

УДК 538.9

**ОСАЖДЕНИЕ ПЛЁНОК ОКСИДА МЕДИ ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ
В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**Е.Д. Воронина, Д.В. Сиделёв

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: edv2@tpu.ru**FILM DEPOSITION OF COPPER OXIDE USING MAGNETRON SPUTTERING
IN A METALLIC MODE**E.D. Voronina, D.V. Sidelev

Scientific Supervisor: Assistant Professor, PhD D.V. Sidelev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: edv2@tpu.ru

Abstract. *This article describes the possibility of film deposition of copper oxide using magnetron sputtering in Ar+O₂ operating in a metallic mode. To do this, hysteresis of discharge voltage was obtained at constant (20 sccm) Ar and variable (100 sccm) O₂ gas flows, with and without using additional radio-frequency plasma source RPG-128. Then, CuO_x films were obtained in metallic modes of magnetron sputtering of copper target at a discharge power of 1000 and 2000 W. These films were investigated by X-ray diffraction to determine its crystal structure.*

Введение. В настоящее время особое значение для современных производств имеют покрытия на основе химических соединений, например, оксиды, нитриды металлов или их композиции, полученные с помощью магнетронного распыления. Однако в случае добавления реакционного газа (напр., O₂) в процесс магнетронного распыления происходит его взаимодействие с поверхностью распыляемой мишени, ввиду чего могут значительно изменяться эмиссионные характеристики поверхности такой мишени (коэффициент распыления, коэффициент вторичной эмиссии электронов и др.) [1]. С другой стороны, для формирования покрытия сложного состава с заданной стехиометрией требуется обеспечить определённое соотношение потоков металлических атомов и ионов/атомов реакционного газа на поверхность изделия. Обычно такое соотношение потоков становится оптимальным в так называемом режиме «окисленной» мишени, когда мишень полностью покрыта слоем химического соединения. В зависимости от вида материала мишени и реакционного газа уменьшение скоростей распыления и осаждения может достигать до 1 порядка и более (напр., для системы алюминий-кислород или алюминий-азот). Для решения вышеуказанной проблемы предлагается разделить процессы распыления мишени и конденсации покрытия на поверхности изделия. Причём требуется организовать разделение процессов по виду (составу) атмосферы. Распыление материала мишени необходимо осуществлять только в инертной среде (напр., в аргоне), т.е. в металлическом режиме (когда мишень полностью свободна от химического соединения), тогда зависимость эмиссионных характеристик материала мишени от напряжения разряда (и/или

мощности) имеет практически линейный вид. Это даёт возможность гибкого управления процессом (величиной потока распылённых частиц, достигающих подложки) путём варьирования напряжения/мощности разряда. Конденсация покрытия должна происходить в реактивной среде (напр., в кислороде). Реакционная способность газа, а также кинетика его сорбции, десорбции и диффузии очень сильно зависят от состояния газа (атомарный/молекулярный). Поэтому потребуется использовать дополнительный (внешний) источник плазмы для диссоциации и/или ионизации газовой среды, т.к. подаваемый в камеру реакционный газ исходно находится в молекулярном состоянии [2].

В настоящей работе, на примере системы медь-кислород, рассматривается возможность получения плёнок оксида меди с помощью магнетронного распыления в среде аргона и кислорода при работе в режиме распыления металлической мишени.

Экспериментальная часть. В работе была использована вакуумная ионно-плазменная установка, разработанная в научно-образовательном центре Б.П. Вейнберга Томского политехнического университета, её детальное описание представлено в [2]. Применялась дисковая магнетронная распылительная система (МРС) с медной (99,95%) мишенью, диаметром 90 мм и толщиной 8 мм. Использовался источник питания постоянного тока APEL-M-5PDC, параметры импульса были следующие: частота - 80 кГц, коэффициент заполнения – 76%. В эксперименте в качестве внешнего источника плазмы использовался радиочастотный плазменный генератор РПГ-128 (ООО "Лаборатория вакуумных технологий плюс" [3]), его мощность была 1 кВт. При исследовании гистерезиса процесса распыления медной мишени поток аргона в камеру был постоянным (20 см³/мин), поток кислорода – варьировался в широком диапазоне (0-100 см³/мин). Для получения CuO_x покрытий использовались подложки из стали 12Х18Н10Т, к ним прикладывался потенциал электрического смещения, равный -70 В. Использовалось планетарное вращение подложек в процессе получения CuO_x покрытий, мощность разряда магнетрона составляла 2 и 1 кВт, время осаждения – 30 и 60 мин, соответственно.

Результаты исследований. Первоначально было выполнено определение гистерезиса напряжения разряда МРС в зависимости от направления подачи рабочего (аргона) и реактивного (кислорода) газов, с/ без применения РПГ (рис. 1).

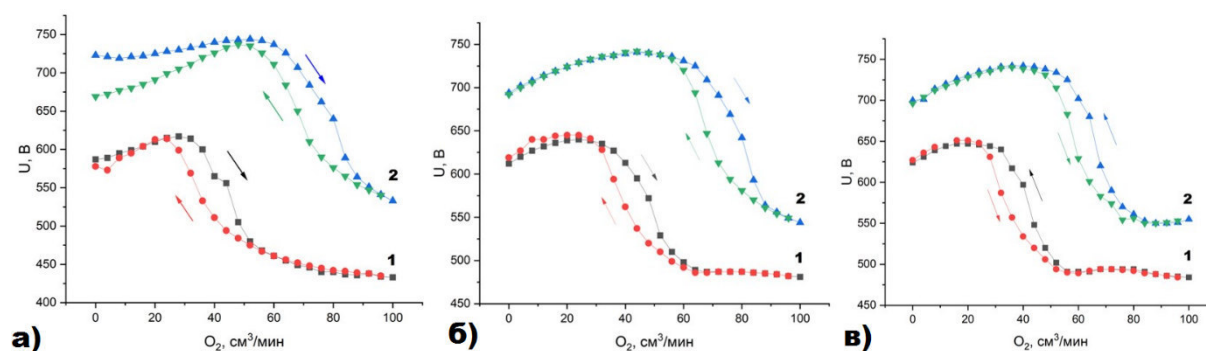


Рис. 1. Кривые гистерезиса напряжения разряда при магнетронном распылении медной мишени при мощности разряда магнетрона (1) 1 и (2) 2 кВт: а – при отдельной подаче газа и применении РПГ-128; б - при отдельной подаче газа и без применения РПГ-128; в – без отдельной подачи газа и без применения РПГ-128

По кривым гистерезиса можно определить 3 режима распыления мишени МРС, типичных при использовании реактивного газа: металлический, переходный и реактивный. Видно, что при увеличении

мощности МРС от 1 до 2 кВт, границы перехода режима из металлического в переходный и/или реактивный сдвигаются в область более высоких значений потоков кислорода. Применение РПГ-128 как дополнительного внешнего источника плазмы имеет обратный эффект, но он крайне незначительный. Разделение газов по направлению их подачи в камеру оказывает заметное влияние только при распылении медной мишени с мощностью 1 кВт.

Были выбраны 3 режима осаждения покрытий при работе МРС в металлическом режиме (рис. 2).

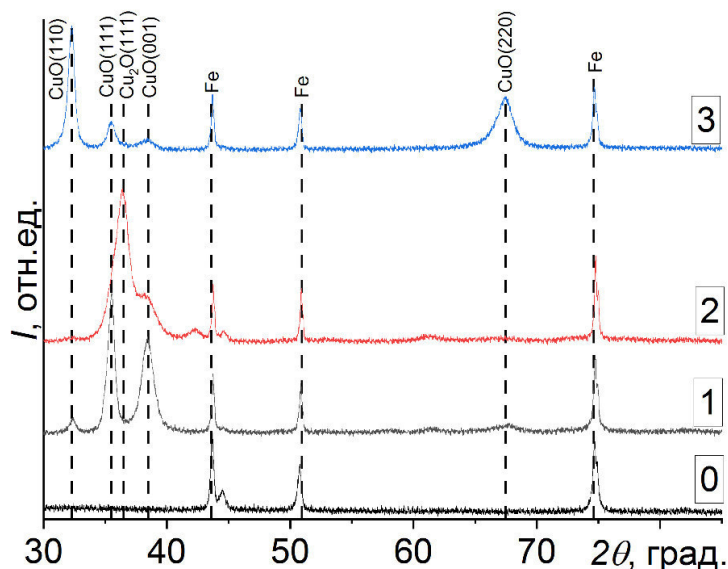


Рис. 2. Дифрактограммы образцов покрытия CuO_x на подложках из стали 12х18н10т при мощности магнетронной распылительной системы и потоке O_2 : 0 – подложка без покрытия; 1 – 2 кВт и 54 cm^3/min ; 2 – 2 кВт и 27 cm^3/min ; 3 – 1 кВт и 20 cm^3/min

Идентифицированы фазы CuO и Cu_2O в полученных CuO_x покрытиях, фаза Cu не обнаружена. Из рис. 2 видно, что интенсивность фаз $\text{CuO}(110)$ и $\text{CuO}(220)$ заметно выше для покрытия, осаждение которого проводилось при мощности 1 кВт, чем при мощности 2 кВт. Формирование фазы Cu_2O (111) идентифицирована для образца, полученного при потоке O_2 , равном 27 cm^3/min . Последнее показывает то, что фазовым составом покрытия на основе оксидов можно управлять, изменяя поток кислорода.

Заключение. В настоящей работе показана принципиальная возможность получения плёнок оксидов металлов на примере CuO_x с использованием магнетронных распылительных систем, работающей в металлическом режиме в среде смеси аргона и кислорода.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-29-01173.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхностей стальных деталей. — М.: Техносфера, 2012. – 464 с.
2. Grudin V.A., Sidelev D.V., Bleykher G.A., Yurjev Y.N., Krivobokov V.P., Berlin E.V., Grigoriev V.Y., Obrosova A., Weiß S., Hot target magnetron sputtering enhanced by RF-ICP source for CrN_x coatings deposition // Vacuum. –2021. – V. 191. – P.110400.
3. Patent 9704691 US. Plasma generator / Berlin E.V., Grigoryev V.J. Published 2017.7.11.