На правах рукописи

hyper

Сиделёв Дмитрий Владимирович

Осаждение покрытий из хрома и никеля с помощью магнетронного диода с «горячей» мишенью

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

| | Кривобоков Валерий Павлович |
|-----------------------|---|
| | заслуженный деятель науки РФ |
| Научный руководитель: | доктор физико-математических наук, профессор, |

Официальные оппоненты: Троян Павел Ефимович

доктор технических наук, профессор Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (г. Томск), заведующий кафедрой физической электроники

Работкин Сергей Викторович

кандидат технических наук,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск), научный сотрудник лаборатории прикладной электроники

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт электрофизики** Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «05» декабря 2018 года в 11 ч 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ) по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30.

С диссертацией можно ознакомиться в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте диссертационного совета Д 212.269.02: http://portal.tpu.ru/council/909/worklist.

Автореферат разослан: «____» ____ 2018 г.

Учёный секретарь диссертационного совета Д 212.269.02 доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

M

Коровкин М. В.

<u>Актуальность работы.</u> Тонкие плёнки и покрытия находят широкое применение в современных технологиях машиностроения, микроэлектроники, оптической промышленности и других областях. Причём постоянно растущие потребности в тонкоплёночных материалах стимулируют разработку новых технологий их получения.

В настоящее время большое развитие получили физические методы осаждения покрытий, где исходный материал (мишень) переводится в паровую фазу путём испарения либо за счёт распыления ускоренными ионами, в результате чего создаётся поток частиц, направленный на подложку (изделие), который в дальнейшем конденсируется на её поверхности. Среди них наибольшее распространение получило магнетронное осаждение, которое основано на распылении материала мишени ионами из газоразрядной плазмы. Оно характеризуется большим количеством рабочих параметров (мощность разряда, рабочее давление, ионный ток на подложку, параметры электрического питания и пр.), правильный выбор которых необходим для того, чтобы обеспечить получение тонких плёнок с хорошими функциональными свойствами. Сегодня уже разработаны и успешно внедрены в промышленность технологии формирования покрытий с помощью плазмы магнетронных распылительных систем (МРС). Этим они подтвердили свою высокую эффективность.

Вместе с этим им свойственен ряд недостатков. Наиболее существенным из них является низкая скорость осаждения тонких плёнок (менее 10 нм/с). Причина – использование столкновительного распыления как единственного механизма эрозии материала мишени. Поэтому разработка высокоскоростных систем осаждения тонких плёнок на основе МРС должна включать дополнительные механизмы, в частности испарение. Это подтверждает опыт применения магнетронных диодов с испаряющимися (жидкофазными) мишенями.

Но при организации высокоинтенсивного испарения могут возникать трудности, обусловленные нестабильностью параметров разряда. Кроме того, перевод мишени в расплавленное состояние требует применения специальных тиглей из тугоплавких материалов (молибден, вольфрам и пр.), обязательно их строго горизонтальное расположение, возможно присутствие капель и кластеров атомов в потоке осаждаемых частиц и другие особенности. Эти проблемы могут быть частично решены при использовании MPC с «горячей» мишенью.

Примечание: под термином *«горячая» мишень* мы понимаем мишень MPC, нагретую до такой температуры, при которой поток сублимируемых или испаряющихся атомов с её поверхности одного порядка или превышает поток распылённых частиц, или значительно изменяются магнитные свойства материала мишени.

В таких катодных узлах мишень теплоизолируется от охлаждаемого корпуса диода. При определённой плотности мощности имеет место разогрев её до высоких температур, после чего возможна сублимация её поверхности или магнитный фазовый переход, если достигнута точка Кюри. Это позволяет сделать MPC с твердотельной «горячей» мишенью эффективным средством для скоростного осаждения металлических плёнок и ферромагнетиков.

Следует отметить, что такая система сохраняет свои преимущества относительно стандартных технологий получения вакуумных покрытий, где используется только механизм испарения. Это имеет место благодаря наличию в эмиссионном потоке распылённых, высокоэнергетических и ионизированных частиц, а также возможности управления плотностью тока, поступающего на подложку. Эти факторы обычно значительно влияют на свойства получаемых покрытий.

<u>Степень разработанности темы.</u> Первые исследования магнетронных диодов с «горячей» мишенью были выполнены достаточно давно. Показана возможность использования таких МРС для скоростного осаждения покрытий, исследовано влияние температуры мишени на электрические параметры разряда, исследованы свойства получаемых покрытий. Подробно рассматривалось распыление нагретой металлической мишени в реактивной среде. Был выявлен ряд существенных преимуществ данной технологии осаждения, например, ослабление или полное исключение гистерезисных эффектов, возможность повышения скорости осаждения плёнок нитридов или оксидов металлов до значений, характерных для металлических плёнок и т.д.

Но, несмотря на всё это, магнетронные диоды с «горячей» мишенью так и не были изучены в полной мере. Возможно поэтому они не нашли промышленного применения. Особенно это касается распыления ферромагнитных материалов и металлов с высоким давлением насыщенных паров, где такая конструкция MPC должна быть весьма эффективной.

Поэтому мы сделали попытку изучить свойства MPC с «горячей» мишенью и определить особенности формирования металлических покрытий с их помощью. Исследования выполнены на примере хрома и никеля. Плёнки из этих металлов имеют высокую значимость как средство защиты материалов от коррозии. Они используются как адгезионные слои в области микроэлектроники и металлургии, широко востребованы для улучшения механических свойств поверхности, используются в декоративных целях. Следует отметить, что Cr имеет очень высокое давление насыщенных паров. Поэтому активно сублимирует при относительно OH даже невысоких температурах.

Ni относится к классу ферромагнитных материалов, его температура в точке Кюри невелика (627 К). Это открывает возможность для получения покрытий путём магнетронного распыления парамагнитной Ni мишени. Поэтому необходимо показать роль типа мишени («горячая» или охлаждаемая) на параметры процесса осаждения покрытий и на их свойства.

раб<u>оты</u> нашей Таким образом, цель состоит В установлении покрытий закономерностей процесса осаждения ИЗ хрома И никеля. формирования их свойств при магнетронном распылении «горячей» мишени.

Чтобы достичь её, необходимо решить следующие задачи:

• исследовать баланс энергии на поверхности мишени магнетронного диода;

• изучить особенности работы магнетронных диодов с «горячей» мишенью при распылении хрома и никеля;

• исследовать влияние температуры мишени на скорость осаждения покрытий из хрома и никеля;

• изучить структурные особенности, морфологию поверхности, элементный состав и функциональные (адгезия, твёрдость, модуль упругости, коррозионная стойкость) свойства покрытий из хрома и никеля, полученных с помощью MPC с «горячей» мишенью, в зависимости от режимов её работы.

Научная новизна

• Показана возможность устранения шунтирующего (отводящего) действия «горячей» никелевой мишени на магнитное поле магнетрона. За счёт этого можно увеличить мощность разряда более чем в 2 раза или снизить рабочее давление в камере, а также повысить стабильность электрических параметров разряда в течение цикла распыления.

• Установлено, что при распылении «горячей» хромовой мишени скорость формирования покрытий увеличивается за счёт эмиссии потока сублимированных частиц с поверхности мишени. Процесс осаждения приобретает непрерывный характер даже при использовании импульсного источника питания с малым коэффициентом заполнения импульса.

• Обнаружено, что определяющую роль в формировании баланса энергии на подложке приобретает поток теплового излучения с поверхности «горячей» хромовой мишени.

• Показано, что при распылении «горячей» мишени происходит формирование плёнок хрома и никеля с более упорядоченной микроструктурой, содержащей меньшее количество структурных дефектов, и кристаллиты бо́льших размеров.

• Установлено, что для MPC с «горячей» мишенью по мере повышения плотности потока энергии на подложку металлические плёнки имеют более низкие показатели по твёрдости и механической прочности, а их коррозионная стойкость повышается на порядок.

Теоретическая значимость работы

• Установлено, что при распылении «горячей» металлической мишени магнетрона в среде аргона создаётся дополнительный источник энергии в область подложки за счёт теплового излучения мишени, вклад которого в общий поток энергии весьма значителен.

• Определены закономерности формирования кристаллической структуры и микроструктуры плёнок хрома и никеля в случае распыления «горячей» металлической мишени.

Практическая значимость работы

1. Установлено, что для планарной дисковой МРС (хромовая мишень) переход в режим «горячей» мишени достигается при плотности мощности разряда 32 Вт/см². В этом случае за счёт сублимации её поверхности скорость осаждения плёнок Сг повышается в 2 раза и более.

2. В случае распыления никелевой мишени при её температуре выше точки Кюри устраняется эффект шунтирования магнитного поля МРС. Это

позволяет исключить недостатки технологий магнетронного осаждения никелевых плёнок.

Полученные в диссертации результаты могут быть использованы при разработке технологий скоростного осаждения коррозионностойких покрытий из хрома и никеля.

Практическая значимость работы подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ.

1. Грант РФФИ №15-08-01632 «Фундаментальные свойства механизмов высокоскоростного осаждения функциональных наноструктурных покрытий с использованием плазмы магнетронных распылительных систем».

2. Грант РНФ 15-19-00026 на тему «Создание оборудования и технологий высокоскоростного осаждения металлических покрытий с использованием магнетронных распылительных систем (MPC)».

3. Грант РФФИ 18-08-00454 «Исследование фундаментальных аспектов режима самораспыления при работе магнетронных распылительных систем с испаряющимися металлическими мишенями и его влияния на свойства осаждаемых покрытий».

<u>Методология и методы исследований.</u> Для изучения структурных свойств покрытий использовались рентгеновская дифракция, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, оптическая спектрометрия плазмы тлеющего разряда, оптическая профилометрия. Были исследованы некоторые функциональные свойства (адгезия, твёрдость, модуль упругости, коррозионная стойкость). Все измерения выполнены в сертифицированных центрах на современном оборудовании, внесённом в Государственный реестр измерительных приборов.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Магнетрон с «горячей» мишенью является эффективным средством для скоростного осаждения металлических плёнок. Скорость осаждения хромовых покрытий при нагреве мишени магнетрона повышается за счёт сублимации атомов с её поверхности при температуре 1500 К и выше. При мишени распылении «горячей» никелевой происходит ослабление шунтирующего (отводящего) действия мишени на магнитное поле магнетрона. существенно повышает эффективность Это магнетронной технологии получения плёнок никеля.

2. При переходе магнетронного диода в режим с «горячей» мишенью плотность потока энергии на подложку значительно возрастает (с 0,2 до 2,2 Вт/см²) за счёт теплового излучения, вклад которого в общий поток энергии может достигать 90%. Это приводит к значительному повышению температуры подложки, что позволяет регулировать свойства осаждаемых покрытий.

3. При распылении «горячей» мишени покрытия из хрома и никеля содержат кристаллиты бо́льших размеров. Им свойственна меньшая концентрация дефектов структуры, твёрдость на 1-2 ГПа ниже и более высокая коррозионная стойкость.

<u>Достоверность полученных результатов</u> подтверждается систематическим характером исследований, использованием современных

приборов и методов измерений, соответствием данных, полученных из расчётов и экспериментов. Результаты носят непротиворечивый характер, взаимно дополняют друг друга и согласуются с современными представлениями о механизмах рассматриваемых процессов.

Апробация результатов работы. Материалы диссертации были представлены и обсуждены на научных семинарах научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга ТПУ, а также на XXXXIII Международной конференции по металлургическим покрытиям и тонким плёнкам, г. Сан-Диего, США, 2016 г.; V Международном конгрессе по радиационной физике и химии конденсированных сред, сильноточной электронике и модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы, г. Томск, 2016 г.; V Международной научно-технической конференции молодых учёных, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике», г. Томск, 2016 г.; XXVII Симпозиуме по физике плазмы и технологиям, г. Прага, Чехия, 2016 г.; XIII Международной конференции «Плёнки и покрытия 2017», г. Санкт-Петербург, 2017 г.; Международном постоянно действующем научнотехническом семинаре «Электровакуумная техника и технология» при НИИ ЭМ МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, 2018 г.

<u>Публикации.</u> Основные материалы диссертационной работы изложены в 7 научных публикациях, шесть из них – статьи в рецензируемых журналах.

Вклад автора заключается в постановке задач диссертации (совместно с руководителем) на основании подготовки критического научным литературного обзора, проведении экспериментов и расчётов, обработке экспериментальных данных, формулировании выводов И положений. выносимых на защиту, написании статей, подготовке докладов и выступлениях на семинарах и конференциях.

<u>Структура и объём работы.</u> Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Она изложена на 138 страницах, содержит 77 рисунков, 16 таблиц и список цитируемой литературы из 131 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

<u>В первой главе</u> представлен критический литературный обзор по теме диссертационной работы. Рассмотрены принципы и особенности техники магнетронного распыления как средства для осаждения металлических покрытий и формирования их свойств. Из анализа этой информации определены пути дальнейших теоретических и практических исследований.

Во второй главе кратко описаны экспериментальное и аналитическое оборудование, методики изучения свойств покрытий, использованные в работе.

<u>Третья глава</u> посвящена изучению особенностей магнетронного распыления «горячих» мишеней на примере хрома и никеля.

В первую очередь требовалось создать конструкции магнетронных диодов, где был бы возможен нагрев распыляемых мишеней до заданного диапазона температур. Для этого была использована модель тепловых и эрозионных процессов в мишени МРС [1]. В ней предполагается, что основной

источник энергии, поступающей на мишень – ток ионов, экстрагируемых из плазмы и ускоряемых в области прикатодного падения потенциала. В качестве источников потерь энергии из мишени принимались в расчёт энергия, расходуемая на распыление и сублимацию атомов с поверхности мишени, потоки тепла, которые уносятся из мишени в результате теплопроводности и за счёт теплового излучения. С помощью вышеописанной модели были рассчитаны температуры Cr и Ni мишеней, скорости распыления и сублимации Cr (рис. 1) для прототипа магнетронного диода с «горячей» мишенью.



Рисунок 1. (*a*) Зависимость температуры поверхности (T_{nob}) «горячей» хромовой мишени и скорости эрозии её поверхности от плотности мощности разряда: 1 – за счёт распыления, 2 – за счёт сублимации. Приведены значения скоростей эрозии мишени, усреднённые по всей её поверхности. (б) Температура поверхности никелевой мишени (T_{muu}) при различной плотности мощности (T_K – граница магнитного фазового перехода никеля).

При распылении хромовой мишени (рис. 1,а) происходит её нагрев до критических температур, где возможна сублимация поверхности. В случае частичной теплоизоляции никелевой мишени достигается температура магнитного фазового перехода (рис. 1,б). Зная температуру и скорость эрозии поверхности мишени для заданного диапазона плотности мощности, были разработаны новые конструкции магнетронных диодов для выполнения настоящей работы. Они должны обеспечить повышенную скорость осаждения Сг покрытий и возможность нагрева никелевой мишени до точки Кюри и выше.

Для анализа рабочих параметров MPC с «горячей» мишенью, а также для изучения влияния типа мишени на свойства покрытий в качестве базовой конструкции использовался магнетрон с охлаждаемой мишенью.

Было получено, что по мере разогрева поверхности металлической мишени наблюдаются снижение напряжения и повышение тока разряда, после чего они незначительно меняются ввиду эрозии поверхности мишени (рис. 2). Длительность стадии стабилизации зависит от плотности мощности разряда.

Расчёты по формуле Ричардсона-Дешмана показали, что при температуре хромовой мишени ~1553 К плотность тока электронов с её поверхности не более 4.10⁻⁷ A/cm². Это существенно ниже, чем за счёт вторичной ион-электронной эмиссии (9.10⁻² A/cm²). Поэтому повышение тока разряда и, соответственно, падение напряжения при поддержании постоянной плотности мощности разряда в случае распыления «горячей» хромовой мишени

достигаются за счёт усиления интенсивности ионизации атомов непосредственно в разрядном промежутке.



Рисунок 2. (*a*) Изменения напряжения и тока разряда при распылении охлаждаемой (I_{xon} , U_{xon}) и «горячей» (I_{cop} , U_{cop}) хромовых мишеней при стабилизации плотности мощности разряда (27,5 Вт/см²). Изменения (δ) тока и (ϵ) напряжения разряда при распылении «горячей» Ni мишени.

В случае распыления никеля напряжения изменения тока И фазовым вызваны магнитным переходом материала мишени. В ослабевает eë результате действие шунтирующее на магнитное поле МРС (рис. 3), а процесс распыления характеризуется условиями, близкими к параметрам распыления парамагнитных материалов, например, меди. Это положительно эффективность влияет на расходования никелевой мишени. Коэффициент её использования (К) повышается с 12 до 28% (рис. 4).

Для магнетронного распыления ферромагнитных характерна материалов сильная зависимость электрических параметров разряда от профиля поверхности эрозии таких мишеней. По мере их распыления изменяются объём И форма ферромагнитной мишени, что вызывает изменения распределения



Рисунок 3. Пространственные распределения магнитного поля над поверхностью Ni мишени по мере её разогрева при плотности мощности разряда 16 Вт/см² в момент времени 40 и 100 с. Показаны распределения магнитного поля при распылении Cu и охлаждаемой Ni мишеней.



Рисунок 4. Фотографии (*a*) «горячей» и (б) охлаждаемой никелевых мишеней.

и амплитуды индукции магнитного поля над её поверхностью. Это приводит к отсутствию стабильности электрических характеристик магнетронного диода и, как следствие, к необходимости применения специальных систем контроля процесса осаждения. В конструкции магнетронного диода с охлаждаемой никелевой мишенью за один цикл распыления ток разряда и его мощность в среднем увеличивались на 10,5% (рис. 5). Величина таких изменений сохранялась от цикла к циклу.



Рисунок 5. Изменения тока и мощности разряда при стабилизации напряжения источника питания в случае распыления охлаждаемой (*I*_{xon}, *W*_{xon}) и «горячей» (*I*_{cop}, *W*_{cop}) никелевых мишеней.

ферромагнитных мишеней. Это даёт существенные преимущества как в технологическом плане (повторяемость рабочих параметров), так и для обеспечения постоянства структурных и функциональных свойств покрытий.



«горячей» никелевой мишени.

никелевой мишени изменения электрических характеристик диода происходили в два этапа. Сначала наблюдается скачкообразное повышение значений тока и мощности разряда за счёт фазового магнитного перехода материала мишени, а затем их плавное изменение, но в меньшей степени – только на 2,5%. Поэтому «горячей» магнетронные диоды с магнитной мишенью будут более стабильны. С их помощью процесс Ni плёнок обладает формирования большей повторяемостью, И становится возможным достижение большей плотности мощности разряда при равных условиях с распылением

большинстве B технологий стараются использовать пониженные рабочие давления (0,1 Па и менее). Но для достижения относительно высокой мощности плотности разряда при распылении ферромагнитных материалов принято использовать более низкий вакуум. Снижение давления может быть выгодно с позиции увеличения скорости осаждения и энергии частиц в эрозионном материала, достигающего потоке подложки. Как было показано ранее, при распылении «горячей» никелевой мишени наблюдаются уменьшение напряжения и повышение тока разряда. Для

компенсации этого эффекта поток рабочего газа в камеру (аргона) можно постепенно уменьшать. Это приводит к снижению рабочего давления и к поддержанию постоянными электрических параметров диода. В этом случае можно построить зависимость рабочего давления от времени распыления «горячей» Ni мишени (рис. 6). Например, при распылении «горячей» Ni мишени при плотности мощности разряда 16 Вт/см² и начальном давлении 0,2 Па значения тока и напряжения были 1,33 А и 743 В, соответственно. При переходе материала мишени в парамагнитное состояние давление, необходимое

для поддержания этих электрических параметров, составляет 0,108 Па. Таким образом, MPC с «горячей» Ni мишенью позволяет сформировать разряд с теми же электрическими характеристиками, что и для классического магнетрона, но при пониженном рабочем давлении.

Анализ плазмы, формируемой в магнетронном диоде, позволяет судить о физике процессов, происходящих на поверхности мишени, и их кинетике. На рис. 7 представлены данные изучения оптических спектров плазмы MPC с хромовыми мишенями. При увеличении плотности мощности разряда

интенсивности компонент всех возрастают. Это плазмы обусловлено усилением кинетики формирования разряда и эрозии поверхности Сг мишени. Здесь прослеживается, хорошо также что амплитуды сигналов Ar⁺ и Cr больше для случая распыления «горячей» мишени, соответственно выше ток разряда и плотность потока атомов хрома с поверхности мишени. Это хорошо коррелирует с результатами анализа электрических параметров MPC И расчётов скорости сублимации поверхности мишени.

Ha рис. 8. показаны изменения оптических сигналов компонент плазм в зависимости времени распыления OT мишеней (была никелевых выполнена нормировка относительно сигнала в момент подачи напряжения). В случае использования конструкции «горячей» С мишенью наблюдается увеличение интенсивностей сигнала Ni и Ar $^+$ в течение 40 секунд, после чего они стабилизируются. Длительность этих процессов стабилизации совпадает с достижения точки временем Кюри для рассматриваемой нами конструкции МРС и коррелирует с результатами предыдущих исследований. Повышение амплитуды



Рисунок 7. Оптический сигнал ионов и атомов Cr и Ar в зависимости от плотности мощности разряда при распылении «горячей» и охлаждаемой Cr мишеней в среде Ar (давление в камере 0,2 Па).



температура Кюри).

сигнала Ar⁺ свидетельствует об увеличении тока разряда в системе. Возрастание сигнала Ni указывает на усиление интенсивности эрозии материала мишени.

Скорость роста покрытий и их свойства определяются характеристиками потоков энергии и вещества, поступающих на подложку. Управление ими



Рисунок 9. Зависимости скорости роста Сг покрытий от плотности мощности разряда: 1 – за счёт распыления (расчёт); 2 – за счёт сублимации (расчёт); 3 – полная скорость осаждения (расчёт); • - скорость осаждения из «горячей» мишени (эксп.); • - скорость осаждения из охлаждаемой мишени (эксп.). Показана температура поверхности мишени (*T*_{nos}).

Ha 9 рис. приведены результаты расчётов И экспериментальные данные для скорости осаждения плёнок хрома в зависимости плотности OT мощности разряда. Получено, ЧТО осаждения скорость 3a счёт распыления (кр. 1) растёт линейно. Скорость осаждения 3a счёт сублимации поверхности мишени (кр. 2) становится отличной от нуля при плотности мощности разряда около 24 Вт/см² и далее возрастает по экспоненте. В результате полная скорость осаждения (кр. 3) плёнок Cr нелинейно зависит от плотности мощности разряда. В области до 24 Вт/см² она полностью повторяет вид зависимости скорости

осаждения за счёт распыления, далее – определяется двумя механизмами эрозии поверхности мишени одновременно. При дальнейшем увеличении плотности мощности разряда диод с «горячей» мишенью может обеспечивать существенно бо́льшую скорость осаждения, она будет определяться сублимацией мишени как доминирующим механизмом эрозии её поверхности. При плотности мощности разряда 47 Вт/см² доля сублимированного вещества в осаждаемом потоке будет составлять почти ³/₄ от всего потока частиц.



Плотность мощности, Вт/см² Рисунок 10. Скорость осаждения Ni покрытий при распылении охлаждаемой и «горячей» мишеней.

Ha рис. 10 приведены зависимости скорости осаждения (V) никелевых покрытий от плотности мощности разряда, они имеют «горячей» линейный ВИД. При распылении Vвыше на 20-25%. Это хорошо мишени коррелирует с результатами анализа спектра Увеличение скорости плазмы. осаждения покрытий при распылении никелевой мишени, испытавшей магнитный фазовый переход, было зафиксировано в других работах [2,3]. Мы предполагаем, что увеличение скорости роста Ni покрытий при магнетронном распылении парамагнитной мишени может быть вызвано действием следующих факторов. Во-первых,

снижение поверхностной энергии атомов в мишени, когда она испытывает магнитный фазовый переход, в результате коэффициент распыления повышается на 5–8%. Второй фактор – при достижении магнитного фазового

перехода материала мишени изменяются электрические параметры разряда, которые влияют на скорость распыления поверхности мишени. В режиме «горячей» мишени скорость распыления увеличивается на 9–11% в сравнении с производительностью MPC с охлаждаемой мишенью (для расчётов использован компьютерный пакет TRIM). Здесь может иметь место и процесс вымещения атомов рабочего газа из области мишени потоком распылённых частиц. В этом случае снижается вероятность рассеяния распылённого потока частиц на атомах рабочего газа и его обратной диффузии обратно, к мишени. Однако полного понимания механизма изменения скорости осаждения в случае распыления никеля в парамагнитном состоянии пока не достигнуто, и поэтому требуется проведение дополнительных исследований.

При распылении металлических мишеней в среде инертных газов в качестве основных компонентов энергии, которая поступает на подложку, обычно рассматривается энергия осаждаемых частиц, роль других факторов незначительна. Но при распылении «горячей» мишени следует учитывать тепловое излучение с её поверхности и поток сублимированных частиц. В общем виде плотность потока энергии (*F*), поступающей на подложку, описывается как:

$$F = F_{\text{изл}} + F_{\text{конд}} + F_{\text{кин}}, \qquad (1)$$

где F_{usn} – плотность потока теплового излучения, $F_{\kappa o h \partial}$ – плотность потока тепла, выделяющегося на поверхности подложки при конденсации распылённых и сублимированных атомов, $F_{\kappa u h}$ – плотность потока кинетической энергии распылённых и сублимированных атомов, ионов, достигших подложки.

На рис. 11 приведены расчёты плотности потока энергии (F) на подложке при распылении Cr мишени от плотности мощности разряда (Q).



Рисунок 11. (*a*) Зависимость *F* от плотности мощности разряда при распылении «горячей» и охлаждаемой Сг мишеней. (б) Распределение плотности потока энергии при распылении «горячей» Сг мишени: $F_{\kappa ond, cy6}$ и $F_{\kappa ond, cy6}$ – за счёт конденсации сублимированных и распылённых атомов, $F_{\kappa un, cy6}$ и $F_{\kappa un, cy6}$ – за счёт кинетической энергии сублимированных и распылённых атомов.

Наблюдается существенное различие (на порядок) плотности потока энергии на подложку при распылении «горячей» и охлаждаемой Сг мишеней. Значительную роль в формировании потока энергии на подложке приобретает тепловое излучение нагретой металлической мишени. В диапазоне *Q* от 6 до 24 Вт/см² более 90% всего потока энергии поступает на подложку от этого

источника. По мере повышения плотности мощности разряда заметным становится вклад потока кинетической энергии сублимированных частиц, а при



15 18 21 24 27 Q, Вт/см⁻ Рисунок 12. Распределение плотности потока энергии на подложку: $F_{u_{37}}$ – за счёт теплового излучения мишени, $F_{\kappa u H}$ – за счёт кинетической энергии осаждённых частиц и ионов из плазмы, $F_{\kappa 0 H O}$ – за счёт конденсации осаждённых частиц, F – общая плотность потока энергии на подложку.



Рисунок 13 – Процесс осаждения металлических покрытий с помощью магнетронного диода при сублимации материала мишени: *Т* – период импульса, *t_{имп}* – длительность рабочего импульса.



Рисунок 14. Температура подложки при распылении охлаждаемой и «горячей» никелевых мишеней (16 Вт/см², 0,2 Па).

64 Вт/см² он превалирует над остальными компонентами энергии.

При подаче потенциала смещения значимую роль в балансе энергии на подложке приобретает поток кинетической энергии осаждённых частиц и ионов (*F*_{кин}). Его вклад возрастает с 4,8 до 34,3% по мере повышения потенциала смещения до -40 В (рис. 12). Это вызвано увеличением потока ионов из плазмы на Поэтому подложку. даже С **VЧЁТОМ** весомого потока вклада излучения в общий поток теплового энергии на подложку, роль потенциала смещения сохраняется, хоть В существенной меньшей мере по сравнению с магнетронным распылением

охлаждаемой мишени.

В общем виде процесс осаждения покрытий при распылении «горячей» металлической мишени может быть описан следующей схемой (рис. 13).

1. На подложку непрерывно поступают сублимированные частицы и поток лучистой энергии от нагретой мишени.

2. При подаче разности потенциалов между катодом и анодом магнетронного диода создаётся направленный поток распылённых частиц и ионов плазмы.

3. Процесс осаждения приобретает непрерывный характер в отличие от систем распыления охлаждаемой мишени с импульсным источником питания, где потоки энергии и вещества достигают подложки в импульсно-периодическом режиме.

При распылении «горячей» Ni мишени температура подложки увеличивается быстрее, чем при магнетронном распылении охлаждаемой мишени (рис. 14). Расчёты показывают, что для случая распыления «горячей» мишени плотность потока энергии на подложку составляет 0,15 Вт/см², а для охлаждаемой мишени – не более 0,03 Вт/см². Учитывая то, что повышение скорости осаждения покрытий не так значительно (~в 1,25 раз), то основной вклад в увеличение плотности потока энергии на подложку вносит тепловое излучение с поверхности мишени.

<u>Четвертая глава</u> диссертации посвящена изучению влияния параметров магнетронного диода с «горячей» мишенью на свойства покрытий из Cr и Ni.

Первоначально были исследованы структурные характеристики покрытий. характерна объёмноцентрированная Для хромовых плёнок кубическая решётка (рис. 15). Обнаружено, что преобладающее направление роста для Cr плёнок (2 мкм), полученных путём распыления охлаждаемой мишени, при увеличении плотности мощности разряда изменяется от (110) к распыления (200).Покрытия, полученные путём «горячей» мишени. характеризуются наличием интенсивного рефлекса (110) и небольшого пика (211). Формирование текстуры (110) происходит в том случае, когда концентрация островков плёнки на поверхности конденсации увеличивается. За счёт создания потока сублимированных частиц, достигающих подложки непрерывно, число центров конденсации на поверхности подложки должно увеличиваться. Таким образом, формирование хромовых покрытий с текстурой (110) будет характерно для распыления «горячей» мишени.



Рисунок 15. Рентгенограммы плёнок хрома, осаждённых с помощью MPC с (*a*) охлаждаемой и (б) «горячей» мишенями. Представлены размеры кристаллитов.

При распылении охлаждаемой мишени размер области когерентного рассеяния (ОКР) уменьшается с повышением плотности мощности разряда. В случае МРС с «горячей» мишенью, наоборот, размер зерна по ОКР повышается. В целом для таких покрытий характерны бо́льшие размеры областей когерентного рассеяния.

На рис. 16 показаны рентгеновские спектры Ni покрытий. Плёнки, полученные из охлаждаемой мишенью, не имеют преимущественной ориентации структуры. Но если использована «горячая» мишень, то они текстурированы по направлению (111), а при увеличении толщины до 3,72 мкм - по рефлексу (220). Используя формулу Дебая-Шеррера, были рассчитаны кристаллитов никелевых покрытиях. При размеры В распылении ферромагнитной никелевой мишени они равны 16 нм, а в случае «горячей» мишени размер зерна увеличивается до 19-25 нм, что обусловлено повышением диффузии адсорбированных атомов на поверхности подложки в результате повышения плотности потока энергии на неё.



Рисунок 16. Рентгенограммы плёнок никеля, полученных при распылении (*a*) охлаждаемой и (б) «горячей» мишеней.

В образцах обнаружены сжимающие напряжения, амплитуда которых меньше при распылении «горячей» мишени (таблица 1). Здесь важную роль приобретает отжиг дефектов на границах зёрен и дислокациях в плёнке при повышенной температуре подложки в режиме «горячей» мишени [111]. Таким образом, при распылении «горячих» мишеней преимущественно формируются покрытия с одним доминирующим направлением роста, с бо́льшими размерами зёрен и меньшей амплитудой остаточных напряжений.

| Тип мишени | <i>h</i> , мкм | a, Å | <i>d</i> , нм | - <i>σ</i> 111, ΓΠa | σ220, ГПа | | |
|--|----------------|--------|---------------|------------------------|-----------|--|--|
| «горячая» | 1,07 | 3,5128 | 19 | -0,24 | - | | |
| | 1,76 | 3,5140 | 19 | -0,25 | - | | |
| | 3,72 | 3,5193 | 25 | - | -1,86 | | |
| охлаждаемая | 2,25 | 3,5122 | 16 | -0,46 | -2,39 | | |
| | 3,45 | 3,5149 | 16 | -1,34 | -2,00 | | |
| Примечание: <i>h</i> – толщина покрытия, <i>a</i> – параметр решётки, <i>d</i> – размер | | | | | | | |
| кристаллитов по ОКР, σ_{111} и σ_{220} – остаточные напряжения по Ni (111) и Ni (220). | | | | | | | |

Таблица 1 – Данные рентгеноструктурного анализа никелевых покрытий

Условия осаждения покрытий при магнетронном распылении играют важную роль в формировании их структуры, которая оказывает существенное влияние на характеристики покрытий. В настоящей работе исследована микроструктура покрытий из Cr и Ni, выполнен анализ полученных данных в



Рисунок 17. Микроструктура хромовых плёнок при распылении (*a*) охлаждаемой и (б) «горячей» мишеней при плотности мощности разряда 27,5 Вт/см².

соответствии с классической моделью структурных зон, описанной Торнтоном.

Полученные данные микроскопии показывают (рис. 17), что плёнки хрома имеют различную микроструктуру. В первом случае наблюдается рост конусообразных зёрен с бо́льшим числом пор и неоднородностей. Ширина столбцов достигает 200–250 нм. Такая микроструктура хорошо коррелирует с модельными представлениями и находится в соответствующей зоне (гомологическая температура $T^*=0,176 \rightarrow$ на границе зоны I и зоны T). При работе с «горячей» мишенью плотность потока энергии на подложку усиливается, это приводит к изменению значения температуры на поверхности конденсации $T^*=0,287$. Поэтому здесь покрытия более упорядочены и однородны.

На рис. 18 представлены фотографии поперечного скола Ni покрытий. Покрытия, полученные при распылении охлаждаемой мишени ($T*=0,19 \rightarrow$ зона *I*), характеризуются пористой И неоднородной структурой на толщине покрытия до ~1,35 мкм. При превышении этой толщины ОНИ более становятся



Рисунок 18. Микроструктура никелевых плёнок при распылении (*a*, б) охлаждаемой и (*b*, *c*) «горячей» мишеней.

гомогенными, а концентрация дефектов значительно уменьшается. По мере осаждения плёнки происходит разогрев поверхности, где она конденсируется. Это вызывает усиление диффузии адатомов, в результате чего может быть сформирована более совершенная микроструктура. При распылении «горячей» мишени Ni покрытие растёт в виде «столбов», ширина которых 50–100 нм. Это вызвано увеличением гомологической температуры T^* до 0,29, что приводит к формированию микроструктуры плёнки, соответствующей *зоне T*.

На рис. 19 показано, что никелевое покрытие, полученное путём распыления «горячей» мишени, имеет структурные элементы большего размера.



Рисунок 19. Морфология поверхности Ni покрытий, полученных путём распыления (*a*) охлаждаемой и (б) «горячей» мишеней.

Таким образом, при распылении «горячей» металлической мишени за счёт увеличения потока энергии на подложку покрытия имеют более упорядоченную микроструктуру с меньшей концентрацией структурных дефектов.

Покрытия из хрома и никеля находят широкое применение в качестве адгезионных покрытий, используются как барьерные слои в многослойных материалах для управления размером зёренной структуры, морфологии поверхности и величиной остаточных напряжений в таких покрытиях. Но для



Рисунок 20. Твёрдость плёнок хрома, сформированных с помощью MPC с охлаждаемой и «горячей мишенями.

того, чтобы стало возможно применение магнетронов с «горячей» мишенью для получения покрытий такого рода, необходимо иметь данные о влиянии типа распыляемой мишени на механические свойства покрытий.

На рис. 20 видно, что твёрдость плёнок Cr (с толщиной 2 мкм), повышается с ростом плотности мощности разряда. Твёрдость образцов, полученных с помощью MPC с «горячей» мишенью, на 1-2 ГПа ниже, при использовании чем системы С Злесь охлаждаемой мишенью. важным представляется изменение размеров зёрен,

обнаруженное при рентгеноструктурном анализе. Принято считать, что твёрдость покрытий максимальна при определённом значении размера зерна (~20-50 нм) и значительно снижается при его повышении (эффект Холл-Пэтча). При увеличении толщины Сг покрытий их твёрдость повышается до 14,2 ГПа, когда используется МРС с охлаждаемой мишенью, и снижается до 8,2 ГПа – при распылении «горячей» мишени. Существенное падение *H* для второго образца обусловлено повышением размера зёрен и шероховатости поверхности, что вызвано нагревом подложки с течением времени осаждения плёнки.



Рисунок 21. Механическая прочность плёнок Сг при распылении охлаждаемой и «горячей» мишеней.

толщина плёнок увеличивается.

При анализе механических свойств покрытий часто прибегают к изучению соотношения их твёрдости к модулю Юнга (*H*/*E*). Эта характеристика позволяет судить механической 0 прочности при воздействии нагрузки на них. На рис. 21 представлены результаты расчётов этого показателя для плёнок Cr. Установлено, что механическая прочность Cr покрытий при распылении «горячей» мишени незначительно снижается сравнению ПО со случаем использования охлаждаемой мишени. Но эта тенденция только усиливается, если Это формированием более вызвано

крупнозернистой структуры, которая менее устойчива к механической нагрузке.

На рис. 22 представлены фотографии поверхности Cr покрытий после испытаний на адгезионную прочность. Ввиду того, что они характеризуются достаточно высокой адгезией к подложке, в эксперименте исследовалась зависимость величины нагрузки, при которой происходит образование поперечных трещин в образце, от условий осаждения (L_{CI}).

Получено, что при увеличении плотности разряда мощности происходит повышение стойкости образцов К образованию поперечных трещин. Это может быть результатом повышения механической прочности плёнок. С другой стороны, покрытия, осаждаемые помощью MPC с «горячей» более мишенью. имеют высокие значения *Lc1*. По всей видимости, это связано с тем, что данные образцы имеют меньшее количество структурных дефектов, которые присутствии В



Рисунок 22. Фотографии поверхности Cr покрытий толщиной 2 мкм после испытаний на адгезию. Здесь указаны режимы осаждения образцов и значения L_{Cl} .

механической нагрузки могут трансформироваться в более значимые нарушения целостности структуры плёнки.

На рис. 23 представлены результаты измерения твёрдости и расчёты

соотношения Н/Е для плёнок никеля, полученных путём распыления охлаждаемой И «горячей» мишеней. Из них следует, что при распылении «горячей» мишени твёрдость никелевых образцов снижается. Здесь основной вклад



вносит повышение размеров зерна относительно случая классического магнетронного распыления, обнаруженное при анализе структуры таких плёнок. При этом механическая прочность никелевых плёнок слабо зависит от типа используемой мишени.

Анализ зависимости механических свойств плёнок хрома и никеля позволил выявить снижение их твёрдости и механической прочности в случае использования MPC с «горячей» мишенью, которое обусловлено увеличением размеров зёрен и снижением количества дефектов в таких плёнках.

B настоящее время процесс получения коррозионностойких магнетронного распыления широко исследуется в плёнок С помощью зависимости от условий их формирования. Поэтому актуальна тема поиска позволяющих повысить коррозионную условий осаждения, стойкость магнетронных плёнок. Для изучения влияния типа мишени на коррозионную стойкость покрытий из хрома и никеля были проведены их испытания при использовании электрода-сравнения из Ag/AgCl, помещённого в раствор KCl.



Рисунок 24. Поляризационные кривые для плёнок из Cr на подложках из стали ст3пс в растворе 3,5% NaCl.

Ha 24 рис. представлены результаты потенциодинамических исследований хромовых покрытий В растворе 3,5% NaCl. При нанесении Cr покрытий на подложку из стали ст3пс снижается плотность тока коррозии приблизительно на один порядок (с 2.10-7 до 2·10⁻⁸ А/см²). Потенциодинамическая кривая для Cr плёнки, полученной путём «горячей» мишени, имеет распыления возрастающий Для ВИД. образца, осаждённого с помощью классической МРС, при U более 0,5 В плотность тока резко увеличивается. коррозии Это

свидетельствует о повышении интенсивности электрохимической реакции ввиду протравливания модифицирующего покрытия.



Рисунок 25. Фотографии поверхности плёнок хрома при распылении (*a*) охлаждаемой и (*б*) «горячей» мишеней после испытаний в растворе 3,5% NaCl.

На рис. 25 показаны поверхности Cr покрытий после потенциодинамических испытаний в растворе 3,5% NaCl. первом рисунке Ha наблюдается значительное количество кратеров co средним диаметром 1-3 мкм несколько больших И размером до 20 отверстий, МКМ, плёнке. Это В

свидетельствует о том, что электрохимическая реакция на поверхности покрытия проходит не равномерно, а локально, в области накопления структурных дефектов. В случае распыления «горячей» мишени, покрытие из хрома имеет более однородную поверхность, но с образованиями, размером до 4–5 мкм, которые распределены равномерно по ней. Эти результаты подтверждают более высокую стойкость таких плёнок в среде 3,5% NaCl.

Для изучения коррозионной стойкости Ni плёнок на подложках из стали 12х18н10т были выполнены потенциодинамические испытания В КОН (рис. растворе 4M26). Можно утверждать, что модифицирование подложки Ni покрытием позволяет снизить плотность тока коррозии от 7·10⁻⁶ до (3-5)·10⁻⁷ А/см². Наблюдается различное поведение поляризационной кривой для образцов, полученных путём распыления охлаждаемой и «горячей» мишеней, в области потенциала от -0,3 до -0,1 В. В этом диапазоне плотность тока коррозии меньше для второго образца,



Плотность тока коррозии, А/см² Рисунок 26. Поляризационные кривые Ni плёнок в растворе 4M КОН. Пунктирными линиями показана плотность тока коррозии.

здесь процесс коррозии протекает более медленно.

Таким образом, более высокой коррозионной стойкостью обладают подложки из стали, модифицированные в плазме магнетронного диода с «горячей» мишенью. В этом случае Ni покрытия имеют более однородную и гомогенную микроструктуру с меньшей концентрацией структурных дефектов.

Основные выводы по диссертации.

1. Магнетронный диод с «горячей» хромовой мишенью обладает большей производительностью, чем классические МРС, что обусловлено сублимацией поверхности мишени при её нагреве до ~ 1500 К и выше. Ввиду этого процесс осаждения приобретает непрерывный характер даже при использовании импульсного источника питания с малым коэффициентом заполнения импульса.

2. При использовании магнетронного диода с «горячей» мишенью для распыления никеля можно увеличить мощность разряда (более чем в 2 раза) или снизить рабочее давление в камере за счёт устранения негативного шунтирующего действия мишени на магнитную систему магнетрона.

3. Наблюдается существенное повышение плотности потока энергии на подложку за счёт теплового излучения с поверхности «горячей» металлической мишени (до 2,2 Bt/cm²). Его вклад может составлять до 90% от общего потока энергии.

4. При распылении «горячей» металлической мишени формируются текстурированные покрытия с одним преобладающим направлением роста кристаллитов, размер которых заметно повышается в сравнении со случаем магнетронного распыления охлаждаемой мишени.

Хромовые И никелевые покрытия, полученные 5. С помощью магнетронного диода с «горячей» мишенью, характеризуются более упорядоченной И однородной микроструктурой. Они имеют меньшее количество структурных дефектов, более низкие показатели твёрдости и механической прочности.

6. Коррозионная стойкость покрытий, сформированных путём распыления «горячей» мишени, выше. Коррозия таких плёнок проходит

Список цитированной литературы

1. Bleykher, G.A. Evaporation factor in productivity increase of hot target magnetron sputtering systems / G.A. Bleykher, A.O. Borduleva, V.P. Krivobokov, D.V. Sidelev // Vacuum. -2016. - v. 132. - p. 62-69.

2. Konov, D.A. Angular dependence of sputtering for nickel in ferro and paramagnetic states / D.A. Konov, A.S. Mosunov, G.A. Adamov, L.B. Shelyakin, V.E. Yurasova // Vacuum. -2001. - v. 64. - p. 47-53.

3. Caillard, A. Energy transferred from a hot nickel target during magnetron sputtering / A. Caillard, M. El'Mokh, N. Semmar, R. Dussart, T. Lecas, A.-L. Thomann // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2014. – v. 42. – p. 2802–2803.

Основные работы, опубликованные по теме диссертации

1. Sidelev, D.V. High-rate magnetron sputtering with hot target / D.V. Sidelev, G.A. Bleykher, V.P. Krivobokov, Z. Koishybayeva // Surface and Coatings Technology. -2016. -v. 308. -p. 168–173.

2. Sidelev, D.V. Evaporation factor in productivity increase of hot target magnetron sputtering systems / G.A. Bleykher, A.O. Borduleva, V.P. Krivobokov, D.V. Sidelev // Vacuum. -2016. - v. 132. - p. 62-69.

3. Sidelev, D.V. A comparative study on the properties of chromium coatings deposited by magnetron sputtering with hot and cooled target / D.V. Sidelev, G.A. Bleykher, M. Bestetti, V.P. Krivobokov, A. Vicenzo, S. Franz, M.F. Brunella // Vacuum. -2017. - v. 143. - p. 479-485.

4. Сиделёв, Д.В. Высокоскоростное осаждение металлических покрытий с помощью плазмы магнетронного разряда / Г.А. Блейхер, А.В. Юрьева, В.П. Кривобоков, Д.В. Сиделёв // Наукоёмкие технологии в проектах РНФ. Сибирь – Т.: Изд-во НТЛ. – 2017. – 428 с.

5. Sidelev, D.V. Magnetron sputtering with hot solid target: thermal processes and erosion / A.O. Borduleva, G.A. Bleykher, D.V. Sidelev, V.P. Krivobokov // Acta Polytechnica. $-2016. - v. 56. - N_{\odot} 6. - p. 425-431.$

6. Sidelev, D.V. Hot target magnetron sputtering for ferromagnetic films deposition / D.V. Sidelev, G.A. Bleykher, V.A. Grudinin, V.P. Krivobokov, M. Bestetti, M.S. Syrtanov, E.V. Erofeev // Surface and Coatings Technology. -2018. - v. 334. - p. 61-70.

7. Sidelev. D.V. Deposition of Cr films by hot target magnetron sputtering on biased substrates / Sidelev D.V., Bestetti M., Bleykher G.A., Krivobokov V.P., Grudinin V.A., Franz S. Vicenzo A., Shanenkova Y.L. // Surface and Coatings Technology. -2018. -v. 350. -p. 560–568.