

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МИШЕНЕЙ

С.Д. Латушкина, И.М.Романов, О.И. Посылкина, А.Г. Артемчик
*Физико-технический институт НАН Беларуси,
ул. Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, phti@tut.by*

Исследован процесс осаждения многокомпонентных покрытий Ti-Zr-N с использованием метода магнетронного распыления мишеней различных составов (TiN+Zr, Ti+Zr). Установлено, что применение композиционной мишени TiN+Zr при реактивном магнетронном распылении позволяет повысить скорость осаждения покрытий за счет снижения хемосорбции азота составляющими элементами материала мишени. Показано, что при распылении мишени TiN+Zr формируются покрытия Ti-Zr-N, отличающиеся высокой микротвердостью (до 35 ГПа) в более широком интервале давлений реакционного газа $(1.8-2.6) \cdot 10^{-2}$ Па, чем при использовании мишени Ti+Zr.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление; композиционная мишень; скорость распыления; микротвердость.

FEATURES OF THE FORMATION OF MULTICOMPONENT COATINGS BY MAGNETRON SPUTTERING OF COMPOSITE TARGETS

S.D. Latushkina, I.M. Romanov, O.I. Posylkina, A.G. Artemchik
*Institute of Physics and Technology of the National Academy of Sciences of Belarus,
10 Kuprevicha Str., 220141 Minsk, Belarus, phti@tut.by*

The process of deposition of multicomponent Ti-Zr-N coatings using the method of magnetron sputtering of targets of various compositions (TiN+Zr, Ti+Zr) is studied. It is established that the use of a composite target TiN+Zr in reactive magnetron sputtering allows to increase the deposition rate of coatings by reducing the chemisorption of nitrogen by the constituent elements of the target material. The study of the microhardness of coatings of the Ti – Zr – N shows that when the TiN+Zr target is sprayed, Ti-Zr-N coatings are formed, characterized by high microhardness (up to 35 GPa) in a wider range of reaction gas pressures $(1.8-2.6) \cdot 10^{-2}$ Pa than when using the Ti+Zr target.

Keywords: reactive magnetron sputtering; composite target; melting rate; microhardness.

Введение

Покрытия, осаждаемые методом DC магнетронного распыления, являются базовыми компонентами широкого класса устройств для микро- и нанoeлектроники, фотоники, сенсорной техники, создания материалов с модулируемыми свойствами [1-4]. Магнетронное распыление по сравнению с другими методами осаждения пленок обладает рядом достоинств, основными из которых являются высокая скорость роста покрытий, низкая температура нагрева основы; возможность распыления, как проводников, так и диэлектриков, получение сверхтонких (менее 20 нм) покрытий с меньшими радиационными дефектами. Однако вследствие как термо-

динамической неравновесности процесса формирования покрытий, так и большого количества его технологических параметров, возможность управления фазовым составом и физико-механическими свойствами покрытий является сложной задачей.

Материалы и методы испытаний

Осаждение покрытий методом магнетронного распыления проводилось на модернизированной установке 01ИН-6-008. Для магнетронного распыления использовали мишени (диаметр 46 мм) следующих составов: Ti+Zr (Ti-50 ат.%, Zr-50 ат.%); TiN+ Zr (50:50 атом.% по Ti и Zr), сформированные методом импульсного взрыв-

ного прессования с последующим изотермическим отжигом.

Рабочие величины напряжения и тока магнетрона составляли 380-400 В и 0.25 - 0.30 А соответственно. Давление реакционного газа изменялось в интервале $(1.2-2.6) \cdot 10^{-2}$ Па. Рентгеноструктурный анализ покрытий проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 в интервале углов 30-120 град в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Элементный состав покрытий определяли электронным микросондом JEOL JXA 8500-F. Микротвердость покрытий измеряли нанотвердомером Duramin при нагрузке 25 г.

Результаты исследования

Скорость осаждения покрытий является важным параметром, определяющим производительность технологического оборудования при реактивном магнетронном распылении. В настоящей работе для обеспечения стабильной работы магнетронной распылительной системы и расширения технологических возможностей формирования покрытий с улучшенными физико-химическими свойствами проводились исследования процесса осаждения многокомпонентных покрытий Ti-Zr-N с использованием мишеней различного состава.

Как показали эксперименты, применение композиционной мишени TiN+Zr позволяет повысить скорость осаждения покрытий по сравнению использованием мишени Ti+Zr (рис. 1). По-видимому, это связано с фазовым составом мишеней, используемых при осаждении покрытий. Согласно полученным данным, значения мощности магнетронного разряда для распыления мишени, представляющей композит нитрида титана и циркония (мишень TiN+Zr) ниже, чем при распылении мишени из интерметаллида титан цирконий (мишень Ti+Zr).

Результаты элементного анализа покрытий, осажденных при распылении мишени TiN+Zr в отсутствие реактивного газа в вакуумной камере, свидетельствуют

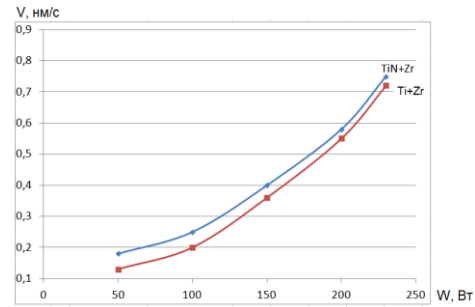


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения покрытий от мощности магнетронного разряда при использовании мишеней различного состава при отсутствии реакционного газа

Fig. 1. Dependence of the deposition rate of coatings on the power of the magnetron discharge when using targets of various compositions in the absence of a reaction gas

о частичном массопереносе молекул TiN из мишени в покрытие (рис. 2).

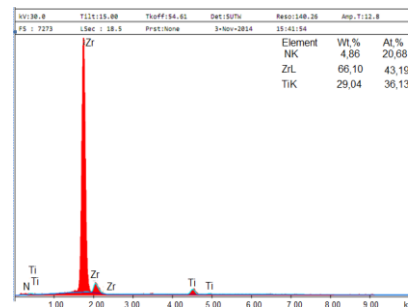


Рис. 2. Элементный состав покрытий при распылении мишени TiN+Zr в отсутствие реактивного газа в вакуумной камере

Fig. 2. The elemental composition of coatings when spraying the target TiN+Zr in the absence of reactive gas in the vacuum chamber

Рентгеновские исследования показали, что при отсутствии в камере азота магнетронное распыление мишени состава (TiN+Zr) приводит к осаждению на подложке покрытий, состоящих из смеси фаз (Ti,Zr)N и чистого Zr (рис. 3).

Доказательством образования твердого раствора является значение параметра решетки $d = 4.4366$ нм, что превышает параметр стехиометрического TiN (4.24 нм), но уступает значению $d = 4.58$ нм для стехиометрического ZrN.

Давление реакционного газа в процессе осаждения покрытий методом магнетронного распыления является одним из важных технологических параметров, определяющих их физико-механические свой-

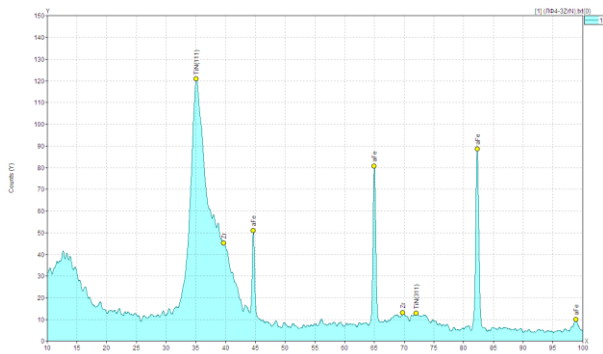


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма покрытия Ti-Zr-N, сформированного распылением мишени (TiN + Zr) в отсутствие азота

Fig. 3-X-ray diffractogram of the Ti-Zr-N coating formed by target sputtering (TiN + Zr) in the absence of nitrogen

ства. Содержание азота в камере может существенно влиять как на скорость осаждения покрытий, так и на их фазовый состав и механические свойства.

Известно, что основным фактором, приводящим к снижению скорости распыления мишени, является образование химических соединений на поверхности последней, имеющих значительно меньший коэффициент распыления [5]. Взаимодействие реактивного газа с материалом мишени магнетрона в реактивном процессе происходит благодаря действию двух механизмов. Первый - хемосорбция, т. е. образование слоя химического соединения на поверхности мишени в результате адсорбции частиц реактивного газа и их химического взаимодействия с атомами мишени. Второй - ионная имплантация, т. е. образование химического соединения под поверхностью мишени в результате внедрения ионов реакционного газа в материал мишени.

Исследования особенностей процесса распыления многокомпонентных мишеней различного состава (Ti+ Zr, TiN+ Zr) для формирования покрытий Ti- Zr -N показали, что при введении азота в вакуумную камеру различие в скорости осаждения сохраняется, изменение состава мишени при замене свободного Ti на соединение TiN является фактором, влияющим на технологический процесс осаждения покрытий Ti-Zr-N. В результате прове-

денных экспериментов установлено, что изменение скорости распыления при введении реактивного газа для мишени TiN+ Zr составляет 20%, в то время как для мишени Ti+Zr эта величина превышает 30% (рис. 4) соответственно. Химическая активность реактивного газа с титаном и цирконием высока, поэтому для мишени Ti+Zr возможно образование нитридного слоя по двум вышеуказанным механизмам, что и приводит к уменьшению скорости распыления мишени. В случае применения мишени TiN+ Zr можно предположить, что в образовании поверхностного нитридного слоя участвует только цирконий, соответственно его толщина и сплошность будут значительно меньше.

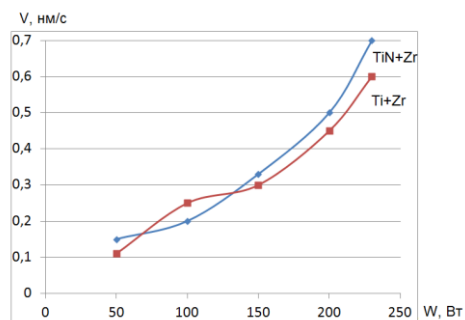


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения покрытий в среде азота ($P_{N_2} = 1.4 \cdot 10^{-2}$) от мощности магнетронного разряда при использовании мишеней различного состава

Fig. 4. Dependence of the deposition rate of coatings in a nitrogen medium ($P_{N_2} = 1.4 \cdot 10^{-2}$) on the power of a magnetron discharge when using targets of various compositions

Установлено, что микротвердость покрытий TiZrN, полученных магнетронным распылением мишеней (TiN+Zr) и (Ti+Zr), имеет различный характер зависимости от значения парциального давления азота P_{N_2} . Покрытия, полученные из мишени (TiN+Zr) выгодно отличаются (рис. 5) наличием достаточно широкого диапазона изменения парциального давления $P_{N_2} = (1.8-2.6) \cdot 10^{-2}$ Па, при котором формируемые пленки обладают высокой твердостью $H_{\mu} = 33-35$ ГПа. Этот результат позволяет предположить, что при промышленном использовании этой технологии упрочнения режущего инструмента покрытия, осажденные из мишени (TiN+Zr), будут

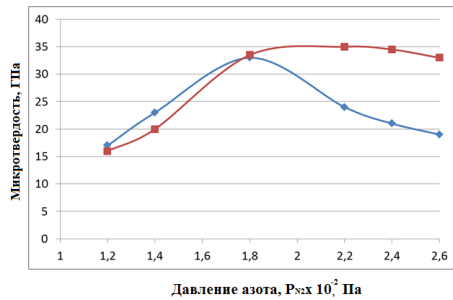


Рис. 5. Зависимость микротвердости (H_μ) от величины парциального давления азота (P_{N2}) для покрытий, полученных из мишеней различного состава: а - (Ti + Zr), б - (TiN + Zr)

Fig. 5. The dependence of the microhardness (H_μ) on the value of the partial pressure of nitrogen (P_{N2}) for coatings obtained from targets of various compositions: а - (Ti + Zr), б - (TiN + Zr)

иметь лучшую воспроизводимость параметра H_μ в сравнении с покрытиями, полученными из мишени (Ti+Zr).

Заключение

Исследованы особенности формирования многокомпонентных покрытий Ti-Zr-N методом магнетронного распыления композиционных мишеней. Показано, что применение композиционной мишени TiN+Zr для реактивного магнетронного распыления на постоянном токе позволяет повысить скорость осаждения покрытий по сравнению с использованием мишени Ti+Zr за счет снижения хемосорбции азота составляющими элементами мишени. Сформированные покрытия Ti-Zr-N отличаются улучшенными физико-механическими свойствами, что связано с увеличением объемного содержания нитридных соединений в составе покрытий вследствие массопереноса материала мишени в покрытие в виде молекул нитрида титана.

Библиографические ссылки

1. Гученко С.А., Еремин Е.Н., Завацкая О.Н., Лауринас В.Ч., Юров В.М. Влияние N₂ и Ar на свойства многокомпонентных ионно-плазменных покрытий 12X18H10T+CU+AL. В сб.: Балакин П.Д., ред. Матер. III Межд. науч.-техн. конференции «Проблемы машиноведения». (23-24 апреля 2019 г.), Омск: Омский гос. техн. университет, 2019: 23-28.
2. Митин Д.М., Сердобинцев А.А. Влияние рассеяния распыленных атомов на скорость роста пленок, полученных методом магнетронного

распыления. *Письма в журнал технической физики* 2017; 43(17): 78-85.

3. Рогов А.В., Капустин Ю. В., Мартыненко Ю. В. Факторы, определяющие эффективность магнетронного распыления. Критерии оптимизации. *Журнал технической физики* 2015; 85(2): 126-134.
4. Латушкина С.Д., Лученок А.Р., Посылкина О.И., Мартинкевич Я.Ю., Романов И.М. Особенности структурообразования многокомпонентных покрытий Ti-Al-B-N, полученных магнетронным распылением в вакууме. *Современные методы и технологии создания и обработки материалов* 2018; (1): 132-139.
5. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. Минск: Техносфера; 2014. 256 с.

References

1. Guchenko S.A., Eremin E.N., Zavaackaja O.N., Laurinas V.Ch., Jurov V.M. Vliyanie N₂ i Ar na svoystva mnogokomponentnyh ionno-plazmennyyh pokrytij 12X18H10T+CU+AL [The effect of N₂ and Ar on the properties of multicomponent ion-plasma coatings 12X18H10T+CU+AL]. V sbornike: Balakin P.D., redaktor. Materialy III Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Problemy mashinovedeniya». (23–24 aprelja 2019 goda), Omsk: Izdatel'stvo Omskij gosudarstven-nij tehniceskij universitet; 2019: 23-28. (In Russian).
2. Mitin D.M., Serdobincev A.A. Vliyanie rassejaniya raspylennyh atomov na skorost' rosta plenok, poluchennyh metodom magnetronnogo raspylenija [The effect of scattering of atomized atoms on the growth rate of films obtained by magnetron sputtering]. *Pis'ma v zhurnal tehniceskoy fiziki* 2017; 43(17): 78-85. (In Russian).
3. Rogov A.V., Kapustin Ju.V., Martynenko Ju.V. Faktory, opredelajushhie jeffektivnost' magnetronnogo raspylenija. Kriterii optimizacii [Factors determining the effectiveness of magnetron sputtering. Optimization criteria]. *Zhurnal tehniceskoy fiziki* 2015; 85(2): 126-134. (In Russian).
4. Latushkina S.D., Luchenok A.R., Posylkina O.I., Martinkevich Ja.Ju., Romanov I.M. Osobennosti strukturoobrazovaniya mnogokomponentnyh pokrytij Ti-Al-B-N, poluchennyh magnetronnym raspyleniem v vakuume [Features of structure formation of multicomponent Ti-Al-B-N coatings obtained by magnetron sputtering in vacuum]. *Sovremennye metody i tehnologii sozdaniya i obrabotki materialov* 2018; (1): 132–139. (In Russian).
5. Berlin E.V., Sejdman L.A. Poluchenie tonkih plenok reaktivnym magnetronnym raspyleniem [Production of thin films by reactive magnetron sputtering]. Minsk: Tehnosfera; 2014. 256 s. (In Russian).