

Свойства титановых покрытий, полученных в магнетронном разряде при ионном ассистировании с помощью индуктивного ВЧ-разряда в магнитном поле

Е. А. Кралькина, П. А. Неклюдова, А. М. Никонов, К. В. Вавилин, И. И. Задириев

Настоящая работа посвящена исследованию влияния режимов напыления на свойства функциональных покрытий в плазменном реакторе, основанном на распылительном источнике (магнетроне) и индуктивном ВЧ-разряде с внешним магнитным полем, являющимся источником потока ассистирующих ионов. Получены образцы функциональных покрытий, изготовленных при работе только распылительного источника и при совместной работе распылительного и плазменного источников. Проведено сравнение свойств таких покрытий. Представлены результаты напыления пленок из титана. Получено, что с ростом величины потока ассистирующих ионов, который определялся мощностью ВЧ-генератора, увеличивается удельное сопротивление пленок титана, а также их микротвердость. Показано, что облучение пленок потоком ускоренных ионов приводит к уменьшению размера зерна напыляемых покрытий, а также к уменьшению содержания примесей.

Ключевые слова: индуктивный, высокочастотный, разряд, плазма, магнетрон, распыление, ионное ассистирование, магнитное поле.

Ссылка: Кралькина Е. А., Неклюдова П. А., Никонов А. М., Вавилин К. В., Задириев И. И. // Прикладная физика. 2019. № 4. С. 41.

Reference: E. A. Kralkina, P. A. Nekliudova, A. M. Nikonov, K. V. Vavilin, I. I. Zadiriev, Prikl. Fiz., No. 4, 41 (2019).

Введение

Центральное место в современных плазменных технологиях занимает ионное распыление в плазме газовых разрядов пониженного давления, позволяющее получить атомы и ионы

исходного вещества для последующего их осаждения на подложке. Современные промышленные технологии требуют как разработки методов управления структурой и химическим составом наносимых функциональных покрытий, так и создания установок для реализации этих методов.

Одним из наиболее широко применяемых методов изменения структуры покрытий является ионное ассистирование, заключающееся в постоянной или периодической бомбардировке растущей пленки потоком ускоренных ионов. Помимо влияния на структуру пленок, ионное ассистирование позволяет выполнять ещё ряд функций [1, 2], а именно: очищать подложку от нежелательных примесей и загрязнений (подготовка к напылению), улучшать адгезию пленки к подложке, контролировать стехиометрический состав покрытия.

Кралькина Елена Александровна, в.н.с., д.ф.-м.н.
Неклюдова Полина Алексеевна, м.н.с., к.ф.-м.н.
Никонов Александр Михайлович, аспирант.
Вавилин Константин Викторович, ведущий инженер, к.ф.-м.н.
Задириев Илья Игоревич, инженер, к.ф.-м.н.
Физический факультет МГУ.
Россия, 111991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2.
Тел. +7(495) 939-47-73.
E-mail: ekralkina@mail.ru, nekludova_pa@mail.ru

Статья поступила в редакцию 29 апреля 2019 г.

© Кралькина Е. А., Неклюдова П. А., Никонов А. М., Вавилин К. В., Задириев И. И., 2019

Результат воздействия потока ионов на свойства тонких пленок существенно зависит от величины потока, энергии и массы ионов, а также от соотношения между потоками ассистирующих ионов и атомов наносимого (осаждаемого) вещества. Вопрос о величине оптимальной энергии, которая должна быть внесена в растущую пленку в расчете на один осажденный атом, рассматривался в работах [3–6]. Показано [4], что наиболее значительные изменения свойств осаждаемых пленок происходят, если на каждый осажденный атом приходится энергия в диапазоне 1,0–100 эВ. Необходимо отметить, что при энергии ионов более 15–30 эВ возможно распыление растущей пленки пучком быстрых ионов. Использование пучков ионов с энергией до 30 эВ позволяет свести указанные эффекты к минимуму [3, 7–9].

Одним из наиболее часто используемых методов магнетронного напыления с ионным ассистированием является получение покрытий с применением разбалансированного магнетрона [10]. В этом случае подложка, на которую наносится покрытие, располагается вблизи катода магнетрона, т. е. в области, где плотность плазмы достаточно велика. Энергия ионов задается подачей отрицательного смещения на подложку. Недостатком метода является трудность в независимом управлении величинами потоков напыляемых атомов и ассистирующих ионов. В работе [11] предложена схема плазменного реактора, рабочий процесс в котором основан на комбинации двух разрядов: магнетронного, являющегося источником напыляемых атомов, и индуктивного ВЧ-разряда с внешним магнитным полем, являющимся источником ассистирующих ионов. Изменение мощности ВЧ-генератора и индукции внешнего магнитного поля позволяет изменять в широких пределах поток ассистирующих ионов и согласовывать его величину с величиной потока распыляемых частиц, поступающих на подложку. Кроме того, успешная работа плазменного реактора обеспечивается тем, что выполняются следующие условия:

1. рабочие области по давлению магнетронного и ВЧ-разрядов совпадают;
2. однородность плотности тока ионов на подложке не хуже $\pm 10\%$;

3. плазменный реактор сохраняет работоспособность при использовании как инертных, так химически активных газов.

Настоящая работа является первой среди цикла работ, посвященных изучению влияния плотности потока ассистирующих ионов на свойства покрытий. Рассмотрено изменение свойств титановых пленок при увеличении плотности потока ассистирующих ионов.

Экспериментальная установка

Плазменный реактор, основанный на комбинации магнетронного разряда и индуктивного ВЧ-разряда с внешним магнитным полем, подробно описан в работе [11].

Реактор состоит из двух частей (см. рис. 1). Основная часть – это технологическая металлическая камера цилиндрической формы, имеющая диаметр 500 мм и высоту 350 мм. На дне камеры располагается вращающийся столик для размещения обрабатываемых образцов. На боковой стороне камеры расположен ВЧ-магнетрон с диаметром мишени 100 мм. Снизу технологической камеры располагается система откачки: форвакуумный и турбомолекулярный насосы. Рабочий газ – аргон – поступает в реактор через газовод, расположенный в верхней части газоразрядной камеры.

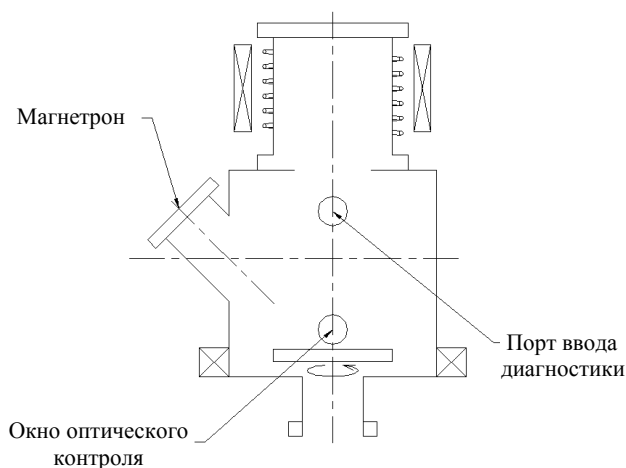


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

На верхней части технологической камеры смонтирован кварцевый цилиндрический индуктивный источник плазмы (ИП) длиной 250 мм и диаметром 220 мм. Сверху

объём источника закрыт глухим стеклянным фланцем, а снизу – металлическим фланцем с отверстием, обеспечивающим выход плазмы в основную камеру. Для возбуждения разряда используется соленоидальная антенна, расположенная на внешней поверхности кварцевой камеры. Концы антенны через систему согласования подключаются к ВЧ-генератору с рабочей частотой 13,56 МГц и выходной мощностью до 1000 Вт.

Второй ВЧ-генератор с рабочей частотой 13,56 МГц и выходной мощностью до 1000 Вт подключается к магнетрону, а третий – к столику с образцом. Наличие ВЧ-напряжения на столике приводит к появлению постоянного отрицательного смещения потенциала столика и подложек относительно земли. Разность потенциалов между столиком и заземленными стенками вакуумной камеры измеряется с помощью катодного вольтметра. Однако разность потенциалов, ускоряющая ионы к подложке, определяется потенциалом плазмы относительно подложки. Она складывается из потенциала столика и плазмы относительно стенок газоразрядной камеры. Последняя величина определялась с помощью метода зондов Ленгмюра.

Магнитная система плазменного реактора состоит из двух электромагнитов, расположенных в верхней и нижней частях технологической камеры. Электромагниты обеспечивают создание расходящегося магнитного поля в области газоразрядной камеры и слабо расходящегося к подложке (с преимущественной продольной компонентой) магнитного поля в технологической камере. Электромагнит, расположенный снизу основной камеры, позволяет получать индукцию внешнего магнитного поля в области подложки в пределах 0–150 Гс.

Эксперименты проводились при следующих внешних условиях: давление аргона 0,5 Па, мощность ВЧ-генератора P_g , питающего индуктивный разряд, 100–1000 Вт, рабочая частота 13,56 МГц, величина индукции магнитного поля в области подложки 39–55 Гс, величина индукции магнитного поля в ИП 49–89 Гс. Мощность ВЧ-генератора P_m , питающего магнетрон, равнялась 500 Вт. Время напыления составляло 60 минут.

Для подготовки поверхности образцов перед напылением они в течение пяти минут

обрабатывались потоком ускоренных ионов, образованных в индуктивном ВЧ-разряде с внешним магнитным полем при мощности ВЧ-генератора $P_g = 1000$ Вт.

В настоящей работе были выполнены две серии экспериментов по напылению титановых покрытий. В первой серии мощность ВЧ-генератора, питающего индуктивный ВЧ-разряд, равнялась 1000 Вт. Были получены образцы при использовании только магнетрона (образец 1), совместной работе магнетронного и индуктивного ВЧ-источника без подачи дополнительного смещения на подложку, а также с подачей дополнительного смещения на подложку (образцы 2 и 3 соответственно).

Во второй серии титановые покрытия были получены при различных значениях P_g (100–500 Вт), определяющих плотность тока ассистирующих ионов. Смещение на подложку не подавалось. Зондовые измерения показали, что в этом случае энергия ионов близка к 15 эВ.

Исследование морфологии поверхности полученных в результате напыления покрытий на основе титана проводилось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный состав пленок определялся методом энергодисперсионного анализа. Для выявления влияния плотности потока ассистирующих ионов на свойства пленок, полученных при различных условиях осаждения, и их сравнения были проведены измерения удельного сопротивления покрытий, а также микротвердости.

Результаты экспериментов

Результаты измерения толщины и компонентного состава образцов 1–3 приведены в таблицах 1 и 2. Как видно, толщина титановых пленок варьируется в небольших пределах от 0,63 до 0,68 мкм, т. е. наличие ионного ассистирования слабо влияет на толщину пленок. Вместе с тем, концентрация примесей убывает при облучении пленок потоком ускоренных ионов.

Таблица 1

Толщины пленок

Номер образца	Толщина пленки, мкм
1	0,68
2	0,63
3	0,66

Таблица 2

Элементный состав пленок

Номер образца	1		2		3	
	Концентрация элемента					
Элемент	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
O	3,03	8,51	0,87	2,53		
Al	0,64	1,06	0,66	1,14	0,34	0,59
Si	0,28	0,44	0,22	0,37		
Ti	96,05	89,99	98,25	95,96	99,66	99,41

Наличие небольшого количества кислорода в пленках титана (см. табл. 2) возможно из-за присутствия остаточных примесных газов в вакуумной камере. Примесные элементы в составе пленок могут быть следствием распыления оснастки магнетрона в результате бомбардировки ионами, приходящими на периферийные части конструкции. Кремний, в свою очередь, может переосаждаться на поверхность магнетрона в процессе чистки подложек перед напылением. Как уже было отмечено, при облучении в процессе напыления пленок ускоренными ионами наблюдается уменьшение концентрации примесных элементов. Это происходит благодаря тому, что при воздействии на пленку потока ускоренных ионов происходит десорбция примесных атомов вследствие разогрева подложки и передачи части энергии приповерхностным атомам, сопровождающейся увеличением их подвижности.

Морфология поверхности образцов 1–3 представлена на рис. 2–4. Можно видеть, что бомбардировка осаждаемых покрытий потоком ионов приводит к уменьшению размера зерна в структуре полученных пленок, а наличие смещения на подложке сопровождается сглаживанием поверхности образцов.

Результаты исследования образцов титановых пленок в рамках второй серии экспериментов сведены в табл. 3.

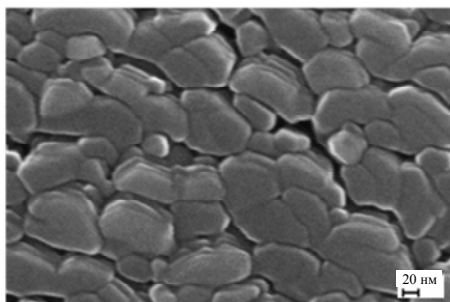


Рис. 2. Изображение поверхности, полученное с помощью СЭМ, для образца 1.

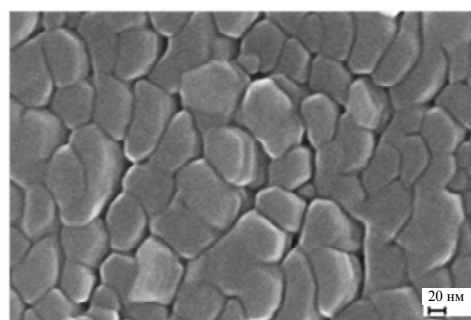


Рис. 3. Изображение поверхности, полученное с помощью СЭМ, для образца 2.

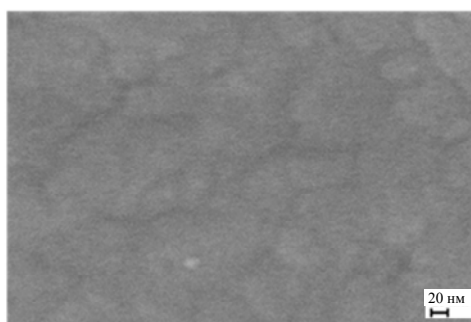


Рис. 4. Изображение поверхности, полученное с помощью СЭМ, для образца 3.

Таблица 3

Режимы нанесения пленок титана

Режим нанесения пленок титана	P_g , Вт	Значение удельного сопротивления пленок титана, 10^{-6} Ом см	Значение микротвердости пленок титана, ГПа
Режим 1 без ионного ассистирования	0	83,2	2,20
Режим 2 с ионным ассистированием	100	99,4	2,36
Режим 3 с ионным ассистированием	300	126,7	2,58
Режим 4 с ионным ассистированием	500	142,3	2,76

Можно видеть, что как удельное сопротивление пленок титана, так и их микротвердость увеличиваются с ростом мощности ВЧ-генератора, питающего индуктивный разряд. Это может быть связано с изменением структуры пленок.

Заключение

В работе показано, что облучение титановых пленок потоком ускоренных ионов приводит к уменьшению содержания примесей и уменьшению размера зерна в структуре пленок. Увеличение энергии ассистирующих ионов сопровождается сглаживанием поверхности образцов.

Удельное сопротивление и микротвердость пленок титана растут при увеличении потока ассистирующих ионов, величина которого изменялась независимо от скорости напыления покрытий. Изменение свойств титановых пленок может быть связано с изменением структуры пленок.

Таким образом, полученные результаты показывают, что изменение плотности потока ассистирующих ионов позволяет оптимизировать получаемые пленки под требования конкретных практических задач.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60187 мол_а_дк.

ЛИТЕРАТУРА

1. Colligon J. S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. Vol. 13. No. 3. P. 1649.
2. Mattox D. The Foundation of Vacuum Coating Technology. – N. Y.: Noyes Publications, 2003.
3. Colligon J. S. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. Vol. 362. P. 103.
4. Harper J. M. E., Cuomo J. J., Gambino R. J., Kaufman H. R. // Nuclear Instr. Methods Phys. Res. B. 1985. Vol. 7–8. P. 886.
5. Petrov I. N., Adibi F., Greene J. E., Hultman L. // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 63. P. 36.
6. Kaufman H. R., Harper J. M. E. // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5527. P. 50.
7. Zhurin V. V. Industrial Ion Sources. Broad Beam Gridless Ion Source Technology. – N. Y.: Wiley-VCH Verlag & Co., 2012.
8. Rosnagel S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. Vol. 21. No. 5. P. 74.
9. Fulton M. // Proc. Optical Interference Coatings. 1994. Vol. 2253. P. 374.
10. Kelly P. J., Arnell R. D. // Vacuum. 2000. Vol. 56. P. 159.
11. Александров А. Ф., Вавилин К. В., Кралькина Е. А., Неклюдова П. А., Никонов А. М., Павлов В. Б., Айрапетов А. А., Одинокоев В. В., Павлов Г. Я., Сологуб В. А. // Радиотехника и электроника. 2018. Т. 63. № 4. С. 364.

PACS: 52.80.-s, 52.80.Pi, 52.77.-j,
52.50.Dg, 81.15.-z, 81.15.Cd

Properties of titanium coatings deposited in a magnetron discharge with ion assistance using an inductive RF discharge in a magnetic field

E. A. Kralkina, P. A. Nekliudova, A. M. Nikonov, K. V. Vavilin, and I. I. Zadiriev

Department of Physics, Moscow State University
1 – 2 Leninskie gory, Moscow, 111991, Russia
E-mail: ekralkina@mail.ru, nekludova_pa@mail.ru

Received April 29, 2019

The present work is devoted to the study of the influence of the operational regimes on the functional coatings properties deposited in a plasma reactor based on a sputtering source (magnetron) and an inductive RF discharge with an external magnetic field, being the source of an assisting ions flux. Samples of functional coatings were obtained using only a magnetron source and the joint operation of magnetron and RF plasma sources. The properties of such coatings were compared. The results of deposition of titanium films are presented. It was obtained that with an increase in the flux of assisting ions, which was determined by the power of the RF generator, the resistivity of titanium films increases, as well as microhardness.

It is shown that the irradiation of films by a flux of accelerated ions leads to a decrease in the grain size of the deposited coatings, as well as a decrease in the impurity content.

Keywords: inductive, radiofrequency, discharge, plasma, magnetron, sputtering, ion assistance, magnetic field.

REFERENCES

1. J. S. Colligon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (3), 1649 (1995).
2. D. Mattox, *The Foundation of Vacuum Coating Technology* (Noyes Publications, N.Y., 2003).
3. J. S. Colligon, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 103 (2004).
4. J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, R. J. Gambino, and H. R. Kaufman, *Nuclear Instr. Methods Phys. Res. B* **7–8**, 886 (1985).
5. I. N. Petrov, F. Adibi, J. E. Greene, and L. Hultman, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 36 (1993).
6. H. R. Kaufman and J. M. E. Harper, *Proc. SPIE* **5527**, 50 (2004).
7. V. V. Zhurin, *Industrial Ion Sources. Broad Beam Gridless Ion Source Technology* (Wiley-VCH Verlag & Co, N.Y., 2012).
8. S. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** (5), 74 (2003).
9. M. Fulton, *Proc. Optical Interference Coatings* **2253**, 374 (1994).
10. P. J. Kelly and R. D. Arnell, *Vacuum* **56**, 159 (2000).
11. A. F. Aleksandrov, K. V. Vavilin, E. A. Kralkina, P. A. Nekliudova, A. M. Nikinov, V. B. Pavlov, A. A. Airapetov, V. V. Odinkov, G. Ya. Pavlov, and V. A. Sologub, *Journal of Communications Technology and Electronics* **63** (4), 374 (2018).