

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ПОМОЩЬЮ ИСТОЧНИКА ГАЗОВОЙ ПЛАЗМЫ

В.А. Белоус, В.М. Лунев, Г.И. Носов, Г.Н. Толмачева

Национальный Научный центр "ХФТИ" (Харьков)

Украина

Поступила 05.12.2011

Проведены исследования характеристик Ti и TiN покрытий, полученных путем распыления мишени ионами, экстрагируемыми из источника газовой плазмы (ИГП). Показано, что такие покрытия, в отличие от вакуумно-дуговых, не содержат капель. Шероховатость покрытий из титана, синтезированных с помощью источника газовой плазмы, составляла 0,1 мкм, а вакуумно-дуговых – 0,6 мкм. Микротвердость покрытий из TiN достигала значений 33 ГПа. Плотность сквозных пор для покрытий, осажденных распылением мишени, в несколько раз ниже по сравнению с вакуумно-дуговыми покрытиями. С увеличением угла наклона мишени относительно оси ИГП от 0 до 60° скорость осаждения Ti покрытий возрастала примерно в два раза (от 2,5 до 5 мкм/ч). При осаждении покрытий с помощью ИГП обеспечивалось более эффективное использование распыляемого материала в сравнении с вакуумно-дуговым методом.

Ключевые слова: источник газовой плазмы, ионное распыление, осаждение покрытий, бескапельные покрытия, вакуумно-дуговые покрытия.

Проведено дослідження характеристик Ti і TiN покриттів, отриманих шляхом розпилення мішені іонами, екстрагованими з джерела газової плазми (ДГП). Показано, що такі покриття, на відміну від вакуумно-дугових, не містять краплі. Шорсткість покриттів з титану, синтезованих за допомогою джерела газової плазми, становила 0,1 мкм, а вакуумно-дугових – 0,6 мкм. Мікротвердість покриттів з TiN досягала значень 33 ГПа. Щільність наскрізних пор для покриттів, осаджених розпиленням мішені, у кілька разів нижче в порівнянні з вакуумно-дуговими покриттями. Зі збільшенням кута нахилу мішені щодо осі ДГП від 0 до 60° швидкість осадження Ti покриттів зростала приблизно у два рази (від 2,5 до 5 мкм/г). При осажденні покриттів за допомогою ИГП забезпечувалося більше ефективне використання матеріалу, що розпиляється, у порівнянні з вакуумно-дуговым методом.

Ключові слова: джерело газової плазми, іонне розпилення, осадження покриттів, безкрапельні покриття, вакуумно-дугові покриття.

Studies of characteristics of Ti and TiN coverages, got the way of sputtering target by the ions extracted from the source of gas plasma (SGP), are undertaken. It is shown that such coverages, unlike vacuum-arc, do not contain dripping snow. Roughness of coverages from titanium, synthesized by means of source of gas plasma, made 0,1 micron, and vacuum-arc – 0,6 micron. The microhardness of coverages from TiN arrived at values 33 GPa. Density of through pores for the coverages precipitated by sputtering of target, in several times below as compared to vacuum-arc coverages. With the increase of angle of slope of target in relation to the axis of SGP from 0 to 60° speed of precipitating of Ti of coverages increased ~ in two times (from 2,5 to 5 micron/hour). At precipitating of coverages by means of SGP more effective use of the sputtered material was provided by comparison to a vacuum-arc method.

Keywords: source of gas plasma, ion sputtering, precipitating of coverages, drip-free coverages, vacuum-arc coverages.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на широкое использование вакуумно-дугового метода для получения различного типа покрытий, существенным его недостатком является наличие в конденсируемом потоке капельной составляющей. Присутствие капель ухудшает характеристики покрытий, такие как износостойкость, коррозион-

ную стойкость, отражательную способность и т.д. Использование магнитоэлектрических систем для фильтрации плазмы, либо экранов [1 – 3] позволяет минимизировать содержание капель в покрытии. Однако, такие системы являются либо сравнительно сложными в конструктивном исполнении, или же не всегда обеспечивают практически полную филь-

трацию плазмы. Кроме того, при использовании таких систем происходят потери испаряемого материала при транспортировке от катода к подложке. К бескапельным ионно-плазменным методам получения покрытий следует отнести также магнетронное распыление материалов в тлеющем разряде [4, 5]. Недостатком магнетронных систем является низкий коэффициент использования материала мишени, поскольку ее интенсивное распыление происходит только на участке под областью плазмы, при этом форма зоны эрозии повторяет форму разряда (кольцо, эллипс и т.д.). В связи с этим применяют профилированные мишени более сложной формы, либо перемещают их относительно магнитного поля, что усложняет распылительные системы. В таких системах ограничена возможность независимого регулирования параметров процесса и, соответственно, структуры покрытий. В связи с вышеизложенным представлялось целесообразным провести исследования по получению бескапельных покрытий путем распыления мишени газовыми ионами, извлекаемыми из плазмы, генерируемой источником газовой плазмы (ИГП) [6]. Такой источник обладает рядом достоинств – возможностями простого управления технологическим процессом и использования различных рабочих газов (Ar , N_2 , H_2 и др.), высокой производительностью. При использовании такого источника для травления стальной подложки ионами Ar^+ достигнута скорость травления 30 мкм/ч. В настоящей работе с помощью такого источника осадились покрытия из Cu , Ti и TiN . Исследовались характеристики получаемых пленок (морфология поверхности, шероховатость, пористость и микротвердость) и сравнивались с характеристиками покрытий, осажденных из несепарированных потоков плазмы вакуумно-дугового разряда.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Схематический чертеж распылительной системы с термоэмиссионным ИГП приведен на рис. 1а, б.

ИГП содержал вольфрамовый термокатод (1) с катодным экраном (2), цилиндрический анод (3) и соленоид (4), создававший магнит-

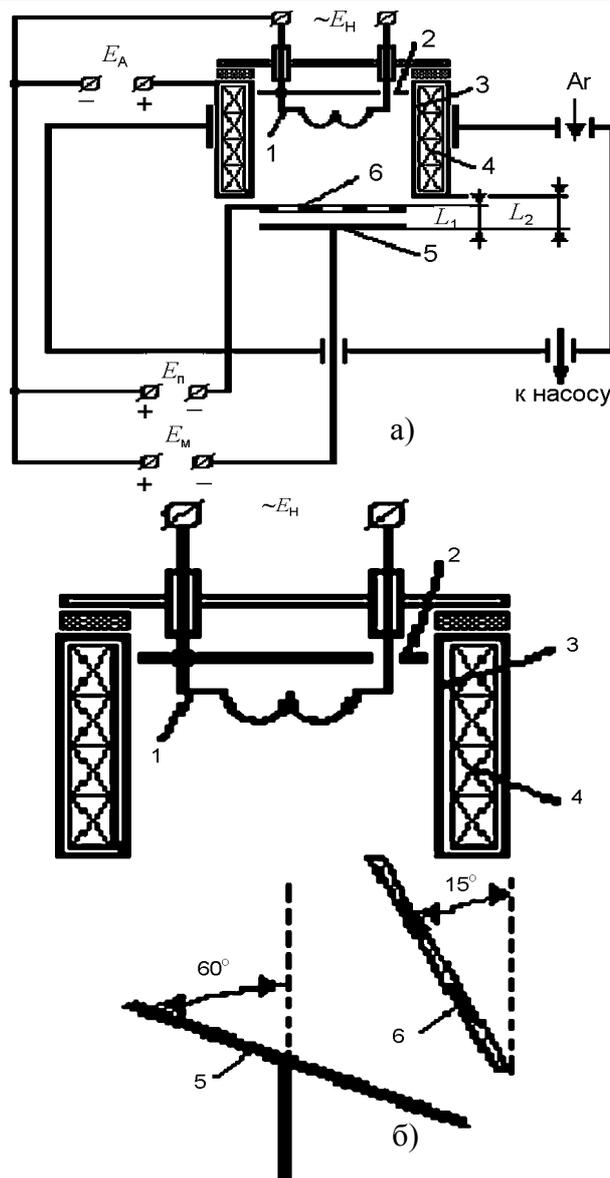


Рис. 1а, б. Схематическое изображение установки для получения покрытий с помощью термоэмиссионного ИГП (а – расположение мишени перпендикулярно оси источника; б – под углом к оси источника). 1 – вольфрамовый накаливаемый катод; 2 – катодный экран; 3 – анод; 4 – соленоид; 5 – мишень; 6 – подложка с образцами; E_A , E_a , E_n , E_m – источники питания накала, анода, подложки и мишени.

ное поле величиной до 50 Э. Ток накала составлял 110 А. ИГП работал следующим образом. При напуске в систему рабочего газа (аргона либо его смеси с азотом) зажигался дуговой разряд низкого давления с термокатодом в скрещенных электрическом и магнитном полях. Плазма, генерируемая разрядом, направлялась на мишень. К мишени прикладывался отрицательный потенциал, равный –400 В.

Исследовались два варианта размещения мишеней и подложек относительно потока

газовой плазмы. В первом случае (рис. 1а) мишень располагалась перпендикулярно оси источника, а образцы крепились на подложкодержателе таким образом, чтобы напыляемая поверхность находилась в тени по отношению к плазменному потоку.

Подложкодержатель представлял собой полосу из нержавеющей стали длиной 150 и шириной 15 мм с отбортовкой в сторону, обратную от анода. Расстояние от мишени до анода составляло 20 мм, а от мишени до образцов 10 мм. Мишень имела форму квадрата площадью $\sim 200 \text{ см}^2$. Во втором варианте мишень находилась под углом по отношению к потоку, равным 60° . Расстояние от центра мишени до анода равнялось 100 мм (рис. 1б). Эксперименты проводились при положительном потенциале анода в интервале от 45 до 55 В и токе разряда $55 \div 70 \text{ А}$. При этом при осаждении Cu и Ti на подложку подавался отрицательный потенциал, равный 30 В, а для TiN – 100 В. Покрытия из Cu и Ti осаждались при давлении Ar равном $5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$, а из TiN в смеси Ar и N_2 в соотношении 1:1 при суммарном давлении такой же величины. В ходе эксперимента определялись радиальные распределения скорости травления мишени и скорости осаждения покрытий либо по убыли, либо по привесу массы образцов, соответственно, а также методом “теневого ножа” на микроинтерферометре МИИ-4. Сквозная пористость определялась методом наложения фильтровальной бумаги. Твердость покрытий измерялась с помощью приборов ПМТ-3 и наноиндентора (Nanoindentor G200), а шероховатость поверхности – профилометром типа АП модель 283. Исходная шероховатость поверхности подложек R_a составляла $\sim 0,06 \text{ мкм}$. Полученные результаты сравнивались с характеристиками пленок, осажденных из несепарированных потоков плазмы вакуумно-дугового разряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали эксперименты, с увеличением давления аргона плотность тока на медную мишень, расположенную перпендикулярно оси источника, возрастает и при давлении $5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$ достигает значения, равного 25 мА/см^2 (рис. 2).

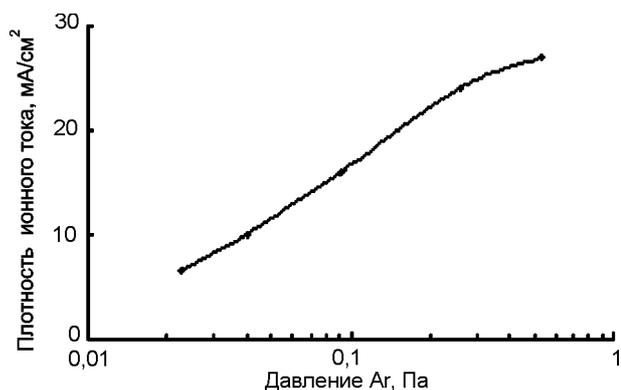


Рис. 2. Зависимость плотности ионного тока (I_i) на медную мишень от давления аргона (P_{Ar}) при потенциале мишени $V_m = -400 \text{ В}$.

При расположении мишени и подложки, показанном на рис. 1а, радиальные распределения скорости травления мишени и скорости осаждения покрытий имеют экстремальный характер. Наибольшие их значения имеют место в направлении оси системы. Так, для Cu и Ti скорость травления составляла 18 и $7,8 \text{ мкм/час}$ при давлении Ar – $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$ и плотности тока мишени 25 мА/см^2 . Для TiN, полученного вакуумно-дуговым методом, она равнялась 4 мкм/час . Радиальные распределения скорости осаждения покрытий в направлении оси системы для меди, титана и нитрида титана они равнялись 12; 5,5 и $3,0 \text{ мкм/час}$ соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Скорости травления мишени и скорости осаждения покрытия для Cu, Ti и TiN, полученных с помощью ИГП

Материал мишени	Cu	Ti	TiN
Скорость травления мишени, мкм/час	18	7,8	4
Скорость осаждения покрытия, мкм/час	12	5,5	3

Радиальные распределения скоростей осаждения покрытий из Ti, Cu и TiN при распылении мишеней из Ti, Cu и TiN приведены на рис. 3.

Уменьшение скорости осаждения покрытий в ряду Cu-Ti-TiN связано с уменьшением коэффициента распыления материала мишени ионами Ar^+ . Для TiN это связано с образованием эрозионностойких соединений на поверхности мишени. Такое явление характерно также для вакуумно-дугового метода, где образующиеся на рабочей поверхности като-

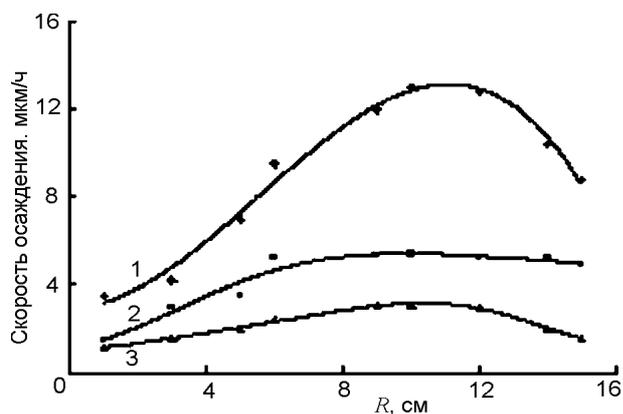


Рис. 3. Радиальные распределения скоростей осаждения покрытий из Cu (1), Ti (2) и TiN (3). $V_m = -400$ В; $P_{Ar} = 4 \cdot 10^{-1}$ Па; $J_i = 18$ мА/см² (Cu) и 27 мА/см² (Ti и TiN).

да дугостойкие соединения TiN снижают эрозию катода и количество генерируемых частиц в виде капель.

На рис. 4 показана морфология поверхности титановых покрытий, осажденных вакуумно-дуговым методом (а) и путем распыления мишени ионами, извлекаемыми из ИГП (б).

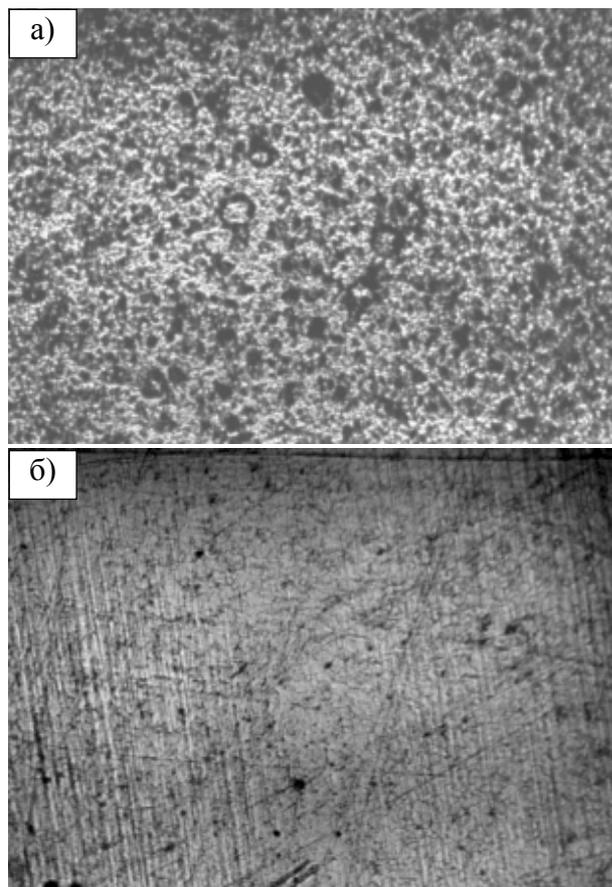


Рис. 4. Фотографии поверхности титановых конденсатов, осажденных вакуумно-дуговым методом (а) и с помощью ИГП (б). $\times 800$.

Из рис. 4 следует, что на поверхности покрытия, осажденного распылением мишени в газовом источнике, дефекты в виде капель отсутствуют, в то время как для вакуумно-дугового метода характерно присутствие большого количества капель размером до 50 мкм. Шероховатость таких покрытий составляла, соответственно 0,1 и 0,6 мкм (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительные характеристики ИГП и ВДИ при осаждении титана

ИГП			ВДИ		
$-V_n, В$	$P_{Ar}, Па$	$R_a, мкм$	$-V_n, В$	$P_{Ar}, Па$	$R_a, мкм$
30	0,22	0,1	30	0,01	0,6

Шероховатости покрытий из нитрида титана, полученных при помощи вакуумно-дугового источника (ВДИ) и ИГП, имели близкие значения (0,1 и 0,07 мкм) (табл. 3).

Таблица 3

Сравнительные характеристики ИГП и ВДИ при осаждении TiN

ИГП			
$-V_n, В$	$P_{Ar}, Па$	$R_a, мкм$	$H_\mu, ГПа$
100	0,45	0,07	33
ВДИ			
$-V_n, В$	$P_{Ar}, Па$	$R_a, мкм$	$H_\mu, ГПа$
200	0,3	0,1	28,5

На рис. 5 приведена зависимость плотности сквозных пор от толщины для покрытий из TiN, осажденных с помощью ИГП и из несепарированных потоков плазмы вакуумно-дугового разряда. Покрытия осаждались на подложки из Ст. 3 с шероховатостью поверхности $\sim 0,3$ мкм. Из приведенных графиков следует, что с увеличением толщины пленок происходит резкое снижение пористости.



Рис. 5. Зависимость плотности сквозных пор от толщины покрытий TiN, осажденных с помощью газового источника (1) и вакуумно-дуговым методом (2).

Плотность сквозных пор для покрытий, осажденных с помощью источника газовой плазмы, более низкая, по сравнению с вакуумно-дуговым методом. Так, для покрытий толщиной ~6 мкм она была в 4 раза ниже.

Поверхности покрытий из нитрида титана, полученные вакуумно-дуговым методом и с помощью ИГП, имели ячеистую структуру, что в предположении авторов работы [7] связано со сжимающими напряжениями в покрытии, достигающими значений 5 – 6 ГПа.

На рис. 6 показана зависимость микротвердости покрытий из нитрида титана от парциального давления N_2 в смеси с Ag.

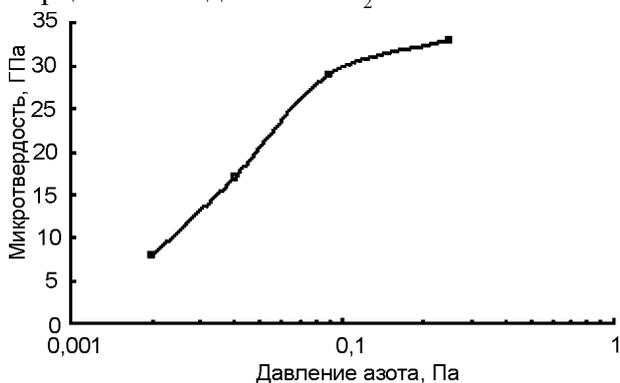


Рис. 6. Зависимость микротвердости покрытия из TiN, осажденного с помощью ИГП в смеси N_2 и Ag в соотношении 1:1, от парциального давления азота P.

Из рис. 6 видно, что с увеличением парциального давления азота микротвердость покрытий растет и при $P_{N_2} \sim 2,5 \cdot 10^{-1}$ Па достигает значения 33 ГПа.

Были также проведены измерения скорости осаждения титановых покрытий в зависимости от угла наклона мишени относительно оси ИГП. Мишень и образцы располагались в соответствии с рис. 1а. В этих экспериментах расстояние между мишенью и образцами составляло ~8 мм, а между центром мишени и анодом – 12 мм. Образцы располагались в двух взаимно перпендикулярных направлениях – горизонтальном и вертикальном. Угол наклона изменялся поворотом мишени и образцов относительно оси ИГП.

На рис. 7 и 8 приведены радиальные распределения скоростей осаждения покрытий для различных углов наклона мишени. Из рис. 7, 8 следует, что скорости осаждения покрытий для вертикально и горизонтально расположенных образцов максимальны на оси системы. С увеличением угла наклона мише-

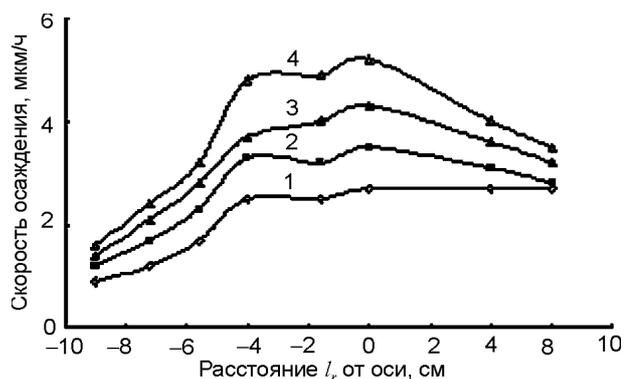


Рис. 7. Радиальное распределение скоростей осаждения покрытий из Ti в зависимости от угла наклона мишени относительно оси источника для горизонтального расположения образцов согласно рис. 1а. 1 – 0°; 2 – 45°; 3 – 75°; 4 – 60°.

ни от 0 до 60° скорость возрастала примерно в два раза (от 2,5 до 5 мкм/ч), что связано с ростом коэффициента распыления мишени. При углах свыше 60° скорость осаждения уменьшалась, что может быть обусловлено частичным отражением ионов [6].

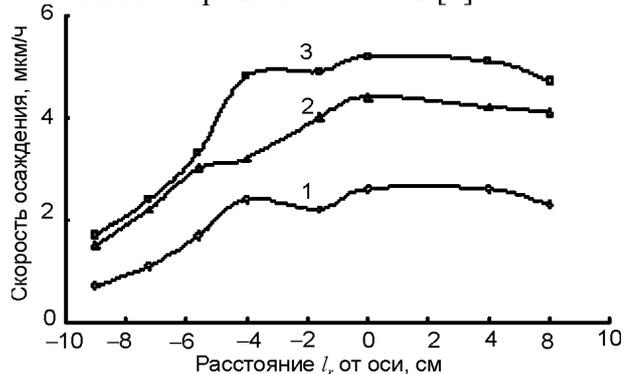


Рис. 8. Распределение скоростей осаждения покрытий из Ti в зависимости от угла наклона мишени относительно оси источника для вертикального расположения образцов согласно рис. 1а. 1 – 0°; 2 – 75°; 3 – 60°.

В зависимости от размеров и формы напыляемых изделий схема их расположения относительно мишени и ИГП может быть различной. Однако, в любом случае изделие не должно было существенно перекрывать плазменный поток, поступающий на мишень, а металлизированная поверхность должна находиться в тени по отношению к потоку газовых ионов. На рис. 1б приведена одна из возможных схем расположения образцов (изделий) и мишени относительно ИГП, отвечающая таким условиям. При таком расположении образцов и мишени были проведены измерения скорости осаждения покрытий из Ti на образцы, расположенные на различных

расстояниях от ИГП. Так, из результатов, представленных на рис. 9, следует, что с увеличением расстояния от 2 до 15 см скорость осаждения изменяется от 3 до 1,5 мкм/ч, т.е. уменьшается в два раза.

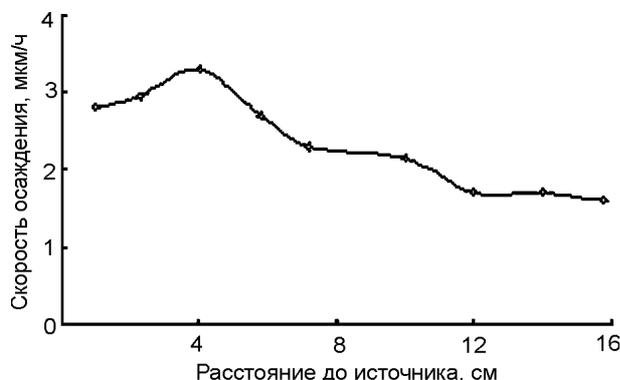


Рис. 9. Зависимость скорости осаждения покрытий из Ti от расстояния до источника газовой плазмы при расположении мишени и образцов согласно рис. 1б.

Предварительная оценка энергетической эффективности метода осаждения покрытий с помощью ИГП (плотности мощности W_p , затрачиваемой на реализацию процесса осаждения, отнесенной к массе вещества m_p , распыляемой в единицу времени с единицы поверхности) показала, что по этому параметру описанный метод уступает вакуумно-дуговому и магнетронному методам. Однако, при осаждении покрытий с помощью ИГП обеспечивается более эффективное использование распыляемого материала.

В табл. 4 представлены коэффициенты переноса массы испаряемого титана на поверхность образца площадью 150 см² (Δm_n – испаряемая масса, Δm_k – конденсируемая масса).

Для газового источника мишень и образцы располагались согласно рис. 1б.

Так как для покрытий, осажденных вакуумно-дуговым методом и с использованием ИГП, характерна неравномерность по тол-

Таблица 4

Характеристики массопереноса катод (мишень) при осаждении покрытий из Ti на поверхность площадью 150 см²

Метод осаждения покрытий	Δm_n , г/ч	Δm_k , г/ч	$\Delta m_k / \Delta m_n \cdot 100\%$
Вакуумно-дуговой (прямой поток)	18	0,54	3
Вакуумно-дуговой с фильтрацией плазмы	36	0,135	0,375
Осаждение с помощью ИГП	0,8	0,17	21

щине, то при подсчете массы сконденсированного материала Δm_k использовались средние значения скорости осаждения покрытий, которые определялись графическим интегрированием радиальных распределений.

Из табл. 4 следует, что при использовании ИГП коэффициент переноса массы распыляемого материала составляет ~21%, в то время как для вакуумно-дугового метода он заметно ниже (~3% в прямом потоке и ~0,04% в фильтрованном потоке), что связано с потерями испаряемого материала при его транспортировке на покрываемую поверхность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана перспективность использования источника газовой плазмы для получения бескапельных покрытий. Метод осаждения покрытий с использованием ИГП по сравнению с магнетронным и вакуумно-дуговым методами отличается более высоким коэффициентом использования материала мишени и более широкими возможностями независимого регулирования параметров процесса осаждения и, соответственно, более тонкого управления структурой покрытий.
2. Полученные с помощью ИГП покрытия обладали высокой микротвердостью (~33 ГПа – для TiN) и более низкой шероховатостью (~0,1 мкм для Ст. 3), чем для вакуумно-дуговых покрытий (28 ГПа и ~0,6 мкм, соответственно).
3. Показано, что процесс осаждения покрытий с использованием ИГП характеризуется более высоким коэффициентом переноса массы. Так, при осаждении титана на покрываемую поверхность он составлял ~21%, в то время как для вакуумно-дугового метода он заметно ниже (~3% в прямом потоке и ~0,04% в фильтрованном).
4. Плотность сквозных пор для покрытий, осажденных с помощью ИГП, в несколько раз ниже по сравнению с вакуумно-дуговым методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В.В., Волков Ю.Я., Лучанинов А.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е., Толмачева Г.Н. Сравнительные характеристики пле-

- нок TiN, осажденных из вакуумно-дуговых источников с прямолинейным и криволинейным фильтрами//Сб. науч. раб. Междунар. науч. конференции “Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур”. – 2009. – Т. 1. – С. 253-257.
2. Овчаренко В.Д., Аксенов И.И., Дятлов А.В., Ломино Н.С., Заднепровский Ю.А. Формирование TiN покрытий в системе с радиальными потоками сепарированной плазмы//Тр. 5^{го} Междунар. симпоз. “Вакуумные технологии и оборудование”. – 2002. – С. 145-149.
 3. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. Особенности импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением противokaпельного экрана//ЖТФ. – 2009. – Т. 79, Вып. 11. – С. 120-127.
 4. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. – М.: Энергоиздат, 1989. – 328 с.
 5. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио и связь, 1982. – 72 с.
 6. Belous V.A., Nosov G.I. Ion sputtering of metals in a system with a thermoionic inert gas plasma source//Proceeding of 6th Int. Symposium “TATF-98”. (Regensburg, Germany). – 1998. – P. 303-306.
 7. Шулаев В.М., Андреев А.А. О возможном механизме возникновения ячеистого микро рельефа на поверхности наноструктурных вакуумно-дуговых покрытий//Сб. науч. тр. Междунар. конф. “ФММН-2009”, Харьков. – 2009. – С. 586-589.
 8. Плешивцев Н.В. Катодное распыление. – М.: Атомиздат, 1968. – 347 с.

LITERATURA

1. Vasilyev V.V., Volkov Yu.Ya., Luchaninov A.A., Reshetnyak Ye.N., Strelnitskiy V.E., Tolmacheva G.N. Sravnitelnyye kharakteristiki plenok TiN, osazhdennykh iz vakuumno-dugovykh istochnikov s pryamolineynym i krivolineynym filtrami//Sb. nauch. rab. Mezhdunar. nauch. konferentsii “Fiziko-khimicheskiye osnovy formirovaniya i modifikatsii mikro- i nanostruktur”. – 2009. – Т. 1. – С. 253-257.
2. Ovcharenko V.D., Aksenov I.I., Dyatlov A.V., Lomino N.S., Zadneprovskiy Yu.A. Formirovaniye TiN pokrytiy v sisteme s radialnymi potokami separirovannoy plazmy//Tr. 5go Mezhdunar. simpoz. “Vakuumnyye tekhnologii i oborudovaniye”. – 2002. – С. 145-149.
3. Nevolin V.N., Fominskiy V.Yu., Gnedovets A.G., Romanov R.I. Osobennosti impulsnogo lazernogo osazhdeniya tonkoplenochnykh pokrytiy s primeneniye protivokapel'nogo ekrana//ZhTF. – 2009. – Т. 79, Vyp. 11. – С. 120-127.
4. Danilin B.S. Primeneniye nizkotemperaturnoy plazmy dlya naneseniya tonkikh plenok. – М.: Energoizdat, 1989. – 328 s.
5. Danilin B.S., Syrchin V.K. Magnetronnyye raspylitelnyye sistemy. – М.: Radio i svyaz, 1982. – 72 s.
6. Belous V.A., Nosov G.I. Ion sputtering of metals in a system with a thermoionic inert gas plasma source//Proceeding of 6th Int. Symposium “TATF-98”. (Regensburg, Germany). – 1998. – P. 303-306.
7. Shulayev V.M., Andreyev A.A. O vozmozhnom mekhanizme vznikhoveniya yacheistogo mikro-relyefa na poverkhnosti nanostrukturnykh vakuumno-dugovykh pokrytiy//Sb. nauch. tr. Mezhdunar. konf. “FMMN-2009”, Kharkov. – 2009. – С. 586-589.
8. Pleshivtsev N.V. Katodnoye raspyleniye. – М.: Atomizdat, 1968. – 347 s.