

УДК 621.384

## ГЕНЕРАТОР ГАЗОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ НА ОСНОВЕ РАЗРЯДА С ИНЖЕКЦИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2011 г. А. В. Визирь<sup>\*,\*\*</sup>, Е. М. Окс<sup>\*,\*\*</sup>, А. В. Тюнков<sup>\*,\*\*</sup>, М. В. Шандриков<sup>\*</sup>

*\*Институт сильноточной электроники СО РАН  
Россия, 634055, Томск, просп. Академический, 2/3  
E-mail: tyunkov@opee.hcei.tsc.ru*

*\*\*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники  
Россия, 634050, Томск, просп. Ленина, 40*

Поступила в редакцию 13.09.2010 г.

Модернизация разработанного ранее генератора плазмы на основе самостоятельного газового разряда с инжекцией электронов обеспечила возможность получения газометаллической плазмы, и соответственно, многоэлементных композиционных (в том числе оксидных) покрытий с регулированием состава и долевого соотношения компонентов. Исследованы характеристики разрядной системы и определены оптимальные пути увеличения скорости осаждения покрытий. Созданное устройство отличается устойчивой работой в атмосфере кислорода в течение длительного срока эксплуатации, а также отсутствием капельной фракции.

### ВВЕДЕНИЕ

Сложные композиционные структуры (Ti–Al–N, Ti–Si–N, Ti–Al–Si–N, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, ZnO : Al, BiFeO<sub>3</sub> и др.) представляют интерес в качестве функциональных покрытий, обеспечивающих определенные поверхностные свойства различных материалов. Среди них следует отметить сверхтвердые и теплосберегающие покрытия, а также оптические светофильтры, сенсорные экраны, нагреватели, элементы памяти, терпературные датчики и многое другое [1–3].

Для получения такого рода покрытий традиционно используют устройства на основе магнетронного или вакуумного дугового разряда. При этом для создания многоэлементных композиционных покрытий используют либо несколько отдельных плазменных источников, каждый из которых обеспечивает определенный элемент напыляемого покрытия [4], либо один источник с составным (мозаичным) или спеченным композиционным катодом [5, 6].

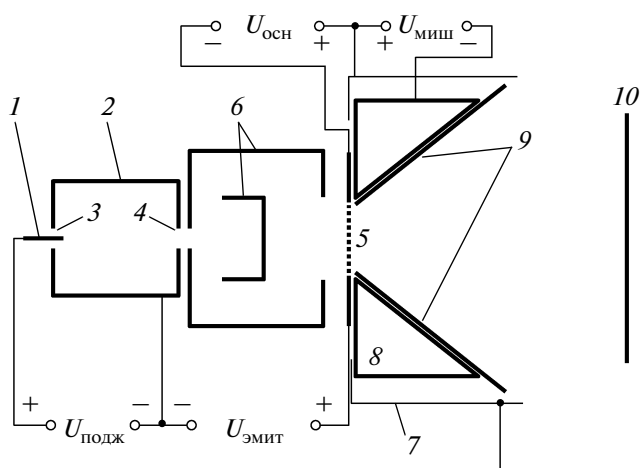
Известными недостатками магнетронных распылительных систем являются неравномерная выработка катодов и нестабильные параметры разряда при работе в атмосфере кислорода, что связано с образованием на поверхности катода оксидной пленки [7]. Принципиальной проблемой устройств на основе вакуумной дуги является наличие в плазменном потоке так называемой капельной фракции [8]. Использование в таких источниках специальных фильтров [9] снижает эффективность транспортировки генерируемого

плазменного потока и, соответственно, скорость нанесения покрытий.

Двухступенчатая разрядная система с инжекцией электронов выгодно отличается возможностью эффективной генерации однородной объемной газовой плазмы высокой плотности и минимальным уровнем загрязнений [10–13]. На основе такой разрядной системы созданы ряд ионных источников [14–16] и генераторов плазменных потоков [17, 18] с более высокими параметрами и широкими функциональными возможностями.

Потребность в создании многоэлементных слоев различных металлов обусловила целесообразность модернизации газоразрядных устройств такого типа, обеспечивающей возможность генерации наряду с газовыми ионами и ионов различных металлов. Для этого в области генерации плазмы размещают распыляемые металлические электроды (мишени), на которые подается отрицательное смещение.

Такой подход, на наш взгляд, имеет ряд преимуществ. Инжекция энергетичных электронов обеспечивает стабильные параметры разряда и плазмы, в том числе и в атмосфере химически активного кислорода. Плавное регулирование доли металлического компонента в синтезируемом покрытии может осуществляться простым изменением потенциала отрицательного смещения соответствующей группы мишеней. Благодаря равномерному ионному травлению, материал мишени используется более эффективно и, кроме того, отсутствуют условия для образования капельной фракции.



**Рис. 1.** Схема разрядной системы. 1 – поджигающий электрод; 2 – катод эмиттерного разряда; 3 – отверстие для напуска рабочего газа (аргона); 4 – выходная апертура; 5 – сетчатый катод основного разряда (анод эмиттерного разряда); 6 – фильтрующий электрод; 7 – стенки вакуумной камеры; 8 – водоохлаждаемые держатели; 9 – распыляемые мишени; 10 – подложка.

В настоящей статье описаны конструкция, принцип действия и представлены характеристики генератора газометаллической плазмы на основе разряда с инъекцией электронов и распыляемой секционированной мишенью. Экспериментально подтверждена возможность прецизионного регулирования долевого соотношения компонентов в процессе осаждения покрытия.

### КОНСТРУКЦИЯ И ПРИНЦИП РАБОТЫ ГЕНЕРАТОРА ПЛАЗМЫ

Электродная система генератора газометаллической плазмы представлена на рис. 1. По функциональным принципам и конструктивно устройство может быть условно разделено на собственно генератор газовой плазмы и систему распыления. Генератор газовой плазмы состоит из двух последовательных разрядных ступеней – плазменного эмиттера электронов и ячейки основного разряда. Конструкция и принцип работы генератора газовой плазмы подробно описаны в [12].

Система распыления представляет собой дополнительную ячейку тлеющего разряда с секционированным катодом и образована электродами 7–9. Распыляемый электрод состоит из шести плоских трапециевидных металлических мишеней 9 общей площадью  $650 \text{ см}^2$ , закрепленных на водоохлаждаемых держателях 8. Мишени расположены вокруг оси генератора и электрически изолированы друг от друга. При этом для более однородного перемешивания генерируемого плазменного потока распыляемые секции из разных материалов чередуются друг с другом.

Секционирование мишени позволяет использовать для распыления несколько различных металлов (одновременно либо поочередно) и изменять долю определенного распыляемого материала в формируемом на подложке покрытии посредством изменения напряжения смещения каждой из них. Кроме того, секционирование катода при токе разряда  $>1 \text{ А}$  позволяет повысить эффективность системы дугогашения.

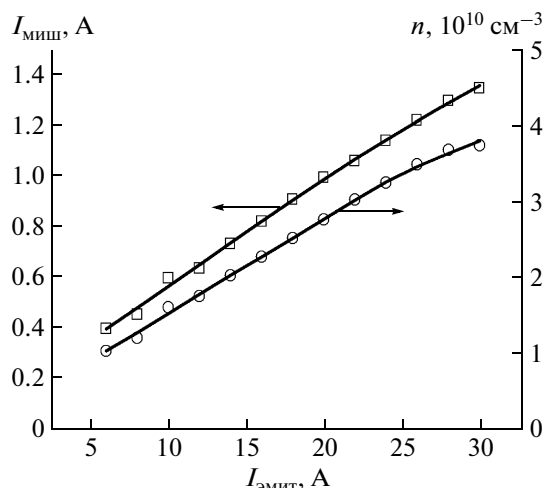
Анодом тлеющего разряда являются заземленные стенки вакуумной камеры 7. Подложка 10 электрически изолирована от электродов генератора плазмы и стенок камеры.

Вакуум в рабочей камере обеспечивался полностью безмасляной системой откачки (сухой спиральный и криогенный насосы). Рабочее давление в вакуумной камере поддерживалось на уровне  $5 \cdot 10^{-4}$  Торр. Вакуумная камера изготовлена из нержавеющей стали. Заземленные стенки вакуумной камеры служили анодом основного и тлеющего разрядов. В качестве рабочего газа использовался аргон высокой чистоты, он напускался в катодную полость первой разрядной ступени. Реактивный газ (в данном случае кислород) подавался непосредственно в вакуумную камеру.

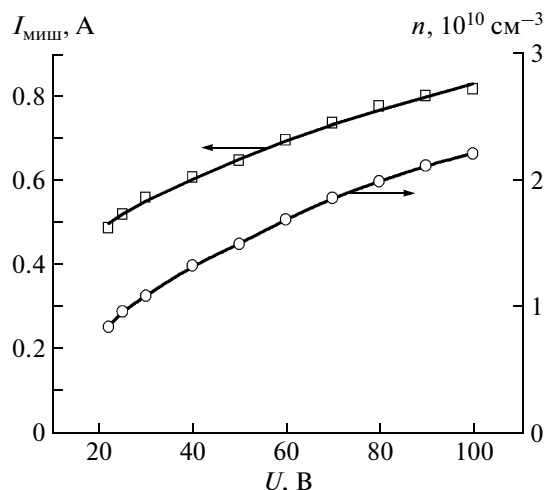
В экспериментах использовались распыляемые мишени из титана и меди. Режим работы генератора – стационарный. В наших экспериментах ток эмиттера ограничивался из соображений максимальной тепловой нагрузки вакуумной камеры и составлял 30 А при кратковременных и 15 А при длительных процессах. Диапазон рабочих значений напряжения основного разряда (второй ступени) составил 20–100 В, при этом ток основного разряда – 10–13 А. Напряжение смещения на распыляемых электродах варьировалось в диапазоне 100–500 В.

Концентрация генерируемой плазмы определялась по ионному току насыщения плоского лэнгмюровского зонда с охранным кольцом, находящимся на расстоянии 30 см от торца генератора, т.е. в области расположения подложки 10.

Устройство работает следующим образом. После зажигания эмиттерного и основного разрядов в полости тлеющего разряда, вблизи распыляемых мишеней, формируется газоразрядная плазма с концентрацией до  $10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Отрицательное высоковольтное электрическое смещение, подаваемое на мишени с требуемым материалом, вызывает их распыление за счет интенсивной бомбардировки ионами аргона (с энергией сотни электронвольт и выше). Поток газометаллической плазмы, содержащей атомы и ионы распыленных мишеней, а также ионы рабочих газов (аргона и кислорода), движется от генератора плазмы в сторону подложки, формируя на поверхности подложки композиционное покрытие. Скорость нанесения покрытия на подложке



**Рис. 2.** Зависимость ионного тока на мишени и концентрации плазмы от тока эмиттерного разряда.  $U_{\text{миш}} = 1000 \text{ В}$ ,  $U_{\text{осн}} = 100 \text{ В}$ ,  $p = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Торр}$ .



**Рис. 3.** Зависимость ионного тока на мишени и концентрации плазмы от напряжения основного разряда.  $I_{\text{эмит}} = 15 \text{ А}$ ,  $U_{\text{миш}} = 1000 \text{ В}$ ,  $p = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Торр}$ .

определяется, главным образом, концентрацией плазмы вблизи распыляемых мишеней 9, амплитудой их потенциала смещения, расстоянием от генератора плазменных потоков до подложки и достигает 1 мкм/ч для оксидных и 5 мкм/ч для металлических покрытий. Ключевыми параметрами, регулирующими состав композиционного покрытия на подложке, являются парциальное давление кислорода в вакуумной камере и потенциалы электрического смещения мишеней.

Для очистки и активации поверхности подложки отрицательное электрическое смещение на мишени не прикладывалось, и кислород в вакуумную камеру не подавался. В этом случае генератор плазменных потоков работал в режиме газовой (аргоновой) плазмы, подвергая поверхность подложки интенсивной бомбардировке высокоэнергетичными ионами аргона.

### ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕНЕРАТОРА ПЛАЗМЫ

В ходе работы проведены ресурсные испытания генератора плазмы (>1000 ч), показавшие стабильные параметры разрядов в условиях генерации плазмы кислорода.

Вольт-амперные характеристики эмиттерного и основного разрядов модернизированного устройства идентичны ранее представленным результатам [11, 12]. Для третьей разрядной ступени зависимость тока тлеющего разряда от тока эмиттера при постоянном электрическом смещении мишеней имеет практически линейный рост (рис. 2). Следовательно, изменяя ток эмиттера, можно регулировать не только количество инжектируемых в объем вакуумной камеры электронов, но и количество ионов, приходящих на распыляемые мишени, при их постоянной энергии. Это дает

эффективный способ увеличения концентрации плазмы в объеме вакуумной камеры и, соответственно, скорости распыления мишеней.

Несомненным преимуществом разрядной системы является отсутствие влияния тлеющего разряда с распыляемыми мишенями (третья ступень) на концентрацию газовой плазмы в объеме, потому что регулирование степени распыления той или иной мишени не оказывает влияния на параметры плазмы вблизи подложки. В то же время необходимо отметить, что внутри усеченного полого катода третьей разрядной ступени при повышении напряжения горения наблюдается увеличение плотности плазмы, вызванное как возрастанием коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$ , так и увеличением энергии вторичных электронов. Этот эффект, в конечном итоге, обеспечивает увеличение скорости распыления мишеней и, следовательно, является положительным фактором в процессе напыления покрытий.

Другим фактором, оказывающим влияние на эффективность распыления мишеней, является напряжение основного разряда (рис. 3). Это влияние обусловлено увеличением концентрации газовой плазмы в непосредственной близости от мишеней при соответствующем увеличении энергии инжектируемых электронов.

Необходимо отметить также положительную роль инжекции электронов в полость катода тлеющего разряда. Фактически третья ступень генератора плазмы (тлеющий разряд с распыляемыми мишенями) использует разновидность несамостоятельного разряда. Ток этого разряда достаточно слабо зависит от напряжения смещения мишеней. Дополнительная инжекция электронов обеспечивает условия, в которых ток тлеющего разряда достигает 0.8 А при давлении  $5 \cdot 10^{-4} \text{ Торр}$  даже

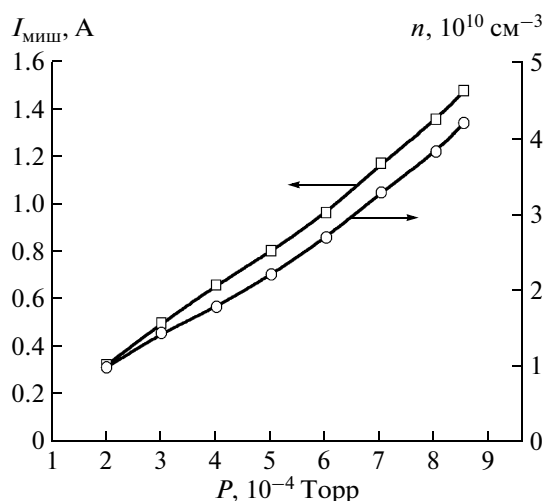


Рис. 4. Зависимость ионного тока на мишени и концентрации плазмы от давления в вакуумной камере.  $U_{миш} = 1000$  В,  $U_{осн} = 100$  В,  $I_{эмит} = 15$  А.

при напряжении на мишенях  $< 500$  В. В общем случае инжекция электронов из области основного разряда в область тлеющего разряда приводит к смещению рабочих параметров тлеющего разряда в область меньших напряжений и давлений (при прочих равных условиях), при этом степень смещения определяется током инжектируемых электронов.

Как и для основного разряда [11], увеличение рабочего давления в вакуумной камере приводит к увеличению тока тлеющего разряда вследствие увеличения концентрации генерируемой объемной плазмы (рис. 4). Однако поскольку с увеличением концентрации нейтралов сокращается длина свободного пробега инжектируемых электронов, то это приводит к локализации генерируемой плазмы вблизи торца генератора. Кроме того, увеличивается количество адсорбированных поверхностью подложки атомов газа, что в конечном итоге ухудшает адгезию покрытий. Поэтому диапазон рабочих давлений ограничивался в пределах  $(5-8) \cdot 10^{-4}$  Торр.

Потенциалы отрицательного электрического смещения мишеней в процессе напыления и процентное содержание материала мишеней в композиционном покрытии

Параметр	Номер образца				
	1	2	3	4	5
$U_{см}(Ti)$ , В	500	500	500	200	100
$U_{см}(Cu)$ , В	100	200	500	500	500
Ti, %	95.3	89.2	37.9	6.5	1.2
Cu, %	4.7	10.8	62.1	93.5	98.8

## СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ti–Cu С РЕГУЛИРУЕМЫМ ПРОЦЕНТНЫМ СООТНОШЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ

Экспериментальные исследования возможности регулирования долевого соотношения компонентов в композиционном покрытии проведены на примере титана и меди. Распыляемый электрод разделен на шесть мишеней, по три в каждой группе. Секции из титана и меди чередовались друг с другом. Покрытие осаждалось на образец стекла  $\varnothing 40$  мм, расположенный на расстоянии 300 мм от торца разрядной системы. Непосредственно перед напылением образцы дополнительно подвергались ионному травлению в плазме аргона.

Ток эмиттерного разряда составлял 11 А, напряжение основного разряда 50 В. Остаточное давление в камере составляло  $5 \cdot 10^{-5}$  Торр, рабочее давление —  $1 \cdot 10^{-3}$  Торр. Электрический потенциал мишеней для каждого из пяти образцов изменялся согласно таблице. Анализ процентного содержания композиционного покрытия осуществлялся последовательным рентгеновским флуоресцентным спектрометром Lab Center XRF-1800.

Представленные в таблице результаты показывают возможность плавного регулирования долевого соотношения компонентов в формируемом на подложке композиционном покрытии при соответствующем изменении электрического потенциала мишеней. Стоит отметить, что измеренная неоднородность распределения композитов покрытия в произвольной точке образца не превышает  $\pm 1.5\%$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный генератор плазмы представляет собой многофункциональное устройство, позволяющее предварительно подготавливать поверхность подложки перед нанесением покрытия, осуществлять ионное ассистирование в процессе роста покрытия, а также создавать различные типы многокомпонентных композиционных покрытий, в том числе оксидных, с регулируемой долей компонентов. При этом устройство обладает стабильными параметрами и высоким ресурсом при работе в атмосфере химически активных газов, в частности, кислорода. Регулирование долевого соотношения компонентов покрытия осуществляется изменением электрического потенциала определенной группы мишеней распыляемого электрода. Равномерное ионное травление мишеней позволяет эффективно использовать материал распыляемых мишеней.

Для заданных размеров вакуумной камеры и рабочего давления существует оптимальная величина рабочего значения напряжения основного разряда, определяющая оптимум энергетической

эффективности генерации плазмы и устройства в целом. В то же время линейная зависимость концентрации газоразрядной плазмы и тока тлеющего разряда с распыляемыми мишенями от количества инжектируемых электронов может быть эффективно использована для повышения концентрации плазмы и увеличения скорости осаждения покрытий, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-08-00321-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jiang N., Shen Y.G., Zhang H.J. et al.* // *Materials Sci. and Engineering: B*. 2006. V. 135. № 1. P. 1.
2. *Бондарь И.В., Дмитриева Е.С., Никитин С.Е. и др.* // *Физика и техника полупроводников*. 2005. Т. 39. № 4. С. 426.
3. *Командин Г.А., Торгашев В.И., Волков А.А. и др.* // *ФТТ*. 2010. Т. 52. № 4. С. 684.
4. *Teer D.J.* // *Patent* № 5,556,519. US. 1996.
5. *Прибытков Г.А., Коржова В.В., Гурских А.В., Андреева И.А.* // *Сб. докладов VII Междунар. конф. "Вакуумные нанотехнологии и оборудование"*. Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПП "Контраст", 2006. С. 239–242.
6. *Шулаев В.М., Андреев А.А., Прибытков Г.А. и др.* // *Физическая инженерия поверхности*. 2008. Т. 6. № 1–2. С. 105.
7. *Эмиссионные свойства материалов: Справочник* / Под. ред. В.С. Фоменко. Киев: Наук. думка, 1970.
8. *Аксенов Д.С., Аксенов И.И., Стрельницкий В.Е.* // *Вопросы атомной науки и техники*. 2007. № 6. С. 106.
9. *Аксенов Д.С., Аксенов И.И., Стрельницкий В.Е.* // *Вопросы атомной науки и техники*. 2007. № 2. С. 190.
10. *Визирь А.В., Окс Е.М., Шандриков М.В., Юшков Г.Ю.* // *ПТЭ*. 2003. № 3. С. 108.
11. *Визирь А.В., Окс Е.М., Шандриков М.В., Юшков Г.Ю.* // *Прикладная физика*. 2004. № 6. С. 115.
12. *Vizir A.V., Oks E.M., Shandrikov M.V., Yushkov G.Yu.* // *Proc. VII Conf. Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. Tomsk, Russia. 2004. P. 81–84.
13. *Shandrikov M.V.* // *Proc. IX Intern. Conf. Modification of materials with Particle Beams and Plasma Flows*. Tomsk, Russia. 2008. P. 568–571.
14. *Гаврилов Н.В., Каменецих А.С.* // *ЖТФ*. 2004. Т. 74. № 9. С. 97.
15. *Гаврилов Н.В., Каменецих А.С.* // *ЖТФ*. 2007. Т. 77. № 3. С. 12.
16. *Anders A., Baldwin D.A., Vizir A.V. et al.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2008. V. 79. № 2. P. 02B302-02B302-3.
17. *Vizir A.V., Oks E.M., Shandrikov M.V.* // *Ibid.* P. 02B719-02B719-3.
18. *Vizir A.V., Tyunkov A.V., Shandrikov M.V.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2009. V. 80. № 2. P. 023301-023301-4.