Вища школа.–1991.
2. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Данилин Б.С. // М.: Энергоиздат.–1989.
3. Чечуро Ю.А. Осаждение пленок TiN магнетронным методом в условиях промышленного применения / [Чечуро Ю.А., Спиридонов М.А., Лавров А.В. и др.]. //Вакуумная техника и технология.–1992.– т.11.–№ 1.–С. 7-12.
4. Сейдман Л.А. Получение пленок нитрида титана реактивным магнетронным распылением / Сейдман Л.А. //Электронная техника.–1985. – Сер. 2. – вып. 2 (175).– С. 69–75.
5. Merces D. Enhanced deposition rate of high quality stoichiometric ceramic compound reactively sputter deposited at low pressure by modulating the discharge current at low frequency / [Merces D, Lapostolle F, Perry F. e.a.]. //Surface and Coating Technology.– 1999.– V 116 – 119.–P. 916 – 921.
6. Бушуев Ю. Г. Нанесение пленок методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе [Бушуев Ю. Г., Розинский Д.В., Просвириков В.М. и др.]. //ФиХОМ.– 1992.– № 2.–С. 87–93.
7. Affinito J. Mechanisms of voltage controlled reactive planar magnetron sputtering of Al in Ar/N₂ and Ar/O atmospheres / Affinito J., Parsons R. //J. Vacuum Sci. Technology.– 1984. – v. A2.– № 3. – P. 1275–1284.
8. Koski K. Deposition of aluminum oxide thin films by reactive magnetron sputtering / [Koski K, Hakansson G, Sundgren J.E. e.a.]. //Surface and Coating Technology. – 1999. – V. 116–119.– P. 716–720.
9. Мареј А.В. Зависимость структуры, твердости и износостойкости покрытий Al–N, наносимых магнетронным методом, от параметров технологического процесса / [Мареј А.В., Петров Л.М., Лазарев Э.М. и др.]. //Трение и износ.– 1994.– т. 15. – № 5. – С. 794–799.
10. Мареј А.В. Получение покрытий Al–Ti–N способом магнетронного распыления и их свойства / [Мареј А.В., Семенов А.П.]. //Трение и износ.– 1994.– т. 15. –№ 5.–С. 838–842.
11. Musil J. New results in d.c. reactive magnetron deposition of TiNx films sputtering process / [J. Musil, S. Kadlec, J. Vuskosil, V. Valvoda]. // Thin Solid Films. – 1988. – V. 167.– P. 107-119.
12. Meng WJ. Temperature dependence of inductively coupled plasma assisted growth of TiN thin films / [Meng WJ, Curtis T.J, Rehn L.E ea]. //Surface and Coating Technology. – 1999. – V. 120–121.– P. 206–212.
13. Billard A. Influence of the temperature on reactive sputtering process / [Billard A, Merces D, Perry F. ea]. //Surface and Coating Technology. – 1999. – V. 116–119. – P. 721–726.
14. Сейдман Л.А. Получение пленок нитрида кремния реактивным распылением на постоянном токе / Сейдман Л.А. //Электронная промышленность.–1984.–вып. 4 (132).–С. 15-20.
15. Кайсмасов Л.К. и др. Повышение качества износостойких ионно-плазменных покрытий / [Кайсмасов Л.К. и др.].//Тяжелое машиностроение. – 1991.– № 12.–С. 17–18.
16. Вершина А.К. Фотометрические характеристики титановых ионно-плазменных покрытий / Вершина А.К., Пителько А.А. //ФиХОМ.–1991.– № 5. – С. 67–70.
17. Колесник В.В. Формирование многокомпонентных многослойных жаростойких покрытий на лопатки ГТД с помощью ионного магнетрона / [В.В. Колесник, Н.В. Белан, С.С. Иващенко и др.]. //Физическая инженерия поверхности.–2004.– т. 1.–№ 3–4.–С. 316–318.
18. Steinmann P.A. Influence of the Deposition Conditions on Radiofrequency Magnetron Sputtered MoS₂ Films / [Pierre A. Steinmann, Tavalidis Spalvins.]. /Lewis Research Centre, Cleveland, Ohio //NASA Technical Paper 2994.– 1990.–P. 1–7.
19. Бушуев Ю.Г. Нанесение пленок методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе / [Бушуев Ю.Г. и др.]. //Физика и химия обработки материалов.– 1992. –№ 2.–С. 87–93.
20. Сейдман Л.А. Реактивное нанесение в вакууме слоев нитрида титана и применение их в системах



приборов / Сейдман Л.А. //Обзоры по электронной технике. –1988. – Сер. 2. – вып. 6. – С 1366.

21. *Spassov V.* Quarternary-matrix, nanocomposite self-lubricating PVD coatings in the system TiAlCN-MoS₂ / [V. Spassov, A Savan, A.R/ Phani ea.]. //Mat. Res. Soc. Symp. Proc.– 2004. –Vol 788 – L.11.29.1.

22. *Плазменная технология* в производстве СБИС /Под.ред. Н.Айспрука, Д. Брауна: Пер. с англ. – //М. – Мир. 1987.

23. *Технология тонких пленок* /Под ред. Майсела Л., Гленга Р. –Т. 1. //М.: Сов. Радио. – 1977.