

НАНЕСЕНИЕ ТОЛСТЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ. ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ. ЧАСТЬ I

Важная задача современной вакуумной техники – нанесение достаточно толстых (2–100 мкм) диэлектрических покрытий (сверхтвердых, износо- и коррозионно-стойких и т.п.) на металлические изделия (металлорежущий инструмент, термостойкие детали, элементы запорной арматуры и т.п.). В качестве материала таких покрытий используют окислы и/или нитриды различных металлов. В последнее время разработчиков привлекают нанокompозитные материалы на основе окислов, в первую очередь на основе пленок Al_2O_3 и окисла циркония. Независимо от используемого материала для получения заданных параметров толстого диэлектрического покрытия и его высокой адгезии к изделию, при проектировании специализированных напылительных установок необходимо строго соблюдать ряд особых условий. Рассмотрим эти условия и созданную в ООО "ЭСТО-Вакуум" установку вакуумного напыления Caroline D 12 B1, выполненную с их соблюдением.

Нанокompозитные покрытия повышенной твердости на основе бинарных нитридов переходных металлов (TiN, ZrN, NbN, CrN), полученных реактивным магнетронным распылением, известны давно. Еще более высокими параметрами обладают бинарные нитриды переходных металлов, в которые добавлен третий элемент X (Al, B, Cr, Si, Ge) для получения тройных соединений [1]. В пленках тройных нитридных систем (M–X–N) твердость немонотонным образом зависит от концентрации элемента X, что типично для всех сложных нитридов [1]. Сначала твердость пленок увеличивается с ростом концентрации элемента X и проходит через максимум, а затем при более высоких концентрациях уменьшается. Для всех систем максимум твердости наблюдается при концентрации элемента X, лежащей в довольно узком диапазоне 4–12 ат.%. .

Кроме того, по мнению ученых Фраунгоферского института электронно-лучевой и плазменной техники (Германия) [2, 3], до настоящего времени недостаточно внимания уделялось использованию нанокompозитных материалов на основе окислов

Е.Берлин, Л.Сейдман, к.т.н.
berlin@esto-vacuum.ru, seid1@yandex.ru

в качестве покрытия режущих инструментов. В частности, пленкам Al_2O_3 . В чем их привлекательность? Кристаллический окисел алюминия – твердый износостойкий материал, обладающий высокой химической и термической стабильностью (до 1000°C) [2]. Кроме того, остаточные напряжения сжатия пленок Al_2O_3 , нанесенных на слой TiN, подавляют образование трещин в двухслойных покрытиях, защищая слои нитрида от окисления и снижая плотность дефектов покрытия. Нанесенные в Фраунгоферском институте при оптимальных условиях пленки Al_2O_3 толщиной 2,4 мкм имели гладкую поверхность и состояли из фазы $\gamma-Al_2O_3$ [2]. Покрытия состава $\gamma-Al_2O_3/TiN$ позволили вдвое увеличить срок службы режущего инструмента за счет уменьшения его износа. В продолжение этих исследований из соображений несмешиваемости материалов, формирующих нанокompозитную структуру, в качестве второй фазы для формирования нанокompозитного окисного покрытия был выбран ZrO_2 [3]. Толстые пленки на основе окисла циркония используются и как термические барьеры, защищающие изделия, работающие при высоких температурах в окислительной среде [4, 5].

В качестве твердых покрытий служат также окислы ниобия, титана и других металлов.

Во всех случаях при нанесении толстых диэлектрических покрытий для получения заданных параметров и высокой адгезии к изделию большое значение имеют следующие условия:

- воспроизведение заданного состава покрытия;
- обеспечение высокого уровня ионной бомбардировки растущего покрытия;
- обеспечение достаточно высокой температуры изделия.

Эти условия необходимо учесть при проектировании специализированной напылительной установки.

ПРИНЦИПЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ НАПЫЛИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Наиболее популярный в настоящее время способ получения толстых диэлектрических покрытий заданного состава – реактивное магнетронное распыление, позволяющее наносить пленки, состоящие из химических соединений материала мишени и реактивного газа. К сожалению, этому способу прису-



щи проблемы "исчезающего анода" [6] и пробоев на катоде. Обе эти проблемы успешно решаются в системах дуального магнетронного распыления при подаче биполярных импульсов, формируемых среднечастотным источником питания (СЧ ИП). Такие системы получили широкое распространение, и с их помощью успешно наносят пленки диэлектриков, в том числе и тройные соединения. Но и им свойственны недостатки:

- снижение плотности плазмы, находящейся перед мишенью, которая служит анодом. Для восстановления плотности в начале каждого отрицательного полупериода распыления часто необходимо подавать высокое поджигающее напряжение;
- неравномерность износа каждой мишени, который плавно нарастает к одному из ее концов [7];
- низкая эффективность источника питания из-за треугольной формы токовых импульсов.

Предельное расположение дуальных магнетронов – друг против друга [8–11] позволяет осаждать покрытие на обе стороны объемной детали, расположенной между магнетронами [8, 9]. Кроме того, благодаря отсутствию одностороннего анода, мишени вдоль магнетронов изнашиваются равномерно.

Ученые Северо-Западного университета США и Университета Иллинойса сравнивали работу пары магнетронов, расположенных друг против друга, с зеркальными и замкнутыми магнитными системами [10]. Как и ожидалось, большая (в два–три раза) степень ионизации была получена для системы с дуальными магнетронами и замкнутым магнитным полем между магнетронами по сравнению с дуальными магнетронами с зеркальными магнитными полями. Объясняется это тем, что поток электронов между центральными участками мишеней существенно усиливает ионизацию частиц газов и распыленных частиц вблизи подложки. Это отражается в более высоком токе ионов, попадающих на изделие, и в высокой твердости получаемых пленок окисла титана.

Таким образом, в замкнутых магнитных системах дуальных магнетронов обеспечивается достаточно высокий уровень ионной бомбардировки наращиваемого покрытия. Поэтому в проектируемой установке были применены дуальные оппозитно расположенные магнетроны с замкнутыми магнитными полями. Всего в вакуумной камере разместили четыре пары магнетронов, между каждой из которых имелась позиция обработки изделия. Кроме того, чтобы на изделиях сложной формы получать более равномерное по толщине покрытие, целесообразно обеспечивать планетарное движение обрабатываемых изделий в потоке наносимого на них материала, для чего в установке необходимо предусмотреть планетарную систему перемещения.

Низкую эффективность источника питания, характерную для биполярного распыления, можно повысить за счет пакетного импульсного распыления [12–15], когда на каждый магнетрон пары подается не единичный импульс, а пакет униполярных импульсов. При этом один магнетрон работает как оди-

ночный катод, а второй служит анодом. На поверхность мишени второго магнетрона также наносится диэлектрик, но достаточно медленно, и на первый магнетрон можно подавать от 2 до 1000 импульсов без заметной изоляции мишени второго магнетрона. Затем такой же пакет импульсов подается на второй магнетрон, а первый служит анодом. Таким образом, за счет импульсного распыления решаются проблемы подавления дугообразования на катоде, а за счет чередования полярности пакетов импульсов – проблема "исчезающего анода".

Кроме того, при биполярном импульсном распылении в дуальных магнетронах скорость распыления невысока из-за низкой скорости распыления в начале рабочего отрицательного импульса, когда происходит восстановление плазмы [12]. При пакетном импульсном распылении этот эффект значительно ослаблен. Поэтому чем больше длина (число импульсов в пакете) пакета импульсов, тем выше скорость нанесения пленки [12]. В то же время при увеличении числа импульсов в пакете с 3 до 50 скорость возрастает всего на 10% [12]. При пакетном распылении повышенное напряжение (~1 кВ) для поджига требуется только в начале пакета (рис.1) [14]. Ученые Фраунгоферского института электронно-лучевой и плазменной техники установили, что при пакетном распылении число случайных дуг снижается [13]. Дело в том, что частота дугообразования зависит и от значения поджигающего напряжения. Поэтому чем длиннее пакет, тем меньше частота пробоев.

Высокую адгезию покрытий обеспечивает хорошая предварительная подготовка поверхности изделия, в частности ее очистка. Для этого изделия до загрузки в вакуумную камеру должны быть обработаны соответствующими химическими составами. Но еще более важна очистка поверхности непосредственно перед нанесением покрытия в вакуумной камере. Для этого изделия нагреваются в вакууме до температуры 800–900°C и обрабатываются пучками ионов аргона или кислорода. Последнее требует наличия в вакуумной камере ионного источника.

Высокая температура изделия необходима не только для очистки его поверхности, но и для улучшения структуры и свойств пленок. Сложная технологическая задача нанесения на детали из нержавеющей стали достаточно толстых (100 мкм) термостойких пленок окислов металлов не может быть решена без нагрева детали до 800–950°C. Получить столь высокие температуры изделия с помощью излучательного нагревателя очень трудно, так как температура нагревателя должна быть существенно выше. Кроме того, КПД такого нагревателя не высок из-за распространения его излучения на детали арматуры. Следовательно, нужен более эффективный способ нагрева, в частности нагрев бомбардировкой заряженными частицами плазменного разряда. В созданной в ООО "ЭСТО-Вакуум" установке с оппозитными дуальными магнетронами Caroline D 12 B1 подложка нагревалась до требуемой температуры путем подачи на нее во время нанесения покрытия отдельным СЧ ИП мощностью 1 кВт униполярных отрицательных импульсов с частотой 50 кГц.

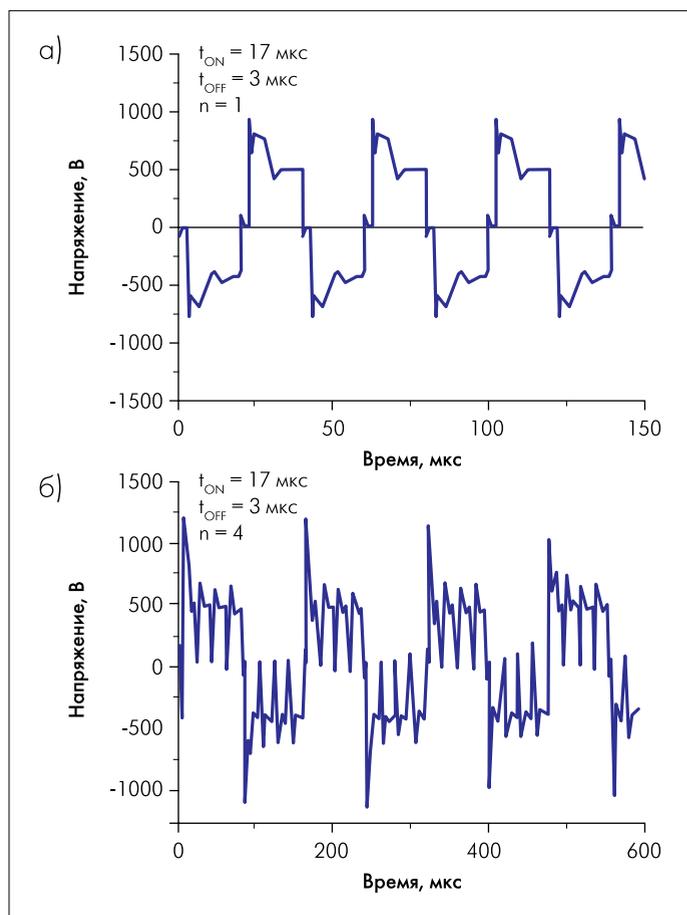


Рис. 1. Осциллограмма напряжения реактивного разряда при питании одиночными биполярными импульсами (а) и пакетами из четырех импульсов (б) [14]

Интенсивному нагреву изделия способствует также излучение неохлаждаемых мишеней. При высокой температуре излучаемая изделием мощность на сравнительно холодные детали арматуры приводит к снижению КПД нагрева и необходимости подводить к изделию импульсы смещения очень большой мощности. Чтобы ослабить этот эффект, использовались неохлаждаемые мишени. Действительно, распыление мишеней в магнетронных источниках происходит под действием интенсивной ионной бомбардировки. Коэффициент полезного действия ионного распыления невелик, поэтому до 95% поступающей мощности превращается в тепло [16]. Зависимость температуры неохлаждаемой мишени от мощности разряда определяется по закону Стефана-Больцмана с учетом того, что на нагрев мишени идет 95% мощности разряда [16]: $0,95 \cdot N = \alpha \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_0^4)$, где N – удельная мощность разряда, σ – постоянная Стефана-Больцмана, α – эмиссионная способность материала, T – температура мишени, T_0 – температура окружающих экранов.

В результате на поверхности мишени выделяется достаточно большая мощность, которая вызывает ее значительный разогрев. Разогрев мишеней не только облегчает нагрев изделия, но и влияет на процесс распыления. Ученые ряда европейских и американских университетов [16–21] в своих работах специально отказались от охлаждения мишеней и иссле-

довали влияние высокой температуры мишеней на процессы реактивного распыления. Неохлаждаемые мишени устанавливали на охлаждаемое основание без прижима или с гарантированным зазором. В этих работах сравнивались свойства разряда и условия нанесения покрытий при использовании охлаждаемой и неохлаждаемой мишеней. В первом случае мишени непосредственно охлаждались водой [16, 20, 21] или припаивали к водоохлаждаемому основанию [18].

Еще в 1985 году в Физико-техническом институте Академии наук ГДР исследовалось влияние высокой температуры кремниевой мишени на скорость ее распыления (потери массы) в магнетронном разряде в смеси аргона и кислорода [17]. Потеря массы мишени из-за распыления измерялась при различных мощностях разряда и в газовых смесях различного состава [17]. Было установлено, что как в аргоне, так и в смеси аргона с большим количеством кислорода потеря массы мишени при распылении прямо пропорциональна мощности разряда, как это и ожидалось при ионном распылении. То есть в случае, когда поверхность мишени либо полностью покрыта окислом, либо совершенно свободна от него, скорость распыления мишени не зависит от ее температуры.

Совершенно по-другому увеличивается потеря массы мишени при разряде в смеси аргона с умеренным количеством кислорода, при котором поверхность мишени частично покрыта окислом [17]. В этом случае увеличение потери массы мишени не пропорционально мощности разряда, а происходит гораздо быстрее. При высоких температурах потеря массы мишени в несколько раз выше, чем можно было ожидать в случае распыления при заданном токе разряда. Автор объясняет это так называемым реактивным испарением, т.е. образованием на поверхности мишени оксида кремния SiO и интенсивным испарением его молекул, энергия испарения которых невелика. Действительно, автор показал, что зависимость потери массы мишени от ее температуры хорошо описывается экспонентой с энергией активации, равной энергии испарения SiO . Как и ожидалось, этот эффект выражен тем сильнее, чем меньше площадь мишени, так как при неизменной мощности разряда увеличивается температура мишени [17].

Более подробные исследования провели специалисты компании Sputtered Films и Национальной аэрокосмической лаборатории Индии [8, 9]. Они наносили пленки окислов кремния (SiO_2) и ниобия (Nb_2O_5) с помощью магнетронного распыления в среде аргона и смесей аргона с кислородом и исследовали влияние повышенной температуры неохлаждаемых мишеней на эти процессы. Температура нагрева была тем выше, чем больше мощность разряда, и достигала 1100K. В экспериментах мишени сначала разогревались до заданной температуры распылением их в аргоне. Затем в рабочую камеру напускали нужный поток кислорода. При реактивном распылении холодных ниобиевых и кремниевых мишеней скорость распыления с ростом потока кислорода в камеру изменялась, как в обычном

реактивном процессе: сначала росла из-за включения атомов газа в металлическую пленку, затем резко снижалась вследствие окисления поверхности мишени. Из-за окисления холодной мишени начинались пробои на ее поверхности.

При реактивном распылении горячих ниобиевых мишеней снижения скорости нанесения покрытия с увеличением потока кислорода не наблюдалось. Скорость с ростом потока кислорода в камеру увеличивалась монотонно, что говорит об отсутствии заметного окисления поверхности горячих мишеней даже при получении стехиометрических пленок. Это подтверждается отсутствием пробоев на поверхности горячих мишеней. В случае ниобиевой мишени выигрыш в скорости нанесения стехиометрических пленок Nb_2O_5 из горячей мишени был в семь раз выше, чем для холодной мишени при той же мощности. А при реактивном распылении горячей кремниевой мишени выигрыш в скорости был трехкратным. Выигрыш в скорости в обоих случаях обусловлен тем, что поверхность мишени при высоких температурах очищается от окислов в результате образования и сублимации летучих субокислов ниобия (NbO , NbO_2) или оксида кремния (SiO). Удаление окислов с более низким коэффициентом распыления, в свою очередь, значительно увеличивает скорость распыления материала мишени и скорость нанесения пленок.

Ученые Технологического университета Каунаса сравнили результаты нанесения покрытий при использовании охлаждаемых и неохлаждаемых циркониевых и иттриевых мишеней [16, 19]. Температура охлаждаемой мишени практически не зависела от мощности разряда и не поднималась выше $50^\circ C$. При увеличении мощности разряда до 1000 Вт температура неохлаждаемой мишени зависела от мощности разряда и достигала $900^\circ C$ [19] и даже $1000^\circ C$ [16]. Полученные зависимости потенциала мишени магнетрона от парциального давления кислорода для холодной и горячей иттриевых мишеней при постоянном токе разряда показали, что у горячей мишени напряжение разряда в аргоне выше, чем у холодной. Напряжение по-разному менялось при добавлении в разряд небольшого количества кислорода (рис.2). У охлаждаемой мишени при минимальной степени покрытия ее поверхности окислом напряжение монотонно снижалось, тогда как у горячей мишени ($\sim 1000^\circ C$) в тех же условиях напряжение разряда сначала возрастало примерно на 25 В, а затем снижалось на 70 В. При достаточных количествах кислорода в разряде напряжение реактивного магнетронного разряда существенно снижалось как при горячих, так и холодных мишенях. Такое снижение напряжения магнетронного разряда авторы объяснили увеличением степени покрытия поверхности мишени окислом, коэффициент вторичной электронной эмиссии которого большой. Для горячей мишени степень покрытия поверхности мишени окислом, по мнению авторов, меньше благодаря активируемой десорбции атомов кислорода [16, 19].

Авторы установили, что при увеличении и уменьшении парциального давления кислорода в случае холодной мишени ха-

рактеристики разряда имеют явный гистерезис [19]. В тех же условиях при горячей мишени гистерезис отсутствует. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными (рис.2б). При росте парциального давления кислорода скорость нанесения пленок ZrO_x как всегда снижается. Однако у горячей мишени это снижение происходит гораздо медленнее, и скорость ее распыления всегда выше, чем холодной. В среде с большой долей кислорода скорость нанесения покрытия из горячей циркониевой мишени более чем в четыре раза выше, чем при холодной мишени. В случае применения иттриевой мишени получены аналогичные результаты. Это подтверждает вывод о том, что в одинаковых условиях степень покрытия горячей мишени диэлектриком меньше, чем холодной мишени. Это и приводит к увеличению скорости распыления для горячей мишени [16].

Польза от увеличения температуры титановой мишени при ее магнетронном распылении была продемонстрирована в работе коллектива сотрудников Лаборатории физики и технологии поверхностей (Франция) [20, 21], которые показали, что в реактивном процессе степень покрытия горячей мишени слоем оксида титана достаточно мала. Это обеспечивало

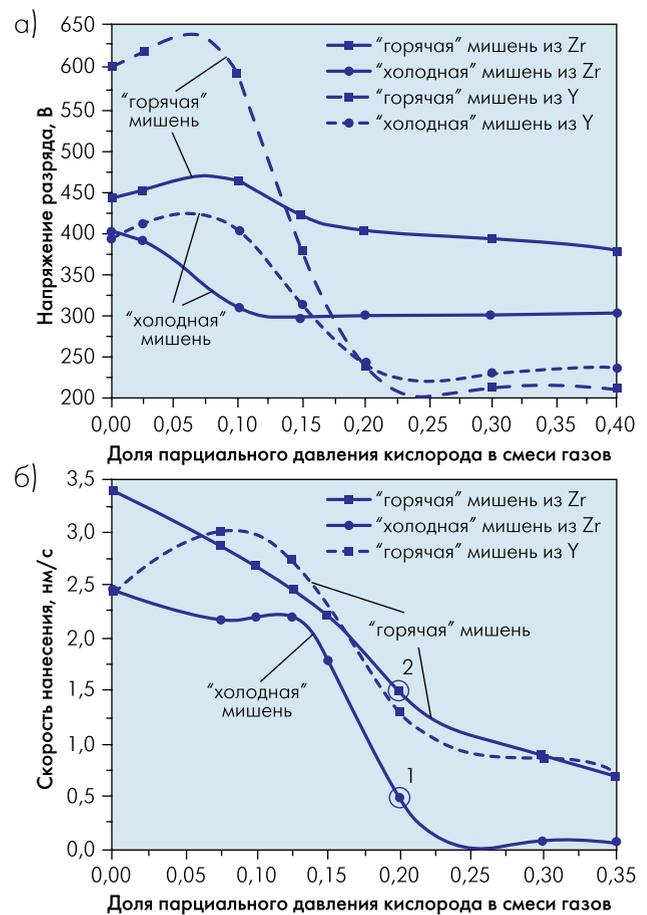


Рис.2. Зависимости напряжения разряда (а) и скорости нанесения пленок ZrO_x и Y_xO_y (б) для "холодной" и "горячей" мишеней циркония и иттрия от доли парциального давления кислорода в смеси газов. Общее давление – 0,2 Па. Ток разряда поддерживался постоянным и равным 2 А при измерении зависимости напряжения разряда и 1,5 А при определении зависимости скорости нанесения пленок [16]



Рис.3. Установка Caroline 12 B1

более высокие, чем для холодной мишени, скорости распыления и большую устойчивость процесса (отсутствие гистерезиса в характеристиках разряда).

Помимо увеличения скорости нанесения диэлектрических покрытий применение горячих мишеней облегчает достижение высоких температур изделий за счет их теплового излучения. Результаты этих исследований были учтены специалистами ООО "ЭСТО-Вакуум" при создании установки вакуумного распыления Caroline D 12 B1 (рис.3), которая будет рассмотрена в следующем выпуске журнала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sandu C.S. et. al. Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition. – Surface and Coatings Technology, 2006, 201, p.4083–4089.
2. Astrand M., Selinder T.I., Fietzke F., Klostermann H. Al₂O₃-coated cemented carbide cutting tools. – Surface & Coatings Technology, 2004, 188-189 p.186–192.
3. Klostermann H., Bfcher B., Fietzke F. et. al. Nanocomposite oxide and nitride hard coatings produced by pulse magnetron sputtering. – Surface & Coatings Technology, 2005, p.760– 764.
4. Yang Gao et. al. Microstructure and properties of sputtered thermal barrier coating. – J. of University of Science and Technology Beijing, 2004, v.11, N6, p.524-528.
5. Технология формирования покрытий на основе окислов циркония и титана. Под ред. Л.М.Лынькова. — Минск: БГУИР, 2001, 200 с.
6. Scholl R., Belkind A. and Zhao Z. Anod problems in pulsed power reactive sputtering of dielectrics. – 42 Annual Techn. Conf. Proc., 1999, Soc. of Vac. Coaters, p.169–175.
7. Blondeel A. et. al. Large Area Rotating Cylindrical Magnetron Sputtering: Magnet System Enhancements. – 48 Annual Techn. Conf. Proc., 2005, Soc. Of Vac. Coaters, p.275–279.

8. Sproul W.D. et. al. High rate reactive sputtering in an opposed cathode closed-field unbalanced magnetron sputtering system. – Surface and Coatings Technology, 1990, v.43/44, p.270–278.
9. Barshilia H. C., Yogesh K., Rajam K.S. Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering. – Vacuum, 2009 v.83, p.427–434.
10. Ronde S.L. et. al. Effects of an unbalanced magnetron in a unique dual-cathode, high rate reactive sputtering system. – Thin Solid Films, 1990, v.193/194, p.117–126.
11. O'Brien J, Kelly P.J. Characterization studies of the pulsed dual cathode magnetron sputtering process for oxide films. – Surface and Coatings Technology, 2001, v.142–144, p.621–627.
12. Nyderle R. et. al. Reactive Pulsed Magnetron Sputtering of SiO₂-Influence of Process Parameters on Layer Properties. – 47 Annual Techn. Conf. Proc., 2004, Soc. of Vac. Coaters, p.209–214.
13. Nyderle R., Winkler T., and Labitzke R. Pulse Packet Switching for Reactive Magnetron Sputtering – A New Method to Control the Process. – 46 Annual Techn. Conf. Proc., 2003, Soc. of Vac. Coaters, p.491–496.
14. Frach P. et. al. High rate deposition of insulating TiO₂ and conducting ITO films for optical and display applications. – Thin Solid Films, 2003, v.445, p.251–258.
15. Winkler T. Pulse Magnetron Sputtering—Development and Application Trends. – 45 Annual Techn. Conf. Proc., 2002, Soc. of Vac. Coaters, p.315–321.
16. Laurikaitis M., Cyviene J. and Dudonis J. Deposition of Zr–ZrOX and Y–YXOY films by reactive magnetron sputtering. – Vacuum, 2005, v.78, p.395–399.
17. Steenbeck K. The abrasion of hot silicon targets by reactive sputtering in ArO₂. – Thin Solid Films, 1985, v.123, p.239–244.
18. Chau R.Y. et. al. Effect of target temperature on the reactive d.c.-sputtering of silicon and niobium oxides. – Thin Solid Films, 1996, v.287, p.57–64.
19. Cyviene J. et. al. Synthesis of ZrO₂/Y₂O₃ by combined arc and magnetron sputtering technique. – Surface and Coatings Technology, 2004, v.180–181, p.53–58.
20. Merce D, Perry F., Billard. A. Hot target sputtering: A new way for high-rate deposition of stoichiometric ceramic films. – Surface & Coatings Technology, 2006, v.201, p.2276–2281.
21. Billard A. et. al. Influence of the target temperature on a reactive sputtering process. –Surface and Coatings Technology, 1999, v.116–119, p.721–726.
22. <http://www.esto-vacuum.ru/invertors.htm>
23. <http://www.plazmateh.ru>