

А. А. Хубатхузин, И. Ш. Абдуллин, А. А. Башкирцев,
Э. Б. Гатина

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Ключевые слова: электрофизические методы обработки, поверхность, диффузионные слои.

Рассмотрены современные способы модификации изделий, используемых в машиностроении и приборостроении. По функциональному назначению такие покрытия связаны практически со всеми разделами физики: механикой, электричеством, магнетизмом, оптикой, а в качестве материалов для них используется большинство элементов периодической системы. В данной работе представлены основные методы получения тонких пленок, их схемы работы, а так же достоинства и недостатки этих методов.

Keywords: electro physical methods of processing, surface, diffusive layers.

Modern methods of product modification are considered, which are utilized in machine and instrument building. According to the functional purposes these coatings are connected practically with all sections of physics: mechanics, electricity, magnetism, optics, and as materials many elements of the periodic system are utilized for them. In this work main (general) methods of receiving thin films, their work scheme, as well as advantages and disadvantages of these methods.

В настоящее время в различных отраслях техники находят широкое применение многочисленные виды упрочняющей обработки, позволяющие получать заданные конструкторами эксплуатационные характеристики изделий.

Тонкопленочные покрытия. Нанесение пленок и покрытий на различные материалы – обширное направление в плазменной технологии. Существует несколько способов нанесения тонких пленок, основными из которых являются термическое испарение в вакууме, катодное распыление, ионно-плазменное напыление, магнетронное испарение и осаждение пленок из ионных пучков. Интенсивно проводятся исследования по изучению механизмов создания радиационных дефектов при ионной имплантации ферритов (облучение высокоэнергетическими ионами с энергией 80 – 300 кэВ) [1].

Термовакuumное напыление

Термовакuumный метод получения тонких пленок основан на нагреве в вакууме вещества до его активного испарения и конденсации испаренных атомов на поверхности подложки. К достоинствам метода осаждения тонких пленок термическим испарением относятся высокая чистота осаждаемого материала (процесс проводится при высоком и сверхвысоком вакууме), универсальность (наносит пленки металлов, сплавов, полупроводников, диэлектриков) и относительная простота реализации. Ограничениями метода являются нерегулируемая скорость осаждения, низкая, непостоянная и нерегулируемая энергия осаждаемых частиц.

Сущность метода термовакuumного напыления можно пояснить с помощью упрощенной схемы установки, представленной на рис. 1.

Вещество, подлежащее напылению, помещают в устройство нагрева (испаритель) 1, где оно при достаточно высокой температуре интенсивно испаряется. В вакууме, который создается внутри камеры специальными насосами, молекулы испаренного вещества свободно и быстро распространяются в окружающее пространство, достигая, в частности, поверхности подложки 2. Если температура подложки не превышает критического зна-

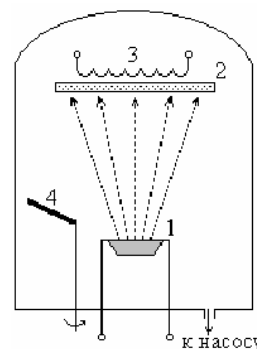


Рис. 1 Схема установки термовакuumного испарения

чения, происходит конденсация вещества на подложке, то есть рост пленки. На начальном этапе испарения во избежание загрязнения пленки за счет примесей, адсорбированных поверхностью испаряемого вещества, а также для вывода испарителя на рабочую температуру используется заслонка 4, временно перекрывающая поток вещества на подложку. В зависимости от функционального назначения пленки в процессе осаждения контролируется время напыления, толщина, электрическое сопротивление или какой-либо другой параметр. По достижении заданного значения параметра заслонка вновь перекрывает поток вещества и процесс роста пленки прекращается. Нагрев подложки с помощью нагревателя 3 перед напылением способствует десорбции адсорбированных на ее поверхности атомов, а в процессе осаждения создает условия для улучшения структуры растущей пленки. Непрерывно работающая система откачки поддерживает вакуум порядка 10^{-4} Па.

Разогрев испаряемого вещества до температур, при которых оно интенсивно испаряется, осуществляют электронным или лазерным лучом, СВЧ-излучением, с помощью резистив-

ных подогревателей (путем непосредственного пропускания электрического тока через образец из нужного вещества или теплопередачей от нагретой спирали). В целом метод отличается большим разнообразием как по способам разогрева испаряемого вещества, так и по конструкциям испарителей.

Если требуется получить пленку из многокомпонентного вещества, то используют несколько испарителей. Поскольку скорости испарения у различных компонентов разные, то обеспечить воспроизводимость химического состава получаемых многокомпонентных пленок довольно сложно. Поэтому метод термовакuumного напыления используют в основном для чистых металлов.

Ионно-плазменные методы получения тонких пленок

Ионно-плазменные методы получили широкое распространение в технологии электронных средств благодаря своей универсальности и ряду преимуществ по сравнению с другими технологическими методами. Универсальность определяется тем, что с их помощью можно осуществлять различные технологические операции: формировать тонкие пленки на поверхности подложки, травить поверхность подложки с целью создания на ней заданного рисунка интегральной микросхемы, осуществлять очистку поверхности. К преимуществу ионно-плазменных методов относится высокая управляемость процессом; возможность получения пленок тугоплавких материалов, а также химических соединений и сплавов заданного состава; лучшая адгезия пленок к поверхности и так далее.

Суть методов ионно-плазменного напыления тонких пленок заключается в обработке поверхности мишени из нужного вещества ионами и выбивании атомов (молекул) из мишени. Энергия ионов при этом составляет величину порядка сотен и тысяч электрон-вольт. Образующийся атомный поток направляется на подложку, где происходит конденсация вещества и формируется пленка. Различают ионно-лучевое распыление, осуществляемое бомбардировкой мишени пучком ускоренных ионов, сформированным в автономном ионном источнике, и собственно ионно-плазменное распыление, при котором мишень является одним из электродов в газоразрядной камере и ее бомбардировка осуществляется ионами, образующимися в результате газового разряда.

Для распыления мишени используются ионы инертных газов (обычно аргон высокой чистоты). Источником ионов служит либо самостоятельный тлеющий разряд, либо плазма несамостоятельного разряда, например, дугового. В настоящее время в производстве применяют различные процессы распыления, отличающиеся:

- характером питающего напряжения (постоянное, переменное, высокочастотное);
- способом возбуждения и поддержания разряда (автоэлектронная эмиссия, термоэмиссия, магнитное поле, электрическое высокочастотное поле);
- количеством электродов в газоразрядной камере (двухэлектродные, трехэлектродные и многоэлектродные системы).

Рассмотрим наиболее широко используемые ионно-плазменные методы получения тонких пленок.

А. Катодное распыление

Конструкция установки для катодного распыления, изображенной на рис. 2, состоит из газоразрядной камеры 1, в которую вводится рабочий газ (обычно ар-

гон) под давлением 1 - 10 Па; катода 2, выполняющего функцию распыляемой мишени; анода 3 и закрепленной на ней подложки 4. Между анодом и катодом подается постоянное напряжение величиной несколько киловольт, обеспечивающее создание в межэлектродном пространстве электрического поля напряженностью порядка 0,5 кВ/см. Анод заземлен, а отрицательное напряжение к катоду подается через изолятор 5. Чтобы исключить загрязнение стеклянного колпака камеры, вблизи катода закрепляют экран 6.

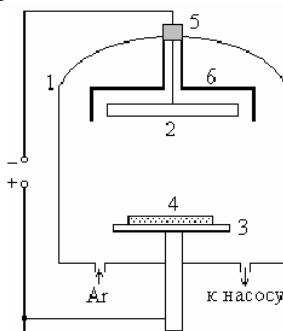


Рис. 2 - Схема установки для катодного распыления

Электрическое поле, существующее между катодом и анодом, ускоряет электроны, образующиеся в межэлектродном пространстве в результате фотоэмиссии из катода, автоэлектронной (полевой) эмиссии, воздействия космического излучения или других причин. Если энергия электронов превышает энергию ионизации молекул рабочего газа, то в результате столкновения электронов с молекулами газа возникает газовый разряд, то есть образуется газоразрядная плазма. Для того чтобы электрон мог набрать необходимую для ионизации газа энергию, ему требуется обеспечить минимально необходимую длину свободного пробега. Только при этом условии электрон, двигаясь без столкновений, способен увеличить свою энергию до нужной величины.

Однако, если длина свободного пробега электронов становится сравнимой с расстоянием между катодом и анодом, то основная часть электронов будет пролетать межэлектродное пространство без столкновений с молекулами рабочего газа. Газоразрядная плазма погаснет. Эти два фактора и определяют нижний и верхний пределы давлений газа в камере.

Образующаяся в результате газового разряда плазма состоит из электронов, ионов и нейтральных молекул рабочего газа. Ионы под воздействием электрического поля ускоряются и бомбардируют катод-мишень. Если энергия ионов превышает энергию связи атомов мишени, то происходит ее распыление. Кроме выбивания атомов с поверхности мишени, ионы способны выбить из нее вторичные электроны (вторичная электронная эмиссия). Эти вторичные электроны ускоряются и ионизируют моле-

кулы рабочего газа; образующиеся при этом ионы бомбардируют мишень, вызывая вторичную электронную эмиссию, и процесс повторяется. Таким образом, газовый разряд поддерживает сам себя и поэтому называется самостоятельным тлеющим разрядом.

С повышением тока, протекающего через газоразрядную плазму, увеличивается плотность ионного потока и интенсивность распыления мишени. При некоторой плотности потока, зависящей от условий охлаждения мишени, начинает проявляться термоэлектронная эмиссия. Ток в разряде возрастает, а сам разряд становится самостоятельным, приобретая характер дугового разряда.

Для предотвращения перехода самостоятельного тлеющего разряда в дуговой высоковольтный источник питания должен иметь ограничения по мощности, а мишень интенсивно охлаждаться.

Для описания процессов катодного распыления мишени используют модели, основанные на двух механизмах. Согласно первому механизму распыленные атомы возникают в результате сильного локального разогрева поверхности мишени самим падающим ионом (модель "горячего пятна") или быстрой вторичной частицей (модель "теплого клина"). Второй механизм состоит в передаче импульса падающего иона атомам решетки материала мишени, которые, в свою очередь, могут передать импульс другим атомам решетки, вызвав тем самым каскад столкновений (модель столкновений).

Основной характеристикой эффективности процесса распыления является коэффициент распыления K_p , определяемый отношением количества выбитых атомов $N_{ат}$ к количеству бомбардирующих мишень ионов $N_{ион}$:

$$K_p = \frac{N_{ат}}{N_{ион}}$$

По существу коэффициент распыления представляет собой среднее число атомов мишени, выбитых одним ионом. Коэффициент распыления зависит от энергии ионов E_i , его массы (рода рабочего газа), материала мишени и в некоторой степени от ее температуры и состояния поверхности, угла бомбардировки, давления газа (при условии, что давление не выходит за пределы, при которых газоразрядная плазма гаснет).

Б. Трехэлектродная система распыления

Для повышения чистоты получаемой на подложке пленки процесс ионно-плазменного распыления необходимо проводить при как можно меньшем давлении рабочего газа. Однако, как уже отмечалось ранее, понижение давления приводит к тому, что при большой длине свободного пробега электронов вероятность их столкновения с атомами рабочего газа становится ничтожно малой, и газовый разряд гаснет. Поэтому для поддержания разряда в камере и обеспечения распыления мишени при низких давлениях необходимы специальные меры.

Одним из вариантов решения проблемы является применение трехэлектродной системы распыления, изображенной на рис. 3. Цифрами на рисунке обозначены: 1 – термокатод; 2 – анод; 3 – мишень; 4 – подложка; 5 – подложкодержатель. Таким образом, в данной системе имеются три независимо управляемых электрода: термокатод, анод и распыляемая мишень, потенциал которой относительно термо катода составляет несколько киловольт.

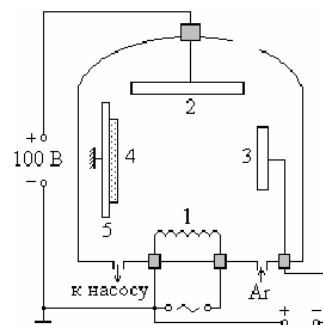


Рис 3 – Трехэлектродная система распыления

По достижении в камере вакуума порядка 10^{-4} Па термокатод разогревают и в камеру через натекаль подают инертный газ при давлении 0,05 – 1 Па. В результате термоэлектронной эмиссии с катода будут интенсивно испускаться электроны, ускоряющиеся вертикальным электрическим полем. При напряжении между термокатодом и анодом порядка 100 В возникает самостоятельный газовый разряд, при этом разрядный ток достигает нескольких ампер. Мишень, имеющая отрицательный потенциал относительно катода, оттягивает на себя значительную часть ионов, образующихся в газовом разряде, и ускоряет их. В результате бомбардировки мишени ионами происходит ее распыление, и распыленные атомы осаждаются на подложке, формируя тонкую пленку. Такие трехэлектродные системы, в которых электрические цепи разряда и распыления разделены и управляются независимо друг от друга, обеспечивают гибкость управления процессом. Скорость осаждения составляет единицы нанометров в секунду, что в несколько раз превышает аналогичный показатель для двухэлектродной схемы катодного распыления.

Дальнейшее развитие трехэлектродных систем распыления привело к использованию автономных ионных источников. Ионный источник представляет собой газоразрядную камеру с термокатодом, в которую подается рабочий газ под давлением $\sim 0,5$ Па, что обеспечивает высокую концентрацию ионов. Газоразрядная камера отделена от камеры осаждения калиброванными отверстиями, благодаря чему обеспечивается перепад давлений, и давление в камере осаждения, где расположены мишень и подложка, составляет $\sim 0,015$ Па. Часть ионов поступает через отверстия в камеру осаждения, ускоряется и распыляет мишень. Такая конструкция позволяет увеличить скорость распыления мишени и повысить чистоту осаждаемых на подложке пленок.

В. Реактивное распыление

При реактивном распылении в газоразрядную камеру наряду с рабочим газом (обычно аргоном) добавляется небольшое количество реакционного активного газа (кислорода, азота и др.), в результате чего на подложке образуется пленка из химического соединения, образованного атомами мишени и активного газа. Если, например, мишень изготовлена из алюминия, а в

качестве активного газа используется кислород, то на подложке получается пленка из оксида алюминия, если же в камеру добавляется азот, то получится пленка из нитрида алюминия.

Кроме оксидных и нитридных пленок, данным способом можно получать карбидные и сульфидные пленки, добавляя в камеру соответственно метан CH_4 или пары серы. Для получения химического соединения необходимо строго определенное парциальное давление активного газа, зависящее от материала мишени. Поэтому чаще получаются не химические соединения, а твердые растворы. На основе одной мишени из какого-либо металла и различных активных газов можно получать широкую гамму свойств осаждаемых пленок – от проводящих и низкоомных резистивных до высокоомных резистивных и диэлектрических.

Использовать реактивное распыление взамен непосредственного распыления мишени из химического соединения целесообразно тогда, когда коэффициент распыления данного химического соединения (оксида, нитрида и так далее) низкий, либо тогда, когда технологически трудно изготовить массивную мишень из этого соединения. Кроме того, реактивное распыление создает условия для гибкого управления свойствами пленок при создании многослойных структур (например, пленочных конденсаторов).

В общем случае процесс осаждения пленок при реактивном распылении обусловлен тремя механизмами, действующими параллельно:

- образование химического соединения на поверхности мишени и его распыление;
- образование химического соединения в пролетном пространстве "мишень - подложка" и осаждение его на подложку;
- взаимодействие осажденных на подложке атомов мишени с атомами активного газа.

В условиях невысокого давления газа в камере вероятность второго механизма весьма мала и его вклад в общий процесс формирования пленки на подложке незначителен. Что касается соотношения вкладов первого и второго механизмов, то это зависит от условий распыления, а именно, от рода материала мишени и от рода активного газа, от общего давления газовой смеси в камере и от парциального давления активного газа; от расстояния между мишенью и подложкой. На практике часто уменьшение давления парциального газа при прочих равных условиях увеличивает вероятность образования соединения непосредственно на подложке. В большинстве случаев необходимые реакции полностью протекают при содержании активного газа в газовой смеси (аргон + активный газ) порядка единиц процентов.

Г. Магнетронное распыление

Стремление снизить давление рабочего газа в камере и увеличить скорость распыления мишеней привело к созданию метода магнетронного распыления. Один из возможных вариантов схем магнетронного распылителя представлен на рис. 4.

Цифрами обозначены: 1 – мишень, одновременно являющаяся катодом распылительной системы; 2 – постоянный магнит, создающий магнитное поле, силовые линии которого параллельны поверхности мишени; 3 – кольцевой анод. Выше анода располагается подложка (на

рисунке не показана), на которой формируется пленка из материала мишени.

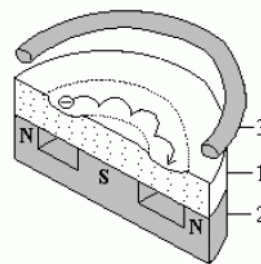


Рис. 4 - Схема установки для магнетронного распыления

Отличительной особенностью магнетронного распылителя является наличие двух скрещенных полей – электрического и магнитного.

Если из мишени-катода будет испускаться электрон (за счет вторичной электронной эмиссии), то траектория его движения будет определяться действием на него этих полей. Под воздействием электрического поля электрон начнет двигаться к аноду. Действие магнитного поля на движущийся заряд приведет к возникновению силы Лоренца, направленной перпендикулярно скорости. Суммарное действие этих сил приведет к тому, что в результате электрон будет двигаться параллельно поверхности мишени по сложной замкнутой траектории, близкой к циклоиду.

Важным здесь является то, что траектория движения замкнута. Электрон будет двигаться по ней до тех пор, пока не произойдет несколько столкновений его с атомами рабочего газа, в результате которых произойдет их ионизация, а сам электрон, потеряв скорость, переместится за счет диффузии к аноду. Таким образом, замкнутый характер траектории движения электрона резко увеличивает вероятность его столкновения с атомами рабочего газа. Это означает, что газоразрядная плазма может образовываться при значительно более низких давлениях, чем в методе катодного распыления. Значит и пленки, полученные методом магнетронного распыления, будут более чистыми. Другое важное преимущество магнетронных систем обусловлено тем, что ионизация газа происходит непосредственно вблизи поверхности мишени. Газоразрядная плазма локализована вблизи мишени, а не "размазана" в межэлектродном пространстве, как в методе катодного распыления. В результате резко возрастает интенсивность бомбардировки мишени ионами рабочего газа, тем самым увеличивается скорость распыления мишени и, как следствие, скорость роста пленки на подложке (скорость достигает нескольких десятков нм/с). Наличие магнитного поля не дает электронам, обладающим высокой скоростью, долететь до подложки, не столкнувшись с атомами рабочего газа. Поэтому подложка не нагревается вследствие бомбардировки ее вторичными электронами. Основным источником нагрева подложки является

энергия, выделяемая при торможении и конденсации осаждаемых атомов вещества мишени, в результате чего температура подложки не превышает 100 - 200 °С. Это дает возможность напылять пленки на подложки из материалов с малой термостойкостью (пластики, полимеры, оргстекло и так далее).

Однако эти методы обладают рядом недостатков и в определенных условиях применяться не могут. Основные из них: малая плотность, низкая механическая прочность, загрязненность получаемой пленки, ограниченная толщина тонкопленочного покрытия и малая гибкость процессов.

С точки зрения устранения указанных недостатков, перспективным является технологический процесс, который совмещал бы операции испарения материалов, ионизации и возбуждения атомов, формирования направленного потока частиц и транспортировки их на поверхность, подогрев подложки, очистки и полировки поверхности. Такое совмещение операций может быть осуществлено, например, с помощью высокочастотного плазмотрона, работающего при низких давлениях.

Обзор применения ВЧ разряда пониженного давления приведен в [5]. В [6-9] показано, что такая разновидность плазменной обработки является одной из ключевых технологий.

Плазменное напыление с использованием ВЧ индукционного плазмотрона пониженного давления отличается от плазменного напыления при атмосферном давлении тем, что исходный материал осаждается на подложку не в виде частиц, находящихся в оплавленном состоянии, а из паровой фазы. Таким образом, получаемые покрытия подобны пленкам, изготавливаемым с помощью вакуумной технологии. Этим методом можно получить тонкие пленки как легкоплавких, так и тугоплавких материалов, термостойкие, диэлектрические, проводящие, жаропрочные покрытия и т.п. [6,7].

Метод получения тонкопленочных покрытий с помощью высокочастотной плазмы имеет ряд преимуществ перед существующими в вакуумной технологии (термовакuumным испарением, ионно-плазменным распылением и др.). Во-первых, совмещаются операции испарения материала, ионизации и возбуждения атомов, формирования направленного потока частиц и транспортировки их на поверхность, подогрева подложки, очистки и полировки ее поверхности. Во-вторых, обеспечиваются высокие скорости осаждения материалов (100 Å/с и выше). В-третьих, имеется протяженный транспортный участок для управления физико-химическими процессами и составом осаждаемого вещества. В-четвертых, возможность получения пленок толщиной от 10 нм до 20 мкм. В-пятых, достигается более высокая чистота процесса из-за отсутствия электродов и испарителей в высокотемпературной области плазмы и загрязнений, свойственных плазмохимическому осаждению. В-шестых, уменьшается расход

испаряемого материала из-за транспортировки его в плазменной струе [6-9].

Другим важным применением ВЧ разрядов пониженного давления является обработка материалов с целью придания их поверхности заданных свойств. Использование этих разрядов для обработки материалов основано не только на его термическом воздействии, как это имеет место при применении ВЧИ разряда атмосферного давления, но и на процессах, связанных с неравновесностью данной плазмы.

Приведенный обзор показывает, что обработка поверхности изделий плазмой струйного ВЧ разряда пониженного давления позволяет повысить усталостную прочность с одновременным увеличением коррозионной стойкости, уменьшить шероховатость, удалить трещиноватый и рельефный слой, обеспечить высокоэффективную очистку поверхностного слоя.

Работа выполнена в соответствии с договором с ООО «Медтехника» №95-10 от 22.06.2010 за счет средств государственной субсидии, предназначенной для реализации постановления Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства»

Литература

1. Полевой С.Н., Евдокимов В.Д. Упрочнение металлов. М., Машиностроение, 1986, 320 с.
2. Зуев В.М. Термическая обработка металлов. М., Высшая школа, 1981, 296 с.
3. D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.). *Photocatalytic Purification of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam, 1993. 432 p.
4. M. Xu, N. Huang, Z. Xiao, Z. Lu, *Supramol. Sci.*, 5, 449 – 451 (1998).
5. И.Ш. Абдуллин, А.А. Хубатхузин, *Вестник Казанского технологического университета*, 11; 625 – 627 (2010).
6. И.Ш. Абдуллин, А.А. Хубатхузин, *Вестник Казанского технологического университета*, 11; 628 – 629 (2010).
7. Абдуллин И.Ш., Канарская З.А., Хубатхузин А.А., Калашников Д.И., Гатина Э.Б., *Вестник Казан. технол. ун-та*, 10, 15; 158 – 166 (2012).
8. Хубатхузин А.А., Абдуллин И.Ш., Гатина Э.Б., Желтухин В.С., Шемахин А.Ю., *Вестник Казанского технологического университета*, 14, 15; 37 – 41 (2012).
9. Хубатхузин А.А., Абдуллин И.Ш., Гатина Э.Б., Желтухин В.С., Шемахин А.Ю., *Вестник Казан. технол. ун-та*, 10, 1, 14, 15; 43 – 48 (2012).