

07;10;11;12

Характеристики цилиндрического магнетрона и реактивное напыление в нем пленок бинарных соединений

© А.А. Гончаров, А.В. Демчишин, А.А. Демчишин, Е.Г. Костин, В.А. Миченко, Б.В. Стеценко, Е.Г. Терновой, А.И. Щуренко

Институт физики НАН Украины,
03028 Киев, Украина
e-mail: stetsen@iop.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 18 января 2005 г. В окончательной редакции 13 декабря 2006 г.)

Экспериментально изучены характеристики цилиндрического магнетрона: зависимости напряжения разряда, давления и интенсивности спектров излучения плазмы от скорости натекания реагирующего газа, тока разряда. На этом магнетроне методом реактивного напыления получены пленки нитрида (TiN) и диоксида титана (TiO₂). Изучены спектры пропускания и отражения пленок в видимом диапазоне длин волн. Из данных по пропусканию пленок TiO₂ методом Валеева определены показатели преломления и коэффициенты поглощения в диапазоне длин волн 350–800 нм, а также их пористость. По формуле Урбаха оценено изменение края фундаментального поглощения с толщиной пленки.

PACS: 84.40.Fe, 85.40.Sz

Введение

Осажденные слои бинарных соединений титана (нитриды, оксиды, карбиды) обладают уникальными электрофизическими, оптическими и механическими свойствами. Вследствие этого они широко применяются для создания ресурсо- и энергосберегающих, износостойких, декоративных, оптических, гидрофобных и других функциональных покрытий. Кроме того, бинарные соединения титана, в частности, диоксид титана, обладающий сильными нелинейными свойствами в оптическом диапазоне частот, являются привлекательными объектами фундаментальных исследований в области нанотехнологий [1–3].

В большинстве случаев слои бинарных соединений титана получают с использованием плазменных технологий [1]. Одним из методов получения таких пленок является реактивное напыление в разряде магнетрона постоянного тока. Этот метод применяется в промышленности при нанесении пленок на большие поверхности, что возможно из-за отсутствия размерных ограничений на длину магнетронов. Опыты по нанесению бинарных соединений реактивным напылением с помощью линейных магнетронных распылительных систем с плоскими катодами были описаны в работах [1–3]. В работе [3] описаны технология получения пленок в линейном магнетроне и их оптические свойства. В зависимости от состава подложки, ее температуры и скорости напыления слои TiO₂ имеют структуру аморфного диоксида титана, анатаза или рутила. В промышленности магнетроном напыляются слои нитрида титана для создания спектрально селективных, износостойких и декоративных покрытий.

В работе [4] было показано, что плотность потока атомов металла, распыляемых с катода, у поверхности подложки в цилиндрическом магнетроне превосходит плотность соответствующих потоков в магнетроне с

плоским катодом из-за увеличения телесного угла источника с точек подложки и перераспыления. Действительно, если в цилиндрическом магнетроне поток распыляемых атомов у поверхности катода в относительных единицах равен π („яркость“ распыления равна единице), то у поверхности подложки его величина равна 2–2.5. В плоских магнетронах эта величина на порядок-два меньше. Таким образом, в цилиндрическом магнетроне возможность управления потоками атомов и, следовательно, скоростями напыления, реализуется в более широких пределах, чем в плоских. Это обстоятельство открывает большие возможности синтеза покрытий с варьируемыми свойствами. Известно также [5], что область неустойчивости реактивного магнетронного напыления зависит от скорости откачки и соотношения площадей катода и мишени (той части установки, на которую распыляется материал катода). В цилиндрических магнетронах площадь мишени меньше площади катода. Благодаря этому снижается вероятность неустойчивого режима напыления, возникает возможность существенного увеличения скорости напыления пленок бинарных соединений и открываются перспективы для увеличения эффективности технологического процесса их синтеза.

В настоящей работе представлены характеристики цилиндрического магнетрона, описаны результаты первых экспериментов по напылению пленок диоксида и нитрида титана в нем, приведены некоторые электрофизические и оптические свойства этих соединений.

Методика эксперимента

Принципиальная конструкция цилиндрической магнетронной распылительной системы приведена на рис. 1. Катод магнетрона (1) представляет собой полый цилиндр с внутренним диаметром 230 и высотой 140 мм.

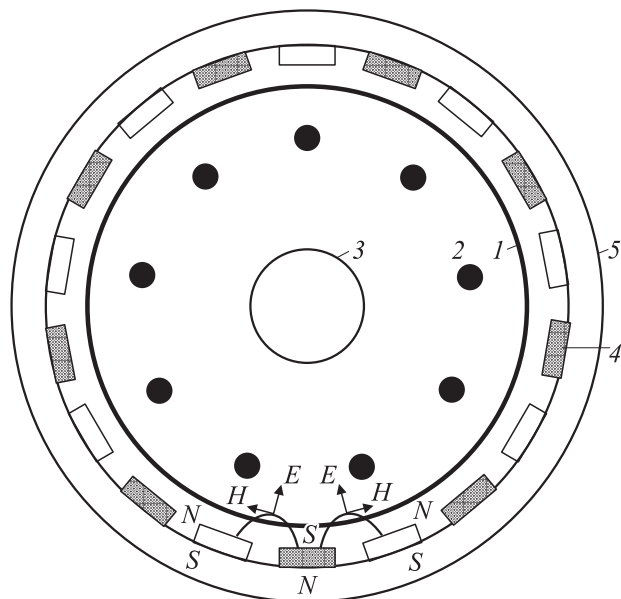


Рис. 1. Принципиальная схема цилиндрического магнетрона.

Внутри полости катода находится анод (2), состоящий из 9 немагнитных стержней диаметром 10 мм, расположенных на расстоянии 45 мм от поверхности катода. Стержни закреплены на металлическом кольце на одном из торцов анода. Внутри анода смонтирован цилиндрический держатель образцов (3) диаметром 30 мм. Специальным приводом держатель вдвигается в область разряда. За катодом находится система постоянных кобальт-самариевых магнитов (4), выполненная в виде двух гребенок. Магниты обращены к катоду попеременно полюсами *S* и *N*. Каждая система гребенок оканчивается на своем торце кольцом, составленным из магнитов одноименной полярности. Магниты закреплены на магнитопроводе (5). Для равномерного распыления катода магнитная система вращается вокруг оси катода с частотой ~ 0.1 Hz.

Магнитная система создает у поверхности катода (рис. 1) магнитное поле напряженностью 300–500 Oe, силовые линии которого направлены вдоль поверхности катода перпендикулярно срединной линии между магнитами. Магнитное поле у поверхности катода образует замкнутую змеевидную дорожку, поворот которой происходит у торцов катода. В разряде напряжение сосредоточено в катодном слое. Ионный компонент тока не подвержен действию магнитного поля. Электронный ток от катода к аноду протекает за счет поперечной диффузии и подвижности электронов.

Разряд магнетрона зажигается от источника питания, стабилизирующего ток разряда, величину которого можно задавать в пределах 4–18 А. Цепь источника питания изолирована от корпуса установки.

В качестве плазмообразующего газа используется Ar при давлении $(2-5) \cdot 10^{-3}$ Торр и химически активные реакционные газы O_2 , N_2 и др. Скорости натекания

газов в камеру магнетрона регулируются игольчатыми вентилями.

Таким образом, режим разряда поддерживается заданием трех независимых величин: током разряда и скоростями натекания плазмообразующего и реагирующего газов. Функциями этих величин, в частности, являются напряжение разряда U_{dis} , давление в вакуумной камере и интенсивности излучения разряда на линиях атомных компонентов бинарного соединения титана ($\lambda = 411.3$ nm), молекулярного азота (380.5) и кислорода (530).

Выделение спектральных линий проводилось с помощью двойного кварцевого монохроматора со спектральной шириной выходной щели 0.2 nm (фокусное расстояние 343 mm) и интерференционными светофильтрами.

К щели монохроматора излучение подводилось кварцевым световодом. Интенсивность монохроматического излучения измерялась фотоэлектронным умножителем с полупрозрачным мультищелочным фотокатодом (ФЭУ-106).

Необходимо отметить, что практическое применение спектрального прибора с монохроматором в условиях массового производства покрытий затруднительно. Поэтому был разработан и применен прибор, в котором выделение спектральных линий титана и химически активных газов осуществлялось интерференционными фильтрами с шириной полосы 10–20 nm. Интенсивность излучения регистрировалась фотоэлектронным умножителем с полупрозрачным сурьмяно-цезиевым фотокатодом (ФЭУ-35).

Излучение плазмы разряда выводилось из вакуумной камеры с помощью зеркала через кварцевое стекло. С целью предохранения выходного окна и поворотного зеркала от запыления внутри камеры излучение проходило в специальном тубусе длиной 400 с внутренним диаметром 15 mm. На торце тубуса, обращенном к разряду, укреплялась ограничивающая диафрагма диаметром 2 mm. Такое устройство предохраняло оптические элементы от запыления более 20 h работы магнетрона.

Откачка вакуумной камеры проводилась турбомолекулярным насосом со скоростью откачки 500 l/s. Предельный вакуум 10^{-6} Торр.

Результаты эксперимента

1. Предварительные измерения спектров плазмы проведены с помощью монохроматора. Было показано, что интенсивность линии азота пропорциональна его парциальному давлению в камере магнетрона. Это означает, что интенсивность излучения является мерой концентрации элемента в плазме и линейно зависит от нее.

Дальнейшие измерения интенсивности спектральных линий проводились с помощью устройств с интерференционными фильтрами, чтобы установить возможность контроля ими режима напыления.

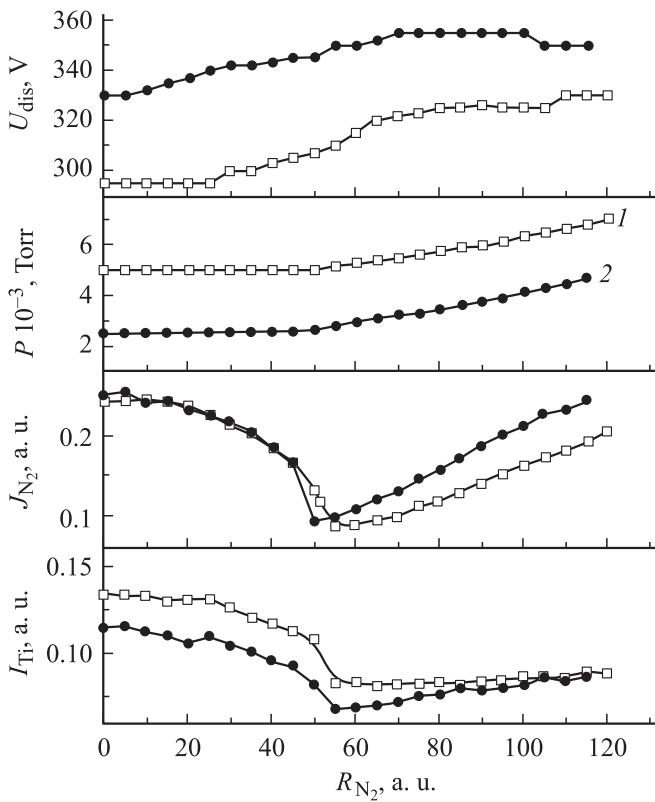


Рис. 2. Зависимости параметров плазмы цилиндрического магнетрона от скорости натекания азота при напылении пленок нитрида титана.

2. На рис. 2 приведены зависимости интенсивностей излучения титана (J_{Ti}) и азота (J_{N_2}), суммарного давления $P(Ar + N_2)$ в камере магнетрона и напряжения разряда (U_{dis}) при напылении слоев нитрида титана от скорости натекания азота (R_{N_2}). Измерения выполнены при двух значениях давления аргона — $5 \cdot 10^{-3}$ (1) и $2.5 \cdot 10^{-3}$ Torr (2) и токе разряда $I_{dis} = 15$ А. На рис. 3 приведены зависимости характеристик цилиндрического магнетрона от величины тока разряда при нескольких скоростях натекания азота. Аналогичные характеристики разряда наблюдались при натекании кислорода, вводимого в камеру магнетрона для получения диоксида титана.

3. Эксперименты показали, что для получения пленок бинарных соединений титана с воспроизводимыми параметрами необходимо поддерживать стабильный режим разряда. В условиях эксперимента режим разряда поддерживался регулировкой только одного независимого параметра — скорости натекания реагирующего газа. Скорость натекания регулировалась так, чтобы поддерживать постоянной интенсивность излучения плазмы разряда на длине волны линии титана. Стехиометрические пленки нитрида титана получались при величине тока разряда 15 А и скорости натекания азота 50 а.е. (рис. 2).

4. Для анализа диоксида титана измерялись спектры пропускания (T) слоев на стекле. На рис. 4 представлены спектры пропускания двух типов стекол (1, 2) и спектры пленок диоксида титана, напыленных на

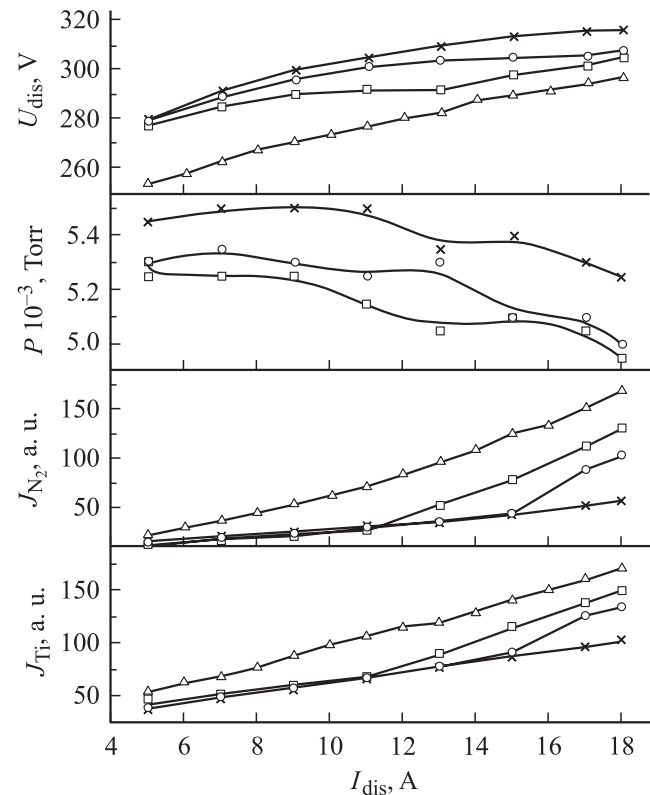


Рис. 3. Зависимости параметров плазмы цилиндрического магнетрона от величины тока разряда при нескольких скоростях натекания азота: \triangle — 0, \square — 40, \circ — 60, \times — 70 а.е.

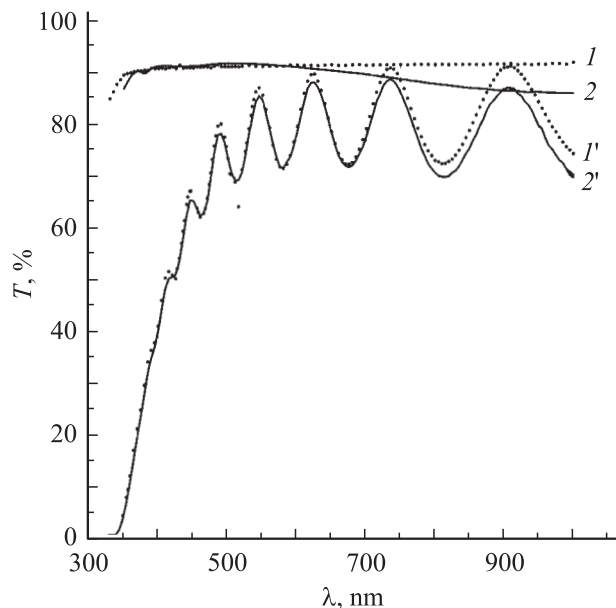


Рис. 4. Спектры пропускания чистых стекол и стекол с пленками диоксида титана.

эти стекла с одинаковым временем напыления (I' , $2'$). Толщина слоев линейно зависит от времени напыления.

Обсуждение результатов

Анализ характеристик разряда

Итогом данной экспериментальной работы является получение полного набора статистических характеристик цилиндрического магнетрона. В характеристиках такого магнетрона отмечаются следующие особенности: все зависимости являются непрерывными функциями независимых переменных (рис. 2). Это отличает зависимости от приведенных в литературе для плоских магнетронов [6–9], на которых наблюдается скачок концентрации реагирующего газа при изменении скорости его натекания. Наличие такого скачка функции является проявлением неустойчивости реактивного напыления, связанной с образованием на катоде и мишени пленки бинарного соединения. Следовательно, у цилиндрического магнетрона отсутствует область неустойчивости, что связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, соотношение площадей мишени и катода в цилиндрическом магнетроне существенно меньше, чем в плоском. Это является следствием геометрии электродов — диаметр цилиндрической мишени, а следовательно и ее поверхность, в шесть раз меньше диаметра катода. Иными словами, телесный угол катода из точки мишени в цилиндрическом магнетроне существенно больше, чем в плоском. Поэтому соотношение площадей для цилиндрического катода меньше 1 [4], тогда как для плоского это соотношение порядка 10 [15].

В соответствии с теорией граница между устойчивым и неустойчивым режимами зависит как от скорости откачки, так и от соотношения площадей. Показано, что уменьшение отношения площадей сдвигает границу в сторону устойчивости. Кроме того, в цилиндрическом магнетроне часть потока атомов, распыляемых с катода, оседает на его противоположных стенках. Поэтому поверхность катода формируется как бомбардировкой ее ионами плазмообразующего газа (аргона), так и распыляемыми атомами, что приводит к изменению свойств поверхности катода. Подтверждением этого является независимость характеристик разряда от движения его по поверхности катода. Если разряд происходит над одними и теми же участками катода, то его поверхность непрерывно очищается потоком ионов аргона. При движении разряда вдоль поверхности путем синхронного вращения анода и магнитной системы вокруг оси катода с частотой 6 оборотов в минуту ионная очистка продолжается в течение 0.4 с, а в течение 0.2 с участок катода лишь запяляется металлом и бинарным соединением с примыкающих участков катода. Оба обстоятельства свидетельствуют об устойчивости режима напыления в цилиндрическом магнетроне.

Отметим также наличие максимума коэффициента прилипания азота при скорости его натекания, соответ-

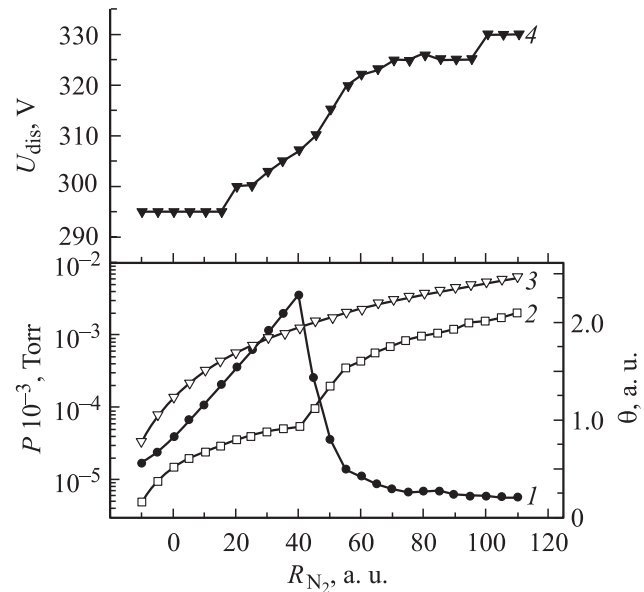


Рис. 5. Зависимости коэффициента прилипания азота (1), парциального давления (2), давления азота при выключенном разряде (3) и напряжения разряда (4) от скорости натекания азота в камере магнетрона.

ствующей получению стехиометрических пленок (рис. 5, кривая 1). Коэффициент прилипания определялся из зависимости давления азота от скорости натекания без разряда и при включенном разряде по следующей формуле:

$$\eta = \frac{P_0(\text{N}_2) - P(\text{N}_2)}{P(\text{N}_2)}, \quad (5)$$

где $P_0(\text{N}_2)$ — давление азота без разряда, а $P(\text{N}_2)$ — при включенном разряде. Максимальная величина коэффициента прилипания соответствует скорости натекания, при которой происходит образование стехиометрического нитрида титана. Такие зависимости наблюдаются при фазовых переходах второго рода. Они связаны с изменением симметрии в твердом теле [8]. Такая зависимость коэффициента прилипания при росте пленки TiN качественно совпадает с измерениями коэффициента прилипания азота [9,10]. В этих работах показано, что на свеженанесенной титановой пленке при коэффициенте заполнения поверхности титана азотом 0.5 образуется слой нитрида титана. Коэффициент прилипания возле этой точки максимален. Условия наших экспериментов близки к условиям экспериментов в этих работах.

В точке после максимума коэффициента прилипания (рис. 5, кривая 1) четко наблюдается излом кривой или скачок производной по скорости натекания. За этой точкой скорость поступления реагирующего газа превышает скорость поглощения его за счет образования бинарного соединения. Однако мишень все еще продолжает поглощать газ, но с меньшей скоростью, чем при образовании нитрида титана. Вследствие этого на поверхности подложки образуется пленка соединения

титана с избыточным азотом. Она приобретает бурый цвет. В теории неустойчивости [5] при избыточной скорости поступления азота также предсказывается значительный рост концентрации реагирующего газа, но без скачка производной.

В магнетроне происходит непрерывная десорбция слоев, в том числе титана, с поверхности титанового катода ионами аргона из разряда. После образования на поверхности катода слоя нитрида титана достаточно большой площади коэффициент прилипания азота резко падает, как и десорбция титана с катода. Это и объясняет зависимости на рис. 5. Уменьшение коэффициента прилипания азота наблюдалось также в работе [10].

Наконец возникает вопрос, чем отличаются характеристики цилиндрического магнетрона от магнетрона с плоским катодом. В плоском магнетроне поток десорбированных атомов разлетается в пределах длины свободного пробега от области разряда как r^{-1} . Все вылетающие атомы осаждаются на поверхности мишени. В цилиндрическом магнетроне часть десорбируемых атомов снова осаждаются на поверхность катода в силу его геометрии. Это приводит к нескольким эффектам.

1. Возрастает объемная плотность атомных частиц в атмосфере разряда у поверхности катода.

2. Поток распыляемых атомов обратно на поверхность катода может создавать поверхностную структуру катода, иную, чем в плоском магнетроне, структура поверхности которого задается потоком ионов аргона и „холодных“ молекул азота.

3. Поверхность катода облучается потоком фотонов из разряда, примерно в 2 раза превосходящим аналогичный поток в плоском магнетроне (следствие замкнутости объема), что увеличивает электронный компонент тока разряда у поверхности катода.

При измерении интенсивности линии азота устройством с фильтром наблюдается ее аномальное изменение от скорости натекания (рис. 2, J_{N_2}). Такая зависимость является следствием того, что в полосу пропускания фильтра (приблизительно 10 нм) попадают линии титана, интенсивность которых превосходит линии азота при его малых концентрациях. С возрастанием концентрации азота скорость распыления титана падает. Начиная с некоторой концентрации азота интенсивность его линий начинает превосходить интенсивность линии титана. Суммарная интенсивность возрастает, что и отражает график J_{N_2} (рис. 2). Хотя представленная зависимость является следствием технического дефекта устройства, мы приводим ее ввиду практической важности такого устройства для регистрации концентрации молекул и атомов, образующих напыляемые слои, в плазме разряда. Так, для получения стехиометрической пленки нитрида титана достаточно поддерживать во время напыления интенсивность J_{N_2} постоянной при скорости натекания азота около 50 а.е. Использование более узкополосных фильтров или монохроматоров приведет к значительному усложнению и удорожанию устройств, хотя зависимости будут более „правильными“.

Вероятно также возрастание фототока с катода цилиндрического магнетрона за счет увеличения потока фотонов на его поверхность. Оценим количество фотоэлектронов, испускаемых разрядом магнетрона. Представив систему катод–объемный заряд плоским конденсатором и величину электрического поля у поверхности катода, необходимую для поддержания стационарного разряда (500–1000 В/см), получим количество ионов не менее $(3–6) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, а поток фотонов $(3–6) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Поток ионов на поверхность катода равен $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ при плотности тока разряда до 0.1 А/см². При значениях квантового выхода фотоэффекта около 0.1 и ионно-электронной эмиссии 0.01–0.1 [11] получим, что потоки электронов с поверхности катода за счет обоих эффектов могут быть соизмеримы. Величина электрического поля оценена по энергии электронов в максимуме циклоиды, достаточной для ионизации атомов плазмообразующего газа.

Слой диоксида титана

Для анализа слоев диоксида титана разной толщины были измерены спектры пропускания пленок, напыленных на два типа стекол. Оптические свойства слоев зависят от типа стекла подложки (рис. 6). Скорость напыления составляет 0.22–0.26 нм/с благодаря конструкции цилиндрического магнетрона. В магнетронах с плоским катодом скорость напыления $\sim 0.1 \text{ nm/s}$.

Из данных по пропусканию определены действительная и мнимая части показателя преломления пленок. Вычисления проведены по методу Валева [6]. На рис. 6 приведены их значения для пленки диоксида титана толщиной 530 нм. Пленки напылены на два типа стекол. Там же дана зависимость показателя преломления от

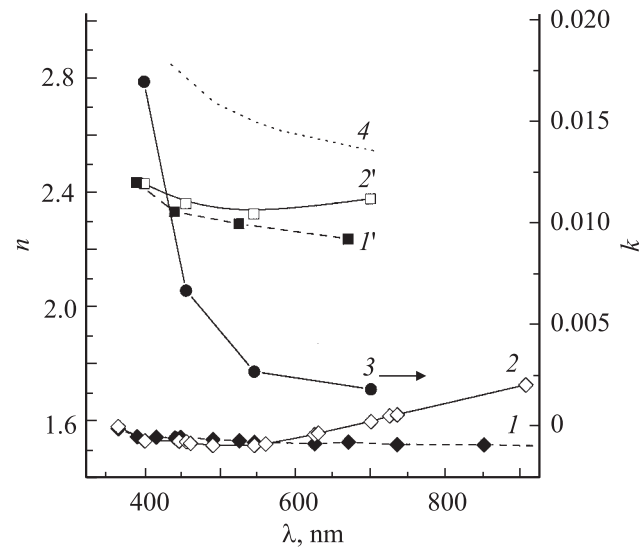


Рис. 6. Показатели преломления чистых стекол (1, 2), пленок диоксида титана (1', 2'), мнимая часть показателей преломления пленок (3); показатель преломления массивного кристалла рутила (4) [9].

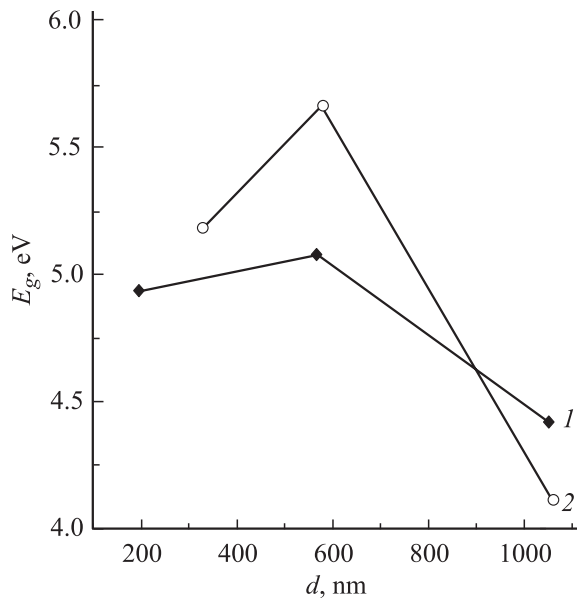


Рис. 7. Зависимость ширины запрещенной зоны диоксида титана от толщины пленок на стеклах 1 и 2.

длины волны для массивного рутила [7]. Из экспериментов следует, что с возрастанием толщины пленок значения показателей преломления уменьшаются. Это свидетельствует об увеличении пористости пленок. Пористость оценивалась по формуле Клаузиуса–Моссотти.

В соответствии с этой формулой показатель преломления и плотность молекул связаны соотношением

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \quad (2)$$

где n — показатель преломления, N — плотность молекул, α — поляризуемость молекулы. Отсюда относительное количество пор в материале равно

$$B = \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \frac{n_{cr}^2 + 2}{n_{cr}^2 - 1}, \quad (3)$$

где $n_{f,cr}$ — показатели преломления пленки и кристалла соответственно.

С целью выяснения типа нанесенных пленок — рутил или анатаз — оценено положение края фундаментального поглощения пленок. Пленки наносились на стекла, не пропускающие волн короче 350 nm. Поэтому определение края поглощения по спектрам пропускания было невозможным. Вследствие этого край поглощения был оценен по формуле Урбаха [10], аппроксимирующей длинноволновую часть коэффициента поглощения. На рис. 7 представлено положение края поглощения E_g от толщины пленок d . Результаты, полученные от двух независимых экспертов, свидетельствуют, что с возрастанием толщины пленок диоксида титана край поглощения смещается в сторону меньших энергий. Вместе с данными по изменению пористости с толщиной это свидетельствует об изменении структуры пленок.

Выводы

В работе изучены характеристики цилиндрического магнетрона. Получены следующие результаты.

1. Экспериментально изучены зависимости падения напряжения на разряде, давления реагирующего газа (N_2), интенсивностей излучения молекул азота и атомов титана в плазме разряда от тока разряда, давления плазмообразующего газа (Ar) и скорости натекания реагирующего газа.

2. Обнаружено, что в цилиндрическом магнетроне нет области неустойчивости реактивного напыления в отличие от магнетрона с плоским катодом.

3. Впервые обнаружено наличие максимума прилипания молекул реагирующего газа в области получения стехиометрических пленок бинарного соединения.

4. В цилиндрическом магнетроне получены пленки нитрида и диоксида титана, изучены их оптические свойства в диапазоне 350–1000 nm, методом Валева определены спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения пленок толщиной 200, 600 и 1000 nm. Показано, что край поглощения пленок ≥ 4 eV близок к краю поглощения диоксида титана.

Авторы признательны И.А. Солошенко, В.В. Шимановской за обсуждение работы и ценные замечания, а также И.Б. Стеценко за помощь в оформлении рукописи.

Работа финансировалась по проекту 118(К) УНТЦ.

Список литературы

- [1] Münz W.D., Heimbach J., Reineck S.R. // Thin Solid Films. 1981. Vol. 86. P. 175–181.
- [2] Wicaksana D., Kobayashi A., Kinbara A. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1992. Vol. 10. N. 4. P. 1479–1482.
- [3] Tang H., Prasad K., Sanjinès R. et al. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. N 4. P. 2042–2047.
- [4] Panachenko O.A., Goncharov A.A., Demchishin A.V. et al. // Problems of Atomic Science and Technology. Plasma Physics. 2005. Vol. 11. N 2. P. 170–172.
- [5] Владимиров В.В., Горшков В.Н., Мотрич В.А. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 5. С. 91–102.
- [6] Валева А.С. // Опт. и спектр. 1963. Т. 15. Вып. 4. С. 500–511.
- [7] Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И. и др. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 335 с.
- [8] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
- [9] Harra D.J. // J. Vac. Sci. Technol. 1976. Vol. 13. N 1. P. 471–474.
- [10] Gupta A.K., Leck J.H. // Vacuum. 1975. Vol. 25. N 8. P. 362–372.
- [11] Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 730 с.