

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ СИЛЬНОТОЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

На правах рукописи

Соловьев Андрей Александрович

УСТРОЙСТВА СО СКРЕЩЕННЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ И МАГНИТНЫМ
ПОЛЯМИ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА
ПОДЛОЖКИ БОЛЬШОЙ ПЛОЩАДИ.

05.27.02 - Вакуумная и плазменная электроника

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск-2007

Работа выполнена в Институте сильноточной электроники СО РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Н.С. Сочугов

Официальные оппоненты: доктор технических наук Н.Н. Коваль
(Институт сильноточной электроники
СО РАН, г. Томск)

доктор физико-математических наук,
профессор В.П. Кривобоков
(НИИ ядерной физики при Томском
Политехническом Университете, г. Томск)

Ведущая организация: Институт Электрофизики РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится: “_____” _____ 2007г. в _____ час. на заседании
диссертационного совета Д.003.41.01. в Институте сильноточной электроники
СО РАН по адресу: 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института сильноточной
электроники СО РАН

Автореферат разослан “_____” _____ 2007г.

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные ученым секретарем и
скрепленные гербовой печатью, прошу присылать по адресу: 634055, г. Томск,
пр. Академический, 2/3, ИСЭ СО РАН.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук
профессор



Д.И. Проскуровский

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Проблема нанесения тонкопленочных покрытий, в которой переплетаются научные аспекты, относящиеся к физике, химии, механике является едва ли не самой обширной среди современных актуальных направлений технологии и материаловедения. Хорошим примером важности применения тонкопленочных покрытий являются полупроводниковая и оптическая промышленности. Высокие темпы развития этих наукоемких отраслей промышленности требуют непрерывного повышения качества, и эксплуатационных свойств покрытий. Реализация этих требований напрямую зависит от достижений в конструировании оборудования и совершенствования технологий получения тонких пленок.

В настоящее время наиболее перспективными методами нанесения покрытий являются вакуумные ионно-плазменные методы. Это обусловлено их экологической безопасностью, высокой чистотой технологических процессов и качеством продукции. Также известно, что в ионизированном или возбужденном состоянии атомы и молекулы легче взаимодействуют друг с другом, делая процесс нанесения покрытий более эффективным.

Проблемой существующих методов нанесения покрытий является либо высокая стоимость оборудования и небольшие скорости осаждения покрытий как в случае ВЧ или СВЧ разрядов, плохая однородность наносимых покрытий, как при использовании дугового распыления либо небольшие площади обрабатываемых поверхностей как при лазерной абляции, либо низкая адгезия, как при термическом испарении. Пожалуй, только магнетронное распыление в какой-то степени лишено этих недостатков, поскольку использующийся в нем дрейфовый ток электронов в скрещенных электрическом и магнитном полях дает возможность получать протяженные потоки достаточно плотной плазмы с контролируемыми в широком диапазоне характеристиками. Магнетронные распылительные системы были изобретены еще в 70-х годах прошлого столетия, однако их конструкции совершенствуются до сих пор. Имеется ряд проблем, касающихся коэффициента использования мишени, однородности наносимых покрытий, плотности плазмы и т.д., которые остаются не решенными полностью.

Помимо магнетронов существуют другие устройства, в которых используется дрейф электронов в скрещенных $E \times B$ полях. Это ионные источники с анодным слоем. В технологии нанесения тонких пленок они нашли применение для очистки поверхности подложек, травления, ионного ассистирования. Известны данные, что эти устройства могут также использоваться непосредственно для нанесения покрытий. Однако в настоящее время данная область не является всесторонне изученной, о чем говорит

небольшое количество публикаций по данной теме. Поэтому необходимо более подробно исследовать возможности ионных источников с анодным слоем применительно для осаждения покрытий.

Примером тонких пленок, для нанесения которых могут использоваться вышеуказанные устройства, являются твердые аморфные углеродные покрытия и ультратонкие пленки серебра. Этот выбор не случаен, поскольку данные пленки обладают уникальными свойствами и вызывают непрекращающийся интерес к ним со стороны исследователей.

Аморфные углеродные пленки обладают высокой твердостью и износостойкостью, низким коэффициентом трения, диэлектрическими свойствами, химической инертностью, оптической прозрачностью, биологической совместимостью и гладкостью поверхности. Тем не менее, для более эффективного использования этих пленок в промышленности необходимо снижать стоимость их производства за счет повышения производительности оборудования, используемого для их нанесения и более совершенных технологий их производства. Для нанесения твердых аморфных углеродных покрытий предлагается использовать комбинирование импульсного и несбалансированного магнетронного распыления, достоинства которых при использовании по отдельности хорошо известны. Для получения углеводородных покрытий с умеренной твердостью (~ 10 ГПа) предлагается использовать осаждение их из плазмы углеводородного газа, генерируемой с помощью ионного источника с анодным слоем.

Ультратонкие пленки серебра обычно входят в состав многослойных пленочных структур. В качестве примера их практического применения можно привести низкоэмиссионные покрытия на архитектурных стеклах. В этом и других приложениях необходимы пленки с заданными структурными, электрическими, оптическими и иными характеристиками, достижение которых требует глубокого понимания процессов их нуклеации и роста. Поэтому существует необходимость углубления понимания связей между параметрами ионно-плазменного воздействия и свойствами пленок, что является необходимым шагом на пути создания покрытий с новыми функциональными свойствами.

Широкое использование твердых углеродных и углеводородных покрытий в промышленности обуславливает необходимость разработки высокотехнологичной установки для их нанесения. Такая установка должна отвечать современным требованиям по производительности, что может быть достигнуто за счет использования усовершенствованных конструкций устройств с замкнутым дрейфом электронов и технологий, разработанных на базе этих приборов.

Цель работы:

Повышение эффективности технологических устройств со скрещенными электрическим и магнитным полями для промышленного нанесения перспективных тонкопленочных покрытий на подложки большой площади и исследование технологий с их использованием.

Для достижения этой цели в работе поставлены следующие задачи:

1) Исследовать протяженную магнетронную распылительную систему с цилиндрическим вращающимся катодом с точки зрения однородности нанесения покрытий, коэффициента использования материала катода, параметров создаваемой плазмы и стабильности работы в режимах с реактивными газами. На основе анализа полученных данных предложить конструктивные изменения, позволяющие улучшить работу магнетрона по указанным показателям.

2) Сравнить характеристики твердых аморфных углеродных пленок, наносимых методом импульсного сбалансированного и несбалансированного магнетронного распыления с использованием усовершенствованной конструкции цилиндрического магнетрона с вращающимся катодом.

3) Разработать конструкцию ионного источника с анодным слоем и исследовать процесс нанесения с его помощью аморфных углеводородных пленок на подложки большой площади. Найти оптимальные для получения покрытий режимы работы ионного источника.

4) Исследовать влияние модификации поверхности подложки и параметров ионно-плазменных потоков на механизм роста и свойства ультратонких пленок серебра, наносимых магнетронным распылением.

5) На основе разработанных конструкций устройств со скрещенными электрическим и магнитным полями, а также исследованных технологий нанесения твердых углеродных и углеводородных покрытий создать вакуумную технологическую установку для нанесения пленок на подложки большой площади.

Научная новизна работы:

Основные результаты работы относятся к категории полученных впервые:

1. Впервые предложен способ модификации магнитной системы магнетронного распылительного устройства, позволяющий за счет увеличения на 10-15 % магнитного поля на концевых участках длиной 10-12 см магнитной системы и включения дополнительного магнита в ее поворотную часть для увеличения радиуса кривизны линий магнитного поля над поворотной частью эрозионной канавки расширить область нанесения покрытий с однородностью $\pm 1\%$ и устранить ускоренную эрозию на концах катода.

2. Впервые разработана магнетронная распылительная система, в которой несбалансированная конфигурация магнитного поля реализуется за счет использования замкнутого контура дополнительных постоянных магнитов, расположенных в пространстве между магнетроном и подложкой. Это устройство позволяет в 3-6 раз увеличить отношение потока ионов к потоку осаждаемых атомов и плотность плазмы в области подложки по сравнению с обычным сбалансированным магнетроном.

3. Исследован процесс нанесения аморфных а-С:Н пленок с помощью протяженного ионного источника с анодным слоем на диэлектрические и легкоплавкие подложки. Определены оптимальные режимы работы ионного источника с точки зрения формирования покрытий. Полученные пленки при низких коэффициентах трения (0.05), скорости износа ($0.001 \text{ мкм}^3 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Н}^{-1}$) и шероховатости поверхности ($\sim 0.13 \text{ нм}$) имели твердость 11 ГПа и хорошую адгезию к подложке. По трибологическим свойствам такие пленки не уступают покрытиям, полученным другими PACVD методами, однако преимуществом исследованного метода является возможность наносить их на подложки большой площади.

4. Исследован процесс нанесения а-С пленок методом импульсного магнетронного распыления графита, отличающегося тем, что использовалась несбалансированная конструкция магнетрона. Пленки с наилучшими характеристиками и твердостью 26 ГПа были получены при использовании низковольтного высокочастотного напряжения смещения подложки. Показано, что чередование углеродных нанослоев с разной твердостью, получаемых посредством изменения амплитуды импульсов напряжения смещения подложки, позволяет вырастить толстые пленки толщиной $> 1 \text{ мкм}$. Исследованный метод дает возможность получать пленки с твердостью, уступающей только твердости покрытий наносимых методом вакуумного дугового распыления, но в отличие от последнего позволяет обрабатывать подложки большой площади.

5. Впервые показано, что импульсное магнетронное распыление позволяет вдвое уменьшить толщину образования сплошной пленки серебра, увеличить плотность ее структуры и значительно уменьшить шероховатость поверхности, по сравнению с пленками серебра, получаемыми на постоянном токе.

6. Впервые показано, что предварительная ионная имплантация поверхности подложки ионами титана с дозой порядка 10^{14} ион/см² дает возможность существенно снизить деградацию ультратонких пленок серебра, находящихся длительное время на открытом воздухе.

Практическая значимость работы:

1. Предложены и реализованы способы повышения эффективности нанесения покрытий на подложки большой площади протяженными

цилиндрическими магнетронами с вращающимся катодом. Простота реализации данных способов позволяет использовать их и в магнетронах с плоскими прямоугольными катодами, которые также широко используются в промышленности.

2. Создано оборудование и в лабораторном масштабе реализована малоисследованная технология нанесения аморфных углеводородных покрытий с помощью ионного пучка, создаваемого ионным источником с анодным слоем. Конструкция ионного источника позволяет масштабировать данную технологию на подложки большой площади.

3. Создано оборудование и в лабораторном масштабе впервые реализована технология нанесения аморфных углеродных покрытий методом импульсного несбалансированного магнетронного распыления, совмещенного с подачей импульсного потенциала смещения на обрабатываемую подложку. Конструкция несбалансированного магнетрона позволяет масштабировать данную технологию на подложки большой площади.

4. Показано, что использование импульсного магнетронного распыления и предварительной имплантации поверхности подложки ионами титана позволяет повысить качество ультратонких пленок серебра. Это может быть использовано для улучшения характеристик многослойных низкоэмиссионных покрытий с серебряным функциональным слоем.

5. На базе проведенных исследований создана вакуумная технологическая установка для нанесения твердых углеродных и углеводородных покрытий на подложки большой площади в полупромышленном масштабе. Установка оснащена усовершенствованными конструкциями магнетронных распылительных систем и ионных источников с анодным слоем, современными источниками питания с дугогашением и автоматизированной системой откачки.

Положения, выносимые на защиту:

1. Расширение области нанесения покрытий с однородностью $\pm 1 \%$ и устранение ускоренной эрозии на поворотных частях зоны распыления в магнетронных распылительных устройствах с цилиндрическим вращающимся катодом достигается с помощью магнитной системы с увеличенным на ее концевых участках магнитным полем и имеющей на поворотной части дополнительный магнит для увеличения радиуса кривизны силовых линий магнитного поля над поворотной частью зоны распыления.

2. Использование замкнутого контура из постоянных магнитов, расположенных в пространстве между магнетронным распылительным устройством и подложкой, и имеющих полярность, обратную полярности внешних магнитов магнитной системы магнетрона, позволяет реализовать несбалансированную конфигурацию магнитного поля и тем самым увеличить

отношение потока ионов к потоку атомов и концентрацию плазмы в области подложки в 3-6 раз по сравнению с магнетроном без дополнительных магнитов.

3. Импульсное несбалансированное магнетронное распыление графита совместно с подачей на подложку низковольтных импульсов высокочастотного напряжения смещения позволяет формировать твердые (26 ГПа) аморфные углеродные пленки толщиной более 1 мкм на проводящих подложках большой площади (до нескольких м²). Адгезия пленок может улучшаться чередованием слоев разной твердости толщиной 30-40 нм, формируемых посредством изменения амплитуды импульсов напряжения смещения подложки.

4. Предварительная модификация поверхности подложки посредством высокоэнергетичной ионной имплантации ионами титана с дозой порядка 10¹⁴ ион/см² и использование магнетронного распыления на импульсном токе для нанесения ультратонких пленок серебра позволяют повысить на порядок величины плотность центров нуклеации, вдвое снизить толщину образования сплошной пленки, на порядок уменьшить шероховатость ее поверхности, а также увеличить долговременную стойкость пленок к воздействию влаги.

5. На основе проведенных исследований разработана не имеющая аналогов вакуумная напылительная установка, позволяющая наносить углеродные и углеводородные покрытия с твердостью до 26 ГПа на подложки большой площади (до 1 м²).

Апробация результатов работы:

Материалы работы доложены и обсуждены на следующих конференциях:

1. 11-й международный конгресс по физике плазмы, Сидней, Австралия, 2002 г.
2. 6-я международная конференция по модификации материалов пучками заряженных частиц, Томск, 2002 г.
3. XXX Звенигородская конференция по физике плазмы и УТС, Звенигород, 2003 г.
4. 7-й Корейско-Российский симпозиум по науке и технологии, Ульсан, Корея, 2003 г.
5. 7-я международная конференция по модификации материалов пучками заряженных частиц, Томск, 2004 г.
6. 8-я международная конференция по модификации материалов пучками заряженных частиц, Томск, 2006 г.

Структура и краткое содержание работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. В работе 212 страниц, включая 107 рисунков, 23 таблицы, 2 приложения и список литературы (202 наименования).

Основное содержание работы:

Во введении кратко обоснована актуальность работы, сформулирована цель, основные решаемые задачи и научно-практическая значимость полученных результатов. Перечислены положения, выносимые на защиту. Дано краткое содержание работы.

В первой главе приведен обзор литературы по темам, связанным с проблемами, решаемыми в данной работе. Проанализированы основные существующие на сегодняшний день методы вакуумно-плазменного нанесения покрытий, преимущества и недостатки этих способов с точки зрения производительности. На основе этого анализа сделан вывод о перспективности использования таких методов нанесения покрытий как магнетронное распыление и осаждение их из плазмы органических газов, генерируемой с помощью автономного ионного источника.

Далее рассмотрены конструкции наиболее перспективных технологических устройств, применяемых в указанных методах. Сделаны выводы, что наиболее привлекательными для нанесения покрытий на подложки большой площади являются такие устройства со скрещенными электрическим и магнитным полями, как цилиндрические магнетронные распылительные системы с вращающимся катодом и ионные источники с анодным слоем.

Затем приведен обзор литературных источников, посвященных свойствам твердых аморфных углеродных покрытий и ультратонких пленок серебра, наносимых различными методами и с использованием вышеуказанных устройств, в частности. Сделаны выводы о перспективности использования ионного источника с анодным слоем для нанесения твердых углеводородных покрытий, импульсного несбалансированного магнетронного распыления для нанесения твердых углеродных покрытий, а также о необходимости исследования механизма роста и свойств ультратонких пленок серебра, наносимых магнетронным распылением.

В завершении рассмотрены основные типы вакуумных технологических установок для ионно-плазменного нанесения покрытий в промышленных масштабах. Довольно большой объем литературного обзора вызван необходимостью освещения проблем в нескольких неразрывно связанных областях, касающихся нанесения покрытий.

В качестве итога Главы 1 выделяются основные направления исследований и конкретизируются поставленные задачи.

Во второй главе описаны экспериментальное оборудование и методики экспериментов. Представлена конструкция созданной лабораторной установки для нанесения покрытий и разработанных источников плазмы, характеристики и электрические схемы источников питания, генераторов напряжения смещения, подаваемого на подложку.

Экспериментальная установка для вакуумного ионно-плазменного нанесения покрытий включает в себя:

- протяженный цилиндрический магнетрон с вращающимся катодом и длиной рабочей зоны 500 мм;
- источник ионов с анодным слоем и длиной рабочей зоны 300 мм;
- источник питания магнетрона на постоянном токе мощностью 5 кВт;
- импульсный источник питания магнетрона мощностью 25 кВт;
- источник питания ионного источника с выходным напряжением до 1100 В;

- генератор низковольтных импульсов напряжения смещения (амплитуда до 1 кВ, длительность 10-150 мкс, частота повторения до 20 кГц);
- генератор высоковольтных импульсов напряжения смещения (амплитуда до 15 кВ, длительность 40-60 мкс, частота повторения до 1 кГц).

В Главе 2 также кратко описано использовавшееся стандартное измерительное и аналитическое оборудование. Описаны методики и определены погрешности измерений параметров разрядов и плазмы, а также свойств покрытий.

В третьей главе представлены результаты экспериментов, задачей которых было повышение эффективности работы цилиндрической магнетронной распылительной системы с вращающимся катодом с точки зрения расширения зоны однородного нанесения покрытий, устранения ускоренной эрозии концевых частей катода, увеличения плотности плазмы в области подложки и повышения стабильности работы магнетрона в атмосфере реактивных газов. Решение этих задач было достигнуто главным образом за счет модификации магнитной системы магнетрона, поскольку именно ее характеристики в значительной мере определяют параметры работы этого устройства.

Магнитная система располагалась внутри трубчатого катода (Al, Ti) длиной 600 мм с внутренним диаметром 70 мм и толщиной стенки 5-10 мм. Распыление катода осуществлялось при давлении аргона 0.15 Па и мощности разряда 2.5 кВт. В качестве начальной версии использовалась магнитная система традиционной конструкции, т.е. состоящая из центрального ряда постоянных магнитов и двух боковых рядов обратной полярности, замкнутых на концах концевыми магнитами.

Экспериментально показано, что в случае магнитной системы длиной 52 см, обеспечивающей однородное ($\pm 5\%$) по длине катода магнитное поле (начальная конструкция), область нанесения покрытия с однородностью $\pm 1\%$ составляет только 21.5 см (Рис. 1, кривая 1). Для расширения области однородного нанесения покрытий без увеличения размеров магнетрона выдвинуто предложение увеличить скорость распыления концевых частей катода для компенсации меньшей скорости напыления на краях подложки. Во

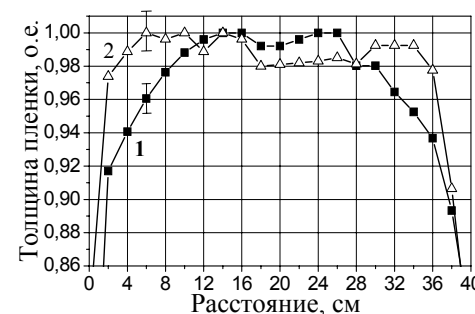


Рис. 1. Распределение толщины пленки по длине подложки. 1- начальная магнитная система; 2- модифицированная магнитная система.

системы достигнуто увеличение на 8.5 см длины области нанесения покрытия с однородностью $\pm 1\%$.

Однородность эрозии цилиндрического катода по его длине в данной работе исследована путем измерения поперечных сечений эрозионной канавки, получаемой на неподвижном во время распыления катоде. Распределение этих сечений по длине катода показало, что при использовании начальной конструкции магнитной системы на концах катода имеются области, на которых скорость эрозии превышает среднюю на 20% (Рис. 2, кривая 1). Обнаружено, что эти области с ускоренной эрозией находятся непосредственно над поворотными частями магнитной системы, а максимум ускоренной эрозии располагается не в центре зазора между магнитами, а в 1 мм от края центрального магнита, что обусловлено геометрическим расположением и размерами магнитов, формирующих поворотную часть магнитной системы.

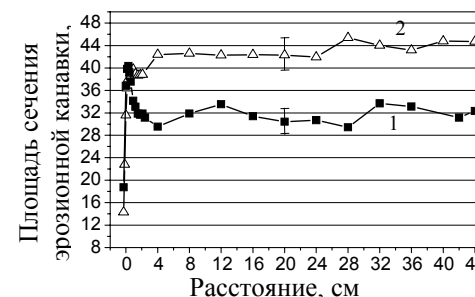


Рис. 2. Распределение площади сечения эрозионной канавки по длине катода. (1- начальная магнитная система; 2- модифицированная магнитная система.

Посредством моделирования магнитного поля с использованием компьютерной программы ELCUT была найдена оптимальная форма магнитного поля, которой соответствует определенная конфигурация магнитов. Это позволило сместить максимум магнитного поля в избежание значительного увеличения скорости эрозии на ограниченной части катода, предложено использовать сравнительно небольшое увеличение магнитного поля (на 5-15%), но на протяженных по длине участках магнитной системы, реализуемое посредством более сильных магнитов. Экспериментально получено, что наибольший эффект наблюдается при длине области с увеличенным магнитным полем равной 10-ти см. В результате предложенного изменения конструкции магнитной

центр зазора между магнитами и увеличить радиус кривизны линий магнитного поля вблизи поверхности катода (Рис. 3), что уменьшило плотность мощности, над поворотной частью магнитной системы. В результате произошло снижение до 5 % разницы между средней скоростью эрозии катода и скоростью эрозии на его концах.

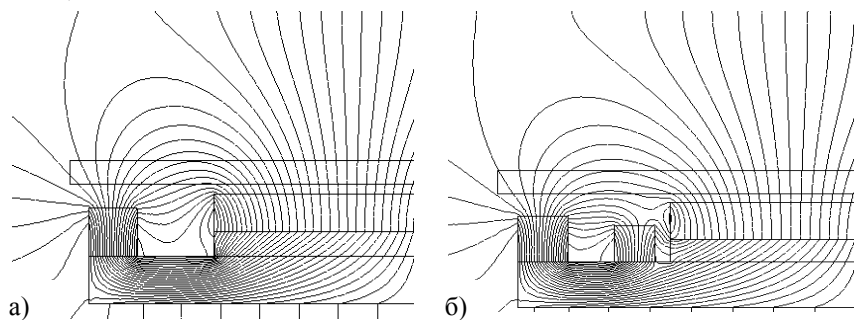


Рис. 3. Картина магнитного поля над а) начальной ($\Delta X=16$ мм) и б) модифицированной поворотными частями магнитной системы.

Совместное использование предложенной конструкции поворотной части магнитной системы с увеличением на ее концах магнитного поля, как было предложено выше, позволило полностью устранить ускоренную эрозию на концах катода, а также увеличить область нанесения покрытий с однородностью $\pm 1\%$ на 11.5 см (Рис. 1, кривая 2; Рис. 2, кривая 2).

Для решения проблемы увеличения плотности плазмы в области подложки предложено сформировать несбалансированную конфигурацию магнитного поля за счет замкнутого контура дополнительных постоянных магнитов, расположенных снаружи распыляемого катода в пространстве между магнетроном и подложкой.

Проведено сравнение параметров плазмы, генерируемой магнетронами с традиционной сбалансированной и несбалансированной, по предложенной схеме, магнитными системами. В сбалансированном магнетроне плотность ионного тока на подложку непрерывно уменьшается при удалении от магнетрона и на большом расстоянии (15 см) от него составляет 0.165 mA/cm^2 . Отношение потока ионов к потоку осаждаемых на подложку атомов на таком расстоянии от магнетрона не превышает значений 0.1-0.15 (Рис. 4, кривая 1). В несбалансированном магнетроне с дополнительными магнитами во всех исследуемых точках эти параметры выше в 3-6 раз, и на оси системы на расстоянии 15 см от магнетрона равняются 1 mA/cm^2 и 0.8 (Рис. 4, кривая 3), соответственно. Также продемонстрировано, что создание несбалансированной конфигурации магнитного поля только за счет магнитов, расположенных внутри катода (Рис. 4, кривая 2), дает меньший эффект по сравнению с предложенным

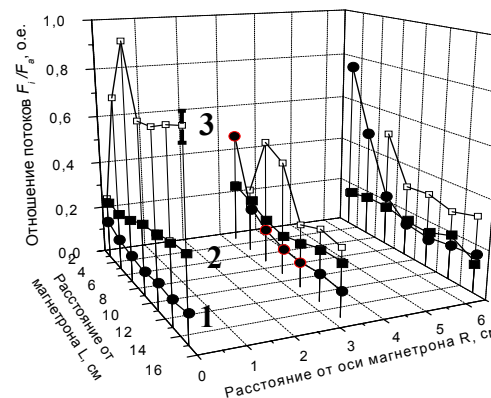


Рис. 4. Пространственные зависимости отношения потока ионов к потоку осаждаемых атомов F_i/F_a для разных конструкций магнетрона.

- 1- сбалансированный магнетрон,
- 2- несбалансированный магнетрон с внутренней разбалансировкой,
- 3- несбалансированный

способом. Если в сбалансированном магнетроне максимальная плотность плазмы наблюдается вблизи магнитной ловушки у поверхности катода ($2.57 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$), то в несбалансированной конструкции магнетрона с дополнительными магнитами она доходит до значения $1.3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ на расстоянии 5 см от катода. Потенциал плазмы в обоих исследуемых магнетронах составляет единицы вольт и слабо меняется от расстояния до магнетрона. Температура электронов в сбалансированном магнетроне лежит в пределах 1-2 эВ. В несбалансированном магнетроне T_e имеет большие значения на оси системы и находится в диапазоне от 1.6 до 2.6 эВ.

Для увеличения времени стабильной работы магнетрона при реактивном осаждении непроводящих пленок предложено использовать аноды, на которых затруднено накопление диэлектрического материала. Это могут быть аноды, выполненные из материала, к которому наносимые пленки заведомо имеют очень плохую адгезию и будут отслаиваться от него в результате внутренних напряжений, освобождая чистую поверхность анода. Проведено сравнение эффективности двух конструкций анодов. В первом случае анод представлял собой стальной стержень, а во втором этот стержень покрывался углеграфитовой тканью. Эффективность анода оценивалась временем до полного отравления катода при осаждении оксида алюминия. Показано, что при использовании металлического анода время до полного отравления катода составляет 150 мин. В случае анода из графитовой ткани это время увеличено почти вдвое и составило 290 минут. отваливаться

В четвертой главе представлены результаты по усовершенствованию технологий нанесения твердых аморфных углеродных пленок и ультратонких пленок серебра на подложки большой площади с помощью устройств со скрещенными электрическим и магнитным полями. Глава 4 делится на три части, в которых описываются и обсуждаются эксперименты по нанесению с помощью ионного источника с анодным слоем аморфных углеводородных

пленок в атмосфере метана, показываются преимущества использования несбалансированного импульсного магнетронного распыления графита для осаждения аморфных углеродных пленок, а также исследуются свойства ультратонких пленок серебра при различных режимах их нанесения методом магнетронного распыления.

1. Исследованы два режима работы ионного источника с анодным слоем, зависящие от давления рабочего газа. Первый режим – высоковольтный (с коллимированным ионным пучком) характеризуется высоким разрядным напряжением (до 1100 В) и низкими разрядными токами (10-30 мА). Концентрация плазмы в этом режиме не велика и равняется примерно 10^9 см^{-3} . Средняя энергия ионов в пучке составляет примерно половину разрядного напряжения (~ 450 эВ). Высоковольтный режим наблюдается при давлении менее 0.08 Па (в случае аргона или метана) и в большей степени подходит для предварительной очистки подложек или их травления. Второй режим работы ионного источника – низковольтный (с рассеянным ионным пучком) отличается от первого более низким разрядным напряжением (300-400 В) и большими разрядными токами (100-500 мА). Этот режим характеризуется наличием относительно плотной плазмы в камере (~ 10^{10} см^{-3}) и средней энергией ионов примерно 100 эВ. Он наблюдается при давлении ≥ 0.08 Па и, как показали эксперименты, наиболее подходит для нанесения а-С:Н покрытий.

Нанесение покрытий осуществлялось на подложки из стекла и углепластика в условиях, представленных в Таблице 1.

Таблица.1. Параметры процессов предварительной очистки подложек и нанесения покрытий.

Процесс	№ образца	P (Па)	U_0 (В)	U_d (В)	I_d (мА)	v (нм/ч)
Предварительная очистка	IS1-IS3	0.03	1200	1100	30	-
Нанесение покрытия	IS1	0.1	1200	800	800	1008
	IS2	0.08	1200	900	500	432
	IS3	0.08	900	700	350	252

где P - давление, U_0 - напряжение холостого хода источника питания, U_d - разрядное напряжение, I_d - разрядный ток, v - скорость нанесения пленки.

Основные характеристики полученных пленок представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Основные характеристики полученных а-С:Н пленок.

№ образца	R_{rms} (нм)	H (ГПа)	E_r (ГПа)	w ($\text{мкм}^3 \text{ м}^{-1} \text{ Н}^{-1}$)	μ
IS1	0.35	8.84 ± 0.08	75.7 ± 0.5	0.010	0.07
IS2	0.13	11.19 ± 0.23	87.6 ± 1.3	0.001	0.05
IS3	0.16	10.19 ± 0.11	82.5 ± 1.6	0.002	0.08

где R_{rms} – среднеквадратичная шероховатость, H – нанотвердость, E_r – модуль упругости, w – скорость износа, μ – коэффициент трения.

Исходя из того, что алмазоподобные пленки, выращенные при оптимальной ионной бомбардировке, являются менее шероховатыми, чем полимероподобные или графитоподобные пленки, нанесенные при недостаточном или избыточном ионном воздействии, соответственно, сделан вывод, что режим, при котором наносилось покрытие на образец IS2, является оптимальным с точки зрения ионного воздействия, а пленка имеет структуру, наиболее близкую к алмазоподобной. Это подтверждено тем, что пленка, полученная на образце IS2, обладает наилучшими трибологическими свойствами, а именно наибольшей твердостью (11 ГПа) и наименьшими скоростью износа ($0.001 \text{ мкм}^3 \text{ м}^{-1} \text{ Н}^{-1}$) и коэффициентом трения (0.05).

2. Проведено сравнение свойств а-С покрытий, полученных на кремниевых подложках методом импульсного сбалансированного и несбалансированного магнетронного распыления графитового катода. В обоих случаях параметры разряда (давление аргона 0.2 Па, ток разряда 10-60 А, напряжение 660 В, длительность импульса 400 мкс, частота 1 кГц) были одинаковыми. Зондовыми измерениями параметров плазмы показано, что максимум концентрации ионов в области подложки достигается примерно через 200 мкс после подачи напряжения на магнетрон. Поэтому импульс разряда должен быть достаточно длинным (~ 400 мкс), для того чтобы достигалась максимальная плотность плазмы вблизи подложки, а значит и наиболее эффективное ионное воздействие на растущую пленку. При сбалансированном магнетронном распылении наилучшие результаты получены при подаче на подложку импульсного высоковольтного напряжения смещения амплитудой - 3.4 кВ, длительностью 40 мкс и частотой 1 кГц, синхронизованного с импульсами магнетронного разряда. Полученные пленки отличаются высокой адгезией, имеют твердость 13 ГПа и содержат 21-23 % sp^3 -связанного углерода. Этого достаточно для их применения в качестве износостойких в условиях средних и низких нагрузок.

При несбалансированном магнетронном распылении вдвое более твердые (26 ГПа) покрытия получены при использовании низковольтного напряжения смещения подложки амплитудой -400 В, длительностью 10 мкс и частотой 20 кГц, не синхронизованного с импульсами магнетронного разряда. Кривая наноиндентации такой пленки представлена на рис. 5. При этом толстые покрытия (1-2 мкм) с удовлетворительной адгезией получены путем напыления чередующихся твердых и мягких углеродных нанослоев толщиной 30-40 нм.

3. Исследование свойств ультратонких пленок серебра проведено после их нанесения в различных технологических режимах, во время которых поддерживались одинаковыми мощность разряда (0.45 кВт) и давление рабочего

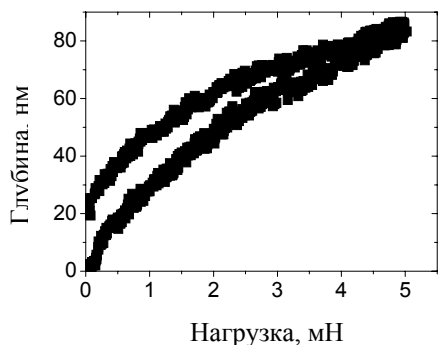


Рис. 5. Кривая наноиндентации а-С пленки, полученной методом импульсного несбалансированного магнетронного распыления.

газа (0.09 Па). В качестве подложек использовались стеклянные пластины толщиной 1 мм и шероховатостью поверхности приблизительно 0.5 нм.

Атомно-силовая микроскопия показала, что пленки серебра толщиной 4-8 нм, наносимые с помощью сбалансированного и несбалансированного магнетронного распыления на постоянном токе, а также с использованием предварительной ионно-плазменной очистки поверхности подложки ионным источником имеют одинаковую структуру и морфологию поверхности.

Также установлено, что они имеют практически одинаковую твердость, удельное сопротивление и кристаллическую структуру, в которой преобладают зерна с ориентацией (200). Однако, как показал рентгеноструктурный анализ, пленки толщиной 1.6 мкм, полученные несбалансированным магнетронным распылением, имеют существенно меньший размер зерна (67 ± 5 нм), что подтверждает тот факт, что текстура пленки сильно зависит от потока ионов на подложку. Показано, что пленки серебра толщиной 4 нм, полученные на постоянном токе, являются не сплошными и островковыми по структуре. Профиль таких пленок, полученный методом атомно-силовой микроскопии, представлен на Рис. 6,а. Среднеквадратичная шероховатость пленок равняется 4.1 нм, а составляющие ее островки имеют диаметр от 20 до 40 нм. Пленки, полученные данным методом, становятся сплошными при толщине 8 нм и характеризуются низкой среднеквадратичной шероховатостью (0.99 нм), удельным сопротивлением равным 2.4×10^{-5} Ом×см и коэффициентом отражения в ИК-диапазоне длин волн, лежащим в диапазоне 0.81-0.85.

С целью повышения сплошности и плотности ультратонких пленок серебра предложено наносить их магнетронным распылением на импульсном токе с частотой 100 Гц при максимальной сважности импульсов. Данным методом получены и затем исследованы пленки серебра толщиной 4-8 нм. АСМ-изображения этих пленок показали, что все полученные пленки являются сплошными. Покрытие, толщиной 4 нм, профиль которого изображен на Рис. 6,б, имеет среднеквадратичную шероховатость 0.52 нм, что на порядок меньше чем у пленки, полученной на постоянном токе. Пленки толщиной 8 нм имеют более плотную структуру, больший коэффициент отражения в ИК-диапазоне

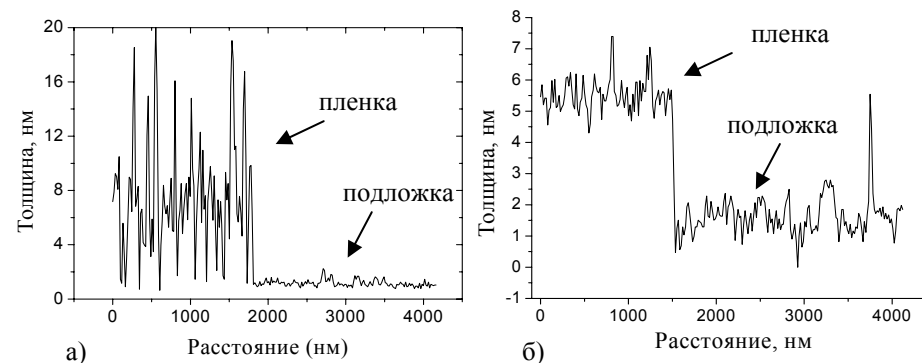


Рис. 6. Профили пленок серебра толщиной 4 нм нанесенных магнетронным распылением на постоянном (а) и импульсном (б) токе.

длин волн (0.89), несколько меньшее удельное сопротивление (1.9×10^{-5} Ом×см) чем у пленок, полученных на постоянном токе. Большие изменения произошли в структуре этих пленок, в которой начали преобладать зерна с ориентацией (111).

Проведено исследование деградация пленок серебра толщиной до 10 нм, находящихся длительное время на открытом воздухе. Обнаружено, что со временем на поверхности пленки образуются пятна желто-коричневого цвета, размер которых увеличивается со временем. Данные пятна состоят из кольцеобразных структур с различной шероховатостью и толщиной, которые уменьшаются по мере удаления от центра пятна. В области пятен происходит собиране серебра в агломераты, высотой до 50-60 нм, что значительно превышает изначальную толщину пленки.

Для снижения деградации пленок под воздействием влаги, находящейся в окружающем воздухе, предложено модифицировать поверхность подложки перед нанесением на нее покрытия посредством высокоэнергетичной ионной бомбардировки. Для этого поверхность подложки была проимплантирована ионами титана с энергией 40 кэВ и дозой имплантации $5 \cdot 10^{14}$ ион/см². На рис. 7 представлены изображения поверхности пленок, нанесенных на не обработанную (а) и предварительно имплантированную ионами титана подложку (б), полученные сразу после нанесения. Осажденная на не обработанную подложку пленка имеет размер зерна 100-200 нм и шероховатость около 3 нм, а в случае предварительной ионной имплантации эти параметры значительно меньше, 50 нм и ~ 1 нм, соответственно. Таким образом, предварительная модификация подложки позволяет значительно увеличить количество центров роста наносимой пленки.

Повторными исследованиями этих пленок через год после нанесения показано, что в случае предварительно обработанной подложки наблюдается

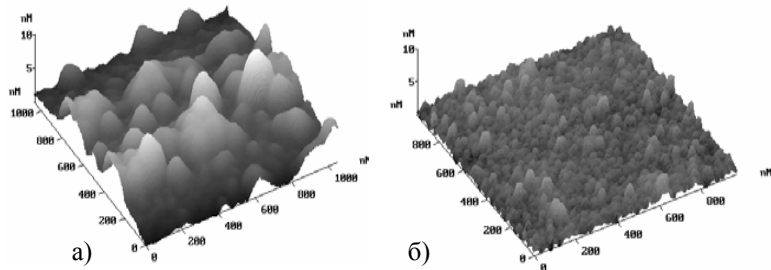


Рис. 7. АСМ-изображения пленок серебра, нанесенных на не обработанную (а) и предварительно имплантированную ионами титана подложку (б), сделанные сразу после нанесения.

уменьшение на порядок количество дефектов, возникающих в пленке серебра под воздействием влаги, видимое как невооруженным глазом, так и с помощью атомно-силовой микроскопии. Это вызвано, по-видимому, снижением миграции серебра по имплантированной подложке.

В пятой главе описана разработанная вакуумная напылительная установка периодического действия для реализации в полупромышленном масштабе технологий нанесения твердых аморфных а-С и а-С:Н покрытий, описанных в Главе 4, на подложки большой площади.

В состав установки, изображенной на рис. 8, входит вакуумная камера объемом $1 \times 1 \times 1 \text{ м}^3$, имеющая водоохлаждаемые стенки из нержавеющей стали. Процесс вакуумирования камеры полностью автоматизирован и осуществляется с помощью вакуумной системы на базе диффузионного насоса АДМ-400 с



Рис. 8. Внешний вид вакуумной установки для ионно-плазменного нанесения а-С и а-С:Н покрытий.

пределным остаточным давлением $\sim 10^{-3}$ Па. Внутри камеры по углам расположены два цилиндрических магнетрона с вращающимися катодами и два ионных источника с анодным слоем длиной около 1 м. На верхней стенке камеры установлен вращающийся манипулятор для крепления и вращения обрабатываемых деталей. Имеется два источника питания с функцией дугогашения, каждый из которых способен работать как с магнетроном (номинальная мощность 8 кВт), так и с ионным

источником (номинальная мощность 2 кВт). Поэтому возможно одновременное включение двух технологических источников из четырех имеющихся. В состав установки также входит импульсный источник питания с номинальной мощностью 8 кВт для подачи отрицательного потенциала смещения на обрабатываемые детали. Отдельным элементом является стойка управления для контроля за вакуумной системой, источниками электропитания и системой газонапуска.

Основные результаты и выводы по работе:

1. Экспериментально показана возможность увеличения области нанесения покрытий с однородностью толщины $\pm 1\%$ и устранения ускоренной эрозии концевых частей вращающегося катода цилиндрической магнетронной распылительной системы за счет увеличения на 5-15% магнитного поля на концах распыляемого катода и оптимизации формы магнитного поля над поворотной частью магнитной системы. Показано, что в цилиндрических магнетронах наиболее эффективным способом создания несбалансированной конфигурации магнитного поля является использование дополнительных разбалансирующих магнитов, расположенных снаружи распыляемого катода. Данная конструкция позволяет получить плотность ионного тока до 2.5 мА/см^2 и концентрацию электронов до $1.3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, что в 3-6 раз больше чем в обычном сбалансированном магнетроне. Продемонстрирована возможность увеличения в 2 раза времени стабильной работы магнетрона при реактивном нанесении покрытий за счет использования графитовых анодов взамен широко используемых металлических анодов.

2. Исследован процесс нанесения износостойких аморфных а-С:Н пленок с помощью протяженного ионного источника с анодным слоем на диэлектрические и легкоплавкие подложки большой площади. Для подложек из стекла и углепластика определены наиболее подходящие условия для предварительной очистки ($P_{Ar}=0.03 \text{ Па}$, $U=1000 \text{ В}$, $I=30 \text{ мА}$) и нанесения покрытий ($P_{CH_4}=0.08 \text{ Па}$, $U=900 \text{ В}$, $I=500 \text{ мА}$). Показано, что полученные пленки обладают значительно лучшими трибологическими свойствами (твердостью $\sim 11 \text{ ГПа}$, низкой шероховатостью $\sim 0.13 \text{ нм}$, коэффициентом трения (0.05) и скоростью износа ($0.001 \text{ мкм}^3 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Н}^{-1}$)), чем диэлектрические подложки, на которые они наносились.

3. Впервые экспериментально показана возможность нанесения а-С пленок методом импульсного несбалансированного магнетронного распыления. Проведено сравнение пленок, полученных данным методом, с пленками, осаждаемыми магнетронами со сбалансированной конструкцией магнитной системы. В случае сбалансированного импульсного магнетронного распыления наиболее твердые (13 ГПа) пленки формируются при подаче на подложку импульсного высоковольтного напряжения смещения амплитудой -3.4 кВ ,

частотой 1 кГц и длительностью 40 мкс, синхронизованного с импульсами магнетронного разряда. Полученные пленки отличаются высокой адгезией, обладают нанокристаллической структурой и содержат 21-23 % sp^3 -связанного углерода. Показано, что использование несбалансированного импульсного магнетронного распыления позволяет в 2 раза увеличить твердость покрытий (до 26 ГПа). Наибольший эффект производит использование низковольтного напряжения смещения подложки амплитудой -400 В, длительностью 10 мкс и частотой 20 кГц.

4. Экспериментально показана возможность управления механизмом роста ультратонких пленок серебра. Показано, что использование импульсного магнетронного распыления позволяет значительно улучшить свойства этих пленок. Пленки, наносимые на импульсном токе, имеют лучшую текстуру, большие коэффициент отражения в ИК-диапазоне длин волн и плотность, меньшие удельное сопротивление и шероховатость поверхности, чем пленки, получаемые в DC режиме. Импульсным магнетронным распылением получены сплошные пленки серебра толщиной 4 нм со среднеквадратичной шероховатостью поверхности 0.52 нм. Исследование деградация пленок серебра толщиной до 10 нм под действием влаги показало, что со временем на их поверхности образуются пятна, состоящие из кольцеобразных структур с различной шероховатостью и толщиной. Обнаружено, что в области пятен происходит собирание серебра в агломераты, высотой до 50-60 нм. Экспериментально показано, что предварительная имплантация поверхности подложки ионами титана позволяет значительно снизить деградацию ультратонких пленок серебра на открытом воздухе, что позволит существенно увеличить срок службы и надежность этих пленок.

5. Создана вакуумная напылительная установка периодического действия для нанесения углеродных и углеводородных покрытий на подложки большой площади (около 1 м²) или множество мелких изделий одновременно. Оснащение ее автоматизированной системой откачки, оригинальной оснасткой вакуумной камеры, усовершенствованными конструкциями протяженных цилиндрических несбалансированных магнетронных распылительных систем и ионных источников с анодным слоем, современными источниками питания к ним делает установку конкурентноспособной на рынке промышленного нанесения покрытий.

Работы, опубликованные по теме диссертации

1. A.A. Solovjev, S.P. Bugaev, A.N. Zakharov, K.V. Oskomov, and N.S. Sochugov, "Plasma-immersion ion deposition of amorphous hydrogenated diamond-like films on dielectric substrates" / in proceedings of 5th Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, 2000.

2. Rotating cylindrical magnetrons and accelerators with anode layer for large-area film deposition technologies / S.P. Bugaev, A.N. Zakharov, K.V. Oskomov, N.S. Sochugov, A.A. Solovjev / in proceedings of the 11th International Congress on Plasma Physics, Sydney, Australia, 2002.

3. Цилиндрическая магнетронная распылительная система с вращающимся катодом / А.А. Соловьев, А.Н. Захаров, Н.С. Сочугов // Тез. докл. 6-й международной конференции по модификации материалов пучками заряженных частиц, Томск, 23-28 сентября, 2002, с. 625-628.

4. Improvement of coating deposition and target erosion uniformity in rotating cylindrical magnetrons / S.P. Bugaev, N.S. Sochugov, K.V. Oskomov, A.A. Solovjev, A.N. Zakharov // Laser and particle beams, Vol. 21 (2), 2003, p. 279-283.

5. Extended unbalanced magnetron sputtering system with a cylindrical cathode / N.S. Sochugov, Hui-Gon Chun, A.A. Soloviev, A.N. Zakharov // in proceedings of 7th Korea-Russia international symposium on science and technology, Ulsan, Korea, June 28-july 6, 2003, p. 30-35.

6. Повышение эффективности цилиндрических магнетронных распылительных систем с вращающимся катодом / А.Н. Захаров, А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов // Прикладная физика, № 5, 2003, с. 41-45.

7. Role of magnetic field configuration in a performance of extended magnetron sputtering system with a cylindrical cathode / H.-G. Chun, N.S. Sochugov, J.-Z. You, A.A. Soloviev, A.N. Zakharov // Journal of the Korean society of semiconductor equipment technology, V.2, № 3, 2003, p. 19-24.

8. Properties of nanolayered carbon films deposited by unbalanced magnetron sputtering deposition / K.V. Oskomov, S.V. Rabotkin, N.S. Sochugov, A.A. Soloviev // in proceedings of 7th international conference on modification of materials with particle beams and plasma flows, Tomsk, June 25-29, 2004, p. 409-412.

9. Installation for hard carbon films deposition on large area substrates / N.S. Sochugov, A.A. Soloviev, S.V. Rabotkin, I.R. Arslanov, K.V. Oskomov, V.G. Podkovirov, and N.F. Kovsharov / in proceedings of 7th international conference on modification of materials with particle beams and plasma flows, Tomsk, June 25-29, 2004, p. 85-88.

10. Ellipsometric studies of thin silver films deposited by DC magnetron sputtering / A.A. Soloviev, N.S. Sochugov, K.V. Oskomov // Изв. вузов. Физика. -2006. -№8. Приложение. -С. 488-490.

11. Магнетронная распылительная система. Патент РФ № 2242821 от 20.12.2004 г.