

04; 07; 12

Исследование плазмодинамических и оптических характеристик цилиндрического газового разряда магнетронного типа в условиях синтеза пленок нитрида титана

© И.В. Блонский,¹ А.А. Гончаров,¹ А.В. Демчишин,² А.Н. Евсюков,¹ Е.Г. Костин,³ В.А. Сальников,¹
А.Г. Терещенко,¹ Л.Н. Ткаченко¹

¹ Институт физики НАН Украины,
03028 Киев, Украина

² Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,
03680 Киев, Украина

³ Институт ядерных исследований НАН Украины,
03680 Киев, Украина
e-mail: evsyukov@iop.kiev.ua; gonchar@iop.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 4 марта 2008 г. В окончательной редакции 11 ноября 2008 г.)

Приведены результаты комплексного экспериментального исследования плазмодинамических и оптических характеристик цилиндрического газового разряда магнетронного типа в условиях непрерывного компьютерного контроля всего спектра, излучаемого в видимом оптическом диапазоне плазмой разряда. Найдены оптимальные условия для синтеза бинарных соединений TiN, которые обеспечиваются поддержанием величины интенсивности выбранных спектральных линий реагирующих компонент и плазмообразующего газа. Проведена характеристика синтезированных пленок.

PACS: 52.25.Tx, 52.25.Xz, 52.70.Kz

Введение

Вторая половина XX в. сделала тонкие пленки и покрытия, синтезируемые с помощью экологически чистых ресурсо- и энергосберегающих физико-химических технологий, неотъемлемой частью современного цивилизованного мира. Трудно сейчас представить сколько-нибудь значительную сферу человеческой деятельности, где в той или иной степени не присутствовали бы пленки или покрытия. Их применение охватывает космос и быт, медицину и микроэлектронику, промышленность и сельское хозяйство.

Начало XXI в. характеризуется стремлением резко раздвинуть границы применения тонких пленок и покрытий. Чрезвычайно привлекательной перспективой становится овладение наномасштабными технологиями синтеза наноразмерных пленок и покрытий с уникальными, и даже экзотическими, для современного мира свойствами. Грандиозная проблема прорыва в наномир ставит задачу создания принципиально новых технологий и адаптации уже апробированных к потребностям управляемого синтеза наноразмерных материалов различного назначения.

Распылительные системы магнетронного типа являются одними из самых распространенных для получения высококачественных пленок и покрытий. Такие плоские линейные системы широко применяются в промышленности, например, для нанесения селективных оптических покрытий на большие стеклянные поверхности.

В последние годы вновь обострился интерес к цилиндрическим системам магнетронного типа как обращенным, так и прямого действия [1–3]. Обращенные

системы могут иметь коэффициент использования материала мишени почти 100% и обеспечивают направленность парового потока на поверхность обрабатываемой подложки без ее вращения. Заметим также [4], что в цилиндрической системе вероятность неустойчивого режима распыления существенно уменьшается, поскольку площадь подложки меньше площади мишени.

В работе [4] представлены первые результаты экспериментальных исследований оригинальной цилиндрической распылительной системы обращенного типа в условиях напыления бинарных соединений нитрида и диоксида титана и их некоторые оптические характеристики.

Настоящая работа является дальнейшим развитием этих исследований с использованием современной оптической методики контроля параметров плазмы в реальном масштабе времени.

Экспериментальная установка и методы измерений

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В вакуумной камере (1) смонтирована магнетронная распылительная система (2). Катод (4) магнетрона представляет собой полый цилиндр из титана с внутренним диаметром 230 и эффективной высотой 140 мм. Он закреплен жестко в вакуумной камере и изолирован от камеры. За катодом находится система постоянных магнитов (3), выполненная в виде двух вставленных друг в друга кольцевых гребенок. Магниты этих гребенок обращены к катоду полюсами S и N. Магнитная система

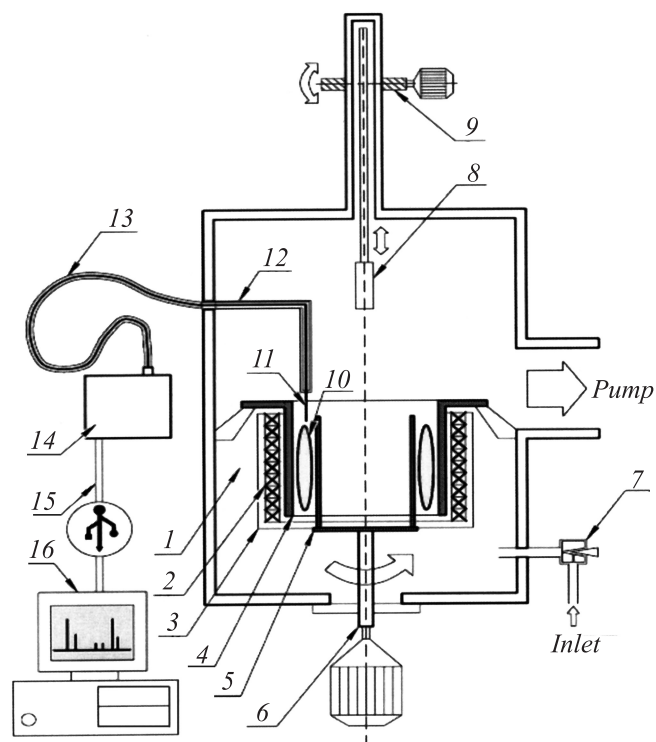


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 — вакуумная камера, 2 — магнетрон, 3 — магнитная система, 4 — цилиндрический катод, 5 — анодная система, 6 — система вращения, 7 — игольчатый натекатель, 8 — напыляемый образец, 9 — система подачи образца, 10 — область интенсивного магнетронного свечения, 11 — оптический путь исследуемого свечения плазмы, 12 — тубус, 13 — оптоволокно, 14 — спектрометр Plasma Spec, 15 — USB-кабель, 16 — компьютер.

создает у поверхности катода магнитное поле напряженностью 0.03–0.05 Т, резко спадающее по направлению к анодам (рис. 2).

Магнитное поле у поверхности катода образует замкнутую дорожку в виде меандра. Внутри катода на-

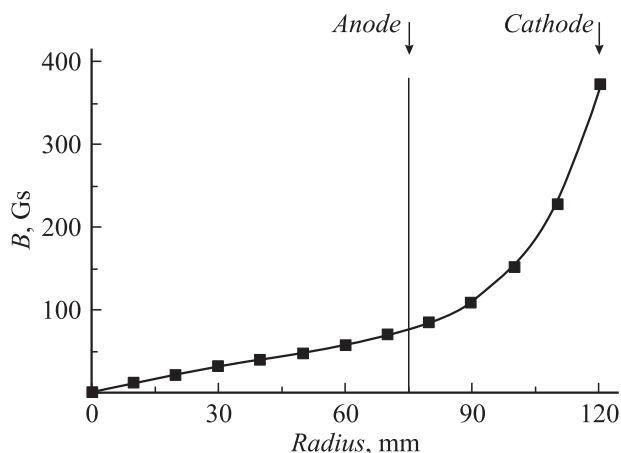


Рис. 2. Зависимость индукции магнитного поля (B) от радиуса в средней плоскости магнетрона.

ходится анодная система (5), состоящая из девяти немагнитных стержней диаметром 10 мм, расположенных на расстоянии 45 мм от поверхности катода. Для увеличения однородности распыления атомов титана с внутренней поверхности катода ионами плазмообразующего буферного газа устройство (6) вращает магнитную систему и аноды вокруг оси с частотой ~ 0.1 Hz.

Отметим сразу, такая модифицированная магнетронная распылительная система с прижатым к катоду магнитным полем является свернутым, цилиндрическим аналогом плоского магнетрона с кольцевой дорожкой. Современные подходы к описанию физики газового разряда в таких магнитоизолированных системах намечены в обзоре [1]. Принципиальным является предположение о наличии трех квазиавтономных областей: очень узкой области прикатодного падения потенциала, плазменной зоны с захваченными магнитным полем электронами, где происходит основная генерация заряженных частиц и достаточно широкой прианодной области, где электроны практически свободно ускоряются в направлении анода.

Разряд магнетрона зажигается от источника питания со стабилизацией тока разряда, величину которого можно задавать в пределах $I_d = 3\text{--}18$ А. Специфическая магнитная конфигурация приводит к тому, что в такой системе эффективно может существовать только сильнооточный разряд с зоной генераций заряженных частиц, прижатой к аноду. Присущая плазодинамическим системам с магнитной изоляцией электронов высоковольтная форма разряда с анодным слоем здесь не реализуется из-за пренебрежимо малого магнитного поля вблизи поверхности анода.

В качестве плазмообразующего газа используется аргон (Ar) при давлении 2–8 мТорр, реактивным газом является азот (N_2). Значения скорости натекания газов в камеру магнетрона регулируются игольчатыми вентилями (7). Внутри катода расположен цилиндрический держатель образцов (8), который приводом (9) может вдвигаться и выдвигаться из области разряда. Некоторые другие детали этой цилиндрической магнетронной распылительной системы приведены в работе [4].

Излучение плазмы выводилось из вакуумной камеры с помощью тубуса (12) длиной 400 мм с входным отверстием диаметром 2 мм на торце, обращенном к разряду. Такое устройство предохраняло зеркало и выходное окно от запыления в течение 20 часов работы магнетрона. Если в первых экспериментах [4] было использовано для измерения спектральных линий, излучаемых магнетронной плазмой, оптическое устройство с интерференционными фильтрами и регистрацией излучения с помощью ФЭУ, то в описываемых экспериментах был применен компактный современный спектрометр (14), позволяющий наблюдать спектр плазмы магнетронного разряда в реальном масштабе времени. Спектрометр Plasma Spec представляет собой оптический прибор, собранный по классической схеме Черни–Тернера. Он позволяет регистрировать спектры в диапазоне 350–820 нм с оптическим разрешением 1.5 нм и временем записи спектра 5 мс–10 с.

Программное обеспечение позволяет контролировать величину интенсивности выбранных линий во времени с интегрированием площади линии или без него, что важно для наблюдения динамики протекания процессов плазменного напыления. В наших экспериментах излучение плазмы вводилось через оптоволоконный кабель (13). При помощи дифракционной решетки излучение раскладывалось в спектр, который регистрировался ПЗС-линейкой. Управление и связь спектрометра с компьютером (16) осуществлялось через USB-интерфейс (15). Исследование динамики распылительного процесса позволило определить оптимальные условия для напыления пленок нитрида титана (TiN). Полученные образцы TiN были исследованы на микротвердость, проведен их рентгено-фазовый анализ, сделаны снимки на электронном микроскопе.

Результаты измерений и их обсуждение

Плазодинамические характеристики

Можно утверждать, что рассматриваемая цилиндрическая распылительная система магнетронного типа является аналогом плазодинамических систем с магнитной изоляцией электронов, основное предназначение которых заключается в генерации интенсивных потоков ионов для различного применения. В частности, в рассматриваемом случае ионы плазмообразующего газа (аргона) используются для эффективного распыления катода-мишени.

Вольт-амперные характеристики такого разряда (рис. 3) имеют растущий характер. Это есть следствие неполной ионизации рабочего газа, поскольку подводимая к системе мощность идет на увеличение ионизации. Заметим, что в родственных плазодинамических системах в режиме полной ионизации ток практически не увеличивается с ростом напряжения [5]. Отметим также рост интенсивности спектральных линий титана и аргона и отсутствие насыщения с ростом разрядного

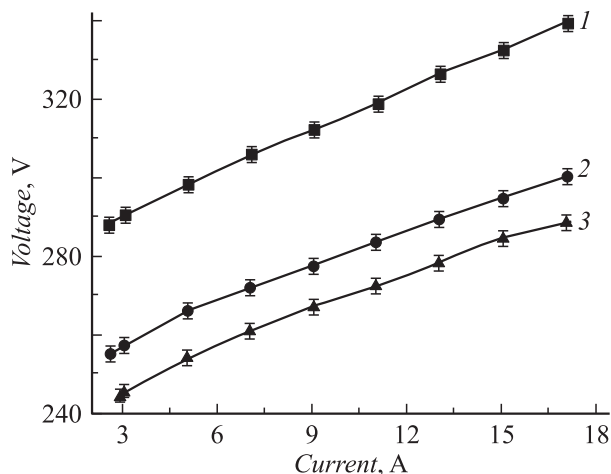


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики разряда при различных давлениях аргона: 1 — 2.5, 2 — 5, 3 — 8 м · Торр.

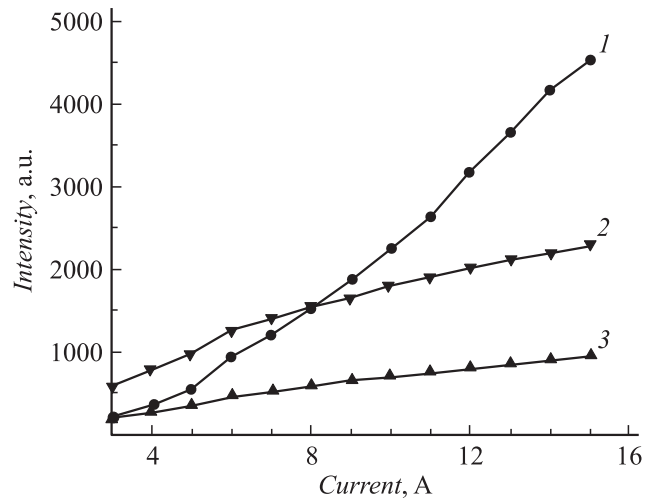


Рис. 4. Зависимость интенсивности линий титана (1 — 468.19 nm) и аргона (2 — 420.07, 3 — 696.54 nm) от разрядного тока.

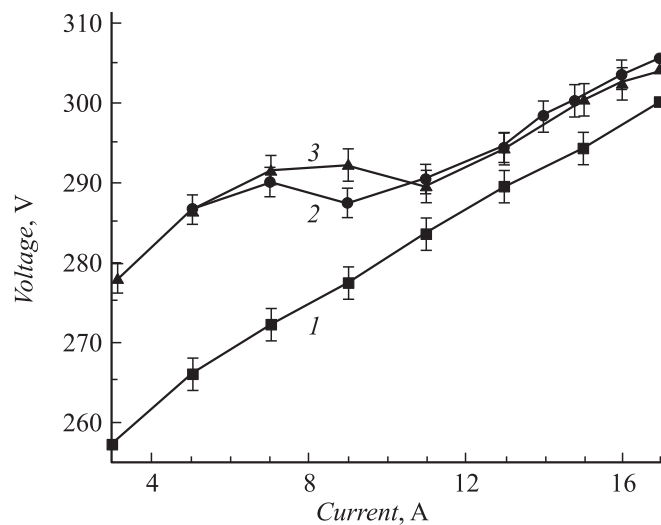


Рис. 5. Изменения вольт-амперной характеристики разряда при наличии реактивного газа (азота): 1 — $P(\text{Ar}) = 5 \text{ m} \cdot \text{Torr}$, $P(\text{N}_2) = 0 \text{ Torr}$, 2 — $P(\text{Ar}) = 5 \text{ m} \cdot \text{Torr}$, $P(\text{N}_2) = 0.27 \text{ m} \cdot \text{Torr}$ (с падением тока), 3 — $P(\text{Ar}) = 5 \text{ m} \cdot \text{Torr}$, $P(\text{N}_2) = 0.27 \text{ m} \cdot \text{Torr}$ (с ростом тока).

тока (рис. 4) как свидетельство поглощения плазмой подводимой мощности.

Ситуация изменяется качественно при вводе в разряд химически активного газа (в нашем случае азота). На рис. 5 показана эволюция вольт-амперной характеристики разряда для введения в разрядную камеру азота. Видно, что сопротивление разряда резко возрастает, на характеристике появляются особенности. Это свидетельствует о том, что энергия плазменных электронов в этих условиях начинает расходоваться на дополнительные упругое и неупругое взаимодействие с молекулами азота, что приводит к заметному увеличению при тех же условиях напряжения на разряде. Кроме того,

могут сказываться процессы образования бинарных соединений TiN и „отравления“ катода молекулами азота. „Отравление“ катода при синтезе бинарных соединений приводит к резкому повышению концентрации реагирующего газа [6–8], что в силу вышеназванных причин приводит к резкому повышению напряжения разряда (рис. 5) при уменьшении тока разряда.

Интересно оценить роль распыляемых атомов титана на процессы плазмообразования в разряде. Если предположить, что атомы титана рождаются на поверхности цилиндрического катода с эффективной площадью S_c за счет катодного распыления с коэффициентом s (в нашем случае — s порядка 0.5) ионами рабочего газа с плотностью J_i и уходят из объема цилиндра V за время пролета τ до ближайшего гетера в системе, можно оценить среднюю концентрацию распыленных атомов n_{Ti} и их влияние на процессы плазмообразования в объеме

$$\frac{1}{e} s J_i S_c = \frac{n_{Ti}}{\tau} V.$$

Учитывая, что на катоде токоперенос осуществляется в основном ионами, можно положить $J_i S_c = I_d$. При низких значениях давления время жизни атома титана можно определить из предположения о свободном движении атома к образцу. Зная расстояние до образца R и энергию выбитого атома титана (в нашем случае порядка 5 eV), можно оценить время жизни

$$\tau = \frac{R}{\bar{v}_{Ti}}, \quad \bar{v}_{Ti} = \sqrt{\frac{2eT_{Ti}}{M_{Ti}}},$$

где \bar{v}_{Ti} — средняя скорость выбитых атомов титана; T_{Ti} , M_{Ti} — средняя энергия и масса атома титана соответственно.

Таким образом, концентрация распыленных атомов катода в нашем случае может достигать значения

$$n_{Ti} = \frac{s I_d R}{e V} \sqrt{\frac{M_{Ti}}{2eT_{Ti}}} \cong 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}.$$

Концентрация плазмообразующего газа (Ar) при низких значениях давления ($2 \text{ m} \cdot \text{Torr}$) составляет $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, а концентрация реагирующего газа, как правило, на порядок меньше. Как можно видеть, концентрация распыленных атомов титана самая маленькая. Следует отметить, что даже при большом давлении ($8 \text{ m} \cdot \text{Torr}$), когда в силу вступают процессы диффузии, концентрация паров атомов титана остается незначительной. Можно предположить, что и в процессах плазмообразования атомы титана играют не определяющую роль.

Оптические характеристики

В результате измерений получены спектры излучения магнетронной плазмы в различных режимах работы (рис. 6–9). Ток разряда в этих условиях составлял 15 А, давление плазмообразующего газа $5 \text{ m} \cdot \text{Torr}$, время экспозиции 300 мс с восьмикратным усреднением. Время

экспозиции выбиралось таким, чтобы наблюдаемые линии имели достаточную величину интенсивности. Количество спектров для усреднения подбиралось так, чтобы колебания интенсивности спектральных линий были наименьшими.

Было важно подобрать время снятия оптического сигнала таким, чтобы исключить влияние вращения системы. Общее время регистрации спектра было порядка 2.5 с.

Несмотря на обилие линий азота в разряде с чистым азотом (рис. 9) в условиях напыления нитрида титана (рис. 7) было выявлено лишь пять линий молекулярного азота из второй положительной системы [9]. Идентификация линий излучения плазмы магнетронного разряда, согласно [9,10], показала, что в спектре отсутствует излучение ионов. Из множества линий для наблюдения процессов, происходящих в плазме, были выбраны отдельно стоящие линии молекулярного азота (357.69 nm), титана (468.19 nm) и аргона (420.07 и 696.54 nm). Соответствующие метки поставлены на рис. 6–8.

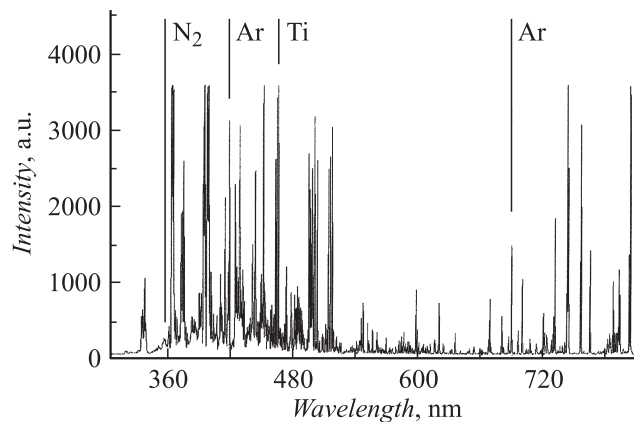


Рис. 6. Спектр излучения плазмы магнетронного разряда в режиме напыления титана. (N_2 — 357.69, Ar — 420.07, Ti — 468.19, Ar — 696.54 nm).

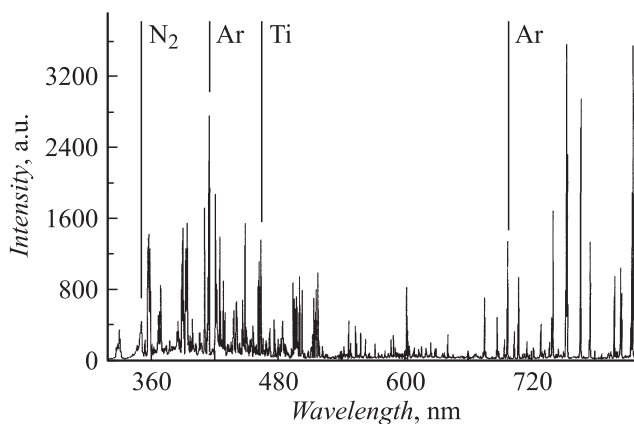


Рис. 7. Спектр магнетронного разряда в режиме напыления TiN. (N_2 — 357.69, Ar — 420.07, Ti — 468.19, Ar — 696.54 nm).

Спектр наблюдавшихся линий можно разделить на пять групп. Первые три группы соответствуют излучению атомов аргона, титана и молекулярного азота. Остальные две группы получаются комбинацией линий азота и титана, аргона и титана. Характер изменения интенсивностей первых трех групп с напуском азота в камеру показан на рис. 10.

Характер зависимости напряжения разряда от напуска азота подтверждает высказанное ранее предположение о расходовании энергии плазменными электронами на дополнительные упругие и неупругие взаимодействия. Следует отметить, что характер изменения интенсивности линий соответствует характеру изменения парциального давления паров титана и азота в камере, описанных в работах [6–8].

В настоящей работе найден узкий диапазон оптимальных условий, обеспечивающих синтез бинарного соединения TiN. Этот диапазон соответствует спаду величины интенсивности всех линий титана при напуске в разрядную камеру азота. Качественно такой ход зависимостей не противоречит имеющимся теоретическим

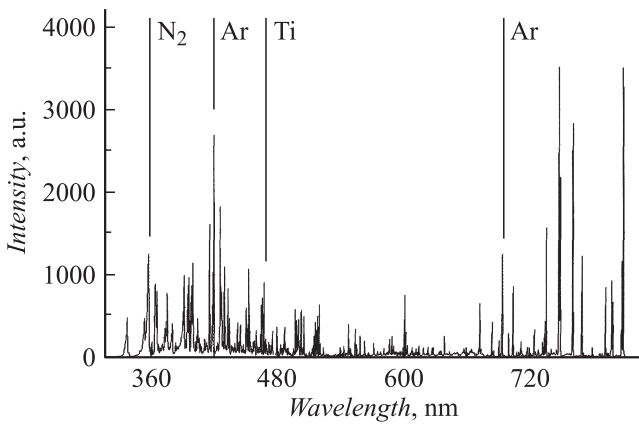


Рис. 8. Спектр магнетронного разряда в режиме напыления Ti_xN_y , $x < y$ — избыток азота (N_2 — 357.69, Ar — 420.07, Ti — 468.19, Ar — 696.54 nm).

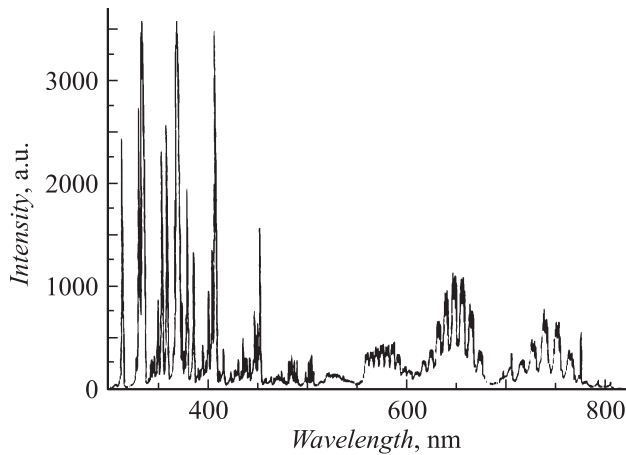


Рис. 9. Спектр магнетронного разряда в азоте.

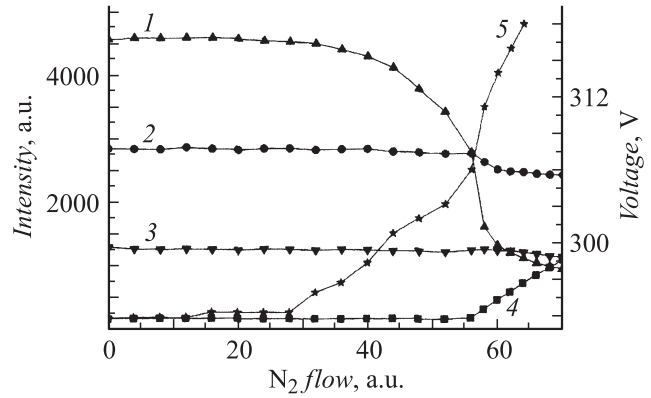


Рис. 10. Динамика изменения интенсивности спектральных линий и напряжения с увеличением потока азота в камеру: 1 — Ti (468.19); 2 — Ar (420.07); 3 — Ar (696.54); 4 — N_2 (357.69 nm); 5 — напряжение разряда.

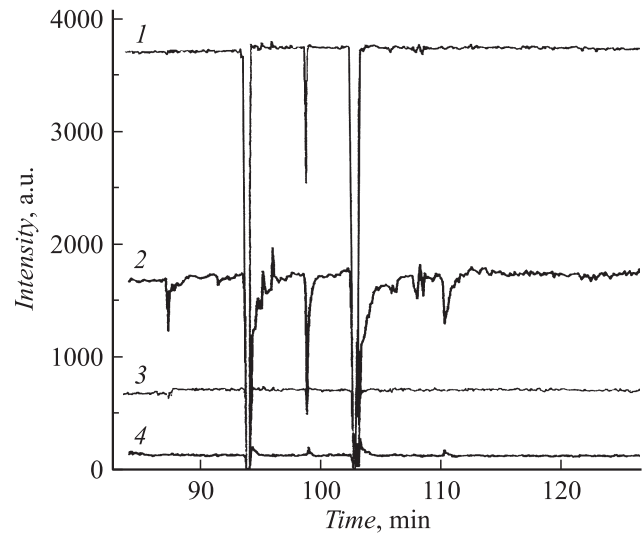


Рис. 11. График изменения интенсивности спектральных линий в процессе напыления нитрида титана (TiN) при наличии микродуг: 1 — Ar (420.07); 2 — Ti (468.19); 3 — Ar (696.54); 4 — N_2 (357.69 nm).

моделям синтеза бинарных соединений переходных металлов [6–8].

Дополнительным фактором, свидетельствующим о полезности оптического мониторинга плазмы магнетронного разряда при осаждении функциональных покрытий, является процесс синтеза соединения TiN в условиях возникновения микродуг в рабочей камере (рис. 11). Как можно видеть, даже незначительные дуги резко выводят систему из оптимальных условий получения TiN. Для восстановления режима оптимального напыления системе нужно существенное время. Таким образом, в этих условиях синтезируется не однородная по толщине пленка, а слоистая.

Полученные образцы пленок нитрида титана исследовались на микротвердость на приборе „Микрон ГАММА“, позволяющем определять микротвердость и

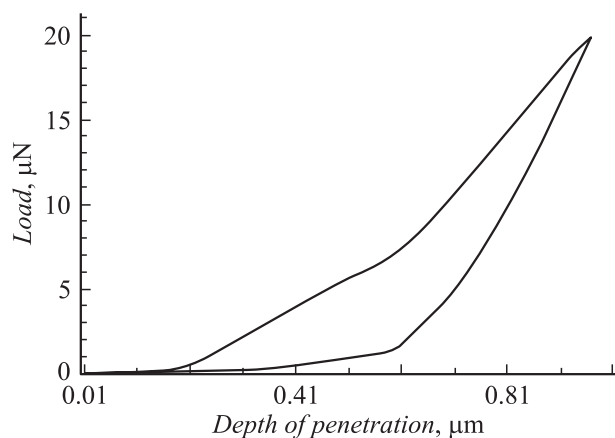


Рис. 12. График, связывающий величину нагрузки с глубиной погружения индентора.

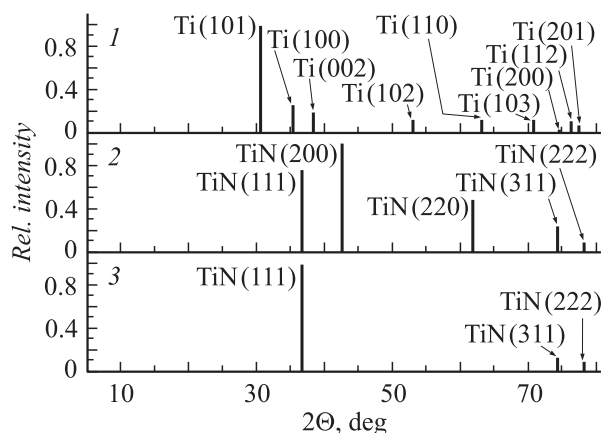


Рис. 13. Идентификация линий рентнограммы образца нитрида титана (TiN): 1 — пики поликристаллического титана (Ti) (табличные значения); 2 — пики поликристаллического нитрида титана (TiN) (табличные значения); 3 — пики напыленного образца нитрида титана (TiN).

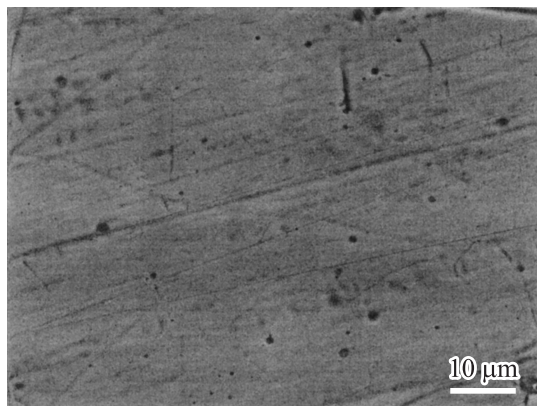


Рис. 14. Изображение напыленной пленки нитрида титана (TiN), полученное с помощью электронного микроскопа.

модуль упругости по кривой нагружения (рис. 12). Микротвердость составила 17.1 GPa, а модуль Юнга — 186.9 GPa, что соответствует механическим характеристикам стехиометрического соединения TiN.

Результаты рентгено-фазового анализа представлены на рис. 13. Как видно, пленка нитрида титана текстурована, и оси текстур в направлении $\langle 111 \rangle$ и $\langle 311 \rangle$ перпендикулярны поверхности подложки.

Из снимка топографии поверхности на растровом электронном микроскопе (рис. 14) можно сделать вывод, что получаемая пленка достаточно хорошо повторяет рисунок поверхности подложки и ее микроструктура не проявляется при использовании увеличения.

Заключение

В работе приведены результаты экспериментальных исследований синтеза бинарных соединений титана в условиях оптического мониторинга параметров плазмы цилиндрического газового разряда магнетронного типа в реальном масштабе времени. Эти данные свидетельствуют о перспективности использования таких систем для синтеза бинарных соединений металлов с заданными функциональными свойствами.

Работа выполнена при поддержке проекта НАН Украины 93/07Н.

Список литературы

- [1] Кауштанов П.В., Смирнов Б.М., Хуплер Р. // УФН. 2007. Т. 175. № 5. С. 473–510.
- [2] Golubovskii Yu.B., Porokhova I.A., Sushkov V.P., Holik M., Kudrna P., Tichy M. Effect of ionization models on the EDF in cylindrical magnetron discharges of direct and inverted designs. XXVIIth ICPIG. Eindhoven, Netherlands, 2005. Top. 3.
- [3] Glocker D.A., Romach M.M., Lindberg V.W. // Surface and Coatings Technology. 2001. Vol. 146–147. P. 457–462.
- [4] Гончаров А.А., Демчишин А.В., Демчишин А.А., Костин Е.Г., Миченко В.А., Стеценко Б.В., Терновой Е.Г., Щуренко А.И. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 8. С. 114–119.
- [5] Морозов А.И. Введение в плазмодинамику. М.: Физматлит, 2006. 576 с.
- [6] Larsson T., Blom H.-O., Neder C., and Berg S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. Vol. 6. N 3. P. 1832–1836.
- [7] Berg S., Blom H.-O., Larsson T., and Neder C. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. Vol. 5. N2. P. 202–207.
- [8] Владимиров В.В., Горшков В.Н., Мотрич В.А., Панченко О.А., Стеценко Б.В., Скрипник Е.Ф. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 5. С. 91–102.
- [9] Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. London: Halsted Press Book, 1976. 407 p.
- [10] Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. 784 с.