

Е. Г. КОСТИН, д. т. н. А. В. ДЕМЧИШИН

Украина, г. Киев, Институт ядерных исследований,  
Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
E-mail: kostin@kinr.kiev.ua

Дата поступления в редакцию  
20.05 2008 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК  
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

## ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК TiN И TiO<sub>2</sub> В ОБРАЩЕННОМ ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ МАГНЕТРОНЕ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

*Рассмотрена возможность контроля условий получения стехиометрических пленок TiN и TiO<sub>2</sub> по спектральным характеристикам плазмы магнетронного разряда и по изменению разрядного напряжения.*

Магнетронное распыление — один из наиболее применяемых методов осаждения функциональных покрытий в оптике и микроэлектронике. Метод позволяет с высокой эффективностью использовать материал катода, проводить распыление при относительно низких напряжениях (300—600 В) и обеспечивает достаточно высокую скорость осаждения пленок [1].

Обращенные (инвертированные) цилиндрические магнетроны отличаются от прямых магнетронов тем, что в них распыляются внутренние поверхности полых цилиндрических катодов и осаждение происходит со всех сторон на протяженные образцы сложной формы, размещенные внутри катода.

Целью настоящей работы является исследование параметров разряда и оптических спектральных характеристик плазмы обращенного цилиндрического магнетрона [2] для установления их взаимосвязи с парциальным давлением реактивных газов (азот и кислород), а также с составом и свойствами напыленных пленок нитрида и оксида титана.

### Экспериментальная установка

Разработанный магнетрон схематически представлен на **рис. 1**. Он состоит из водоохлаждаемого титанового катода 1 в виде полого цилиндра (диаметр 230 мм, высота 200 мм), вращаемой магнитной системы 2, 3, системы стержневых анодов 5 из немагнитной стали, вращаемых совместно с магнитной системой. В центре катода расположен держатель образца 4. Тубус 8 служит для вывода оптического излучения из разрядной плазмы.

Магнитная система набрана из постоянных магнитов 2 из SmCo, расположенных на магнитопроводе 3. Вращение (6 об/мин) магнитной системы и анодов осуществляется через герметичный ввод.

Постоянные магниты создают на поверхности катода арочное магнитное поле 7 величиной 0,03—0,05 Т. В целом, арочное поле образует над поверхностью катода замкнутую линию, имеющую форму

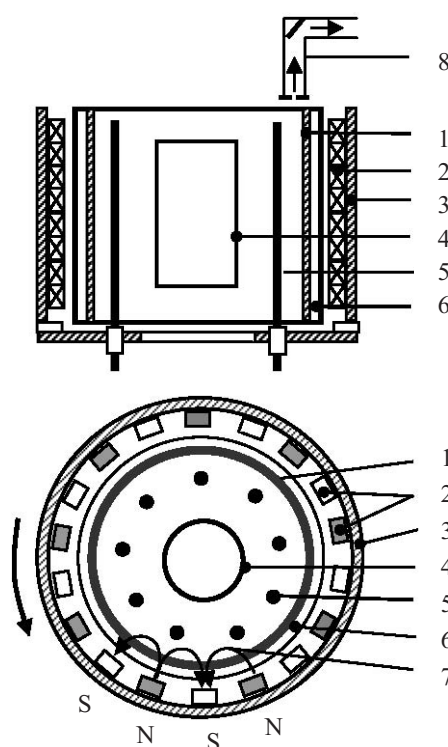


Рис. 1. Обращенный цилиндрический магнетрон:  
1 — катод; 2 — постоянные магниты; 3 — магнитопровод; 4 — образец (подложка); 5 — аноды; 6 — водоохлаждаемая полость; 7 — линии магнитного поля; 8 — тубус

меандра. Такую же форму имеет зона эрозии на катоде. Мощность разряда магнетрона — до 6 кВт.

При движении магнитов зона эрозии вращается вместе с магнитным полем, что обеспечивает равномерность распыления катода без образования эрозионных углублений. Это повышает коэффициент полезного использования материала катода до 80%, что является преимуществом по сравнению с планарными магнетронами.

Вторым преимуществом является стабильность параметров разряда во времени. Известно, что в планарном магнетроне по мере образования углублений на катоде концентрация плазмы в углублениях увеличивается, напряжение разряда ( $U_p$ ) и энергия ионов снижаются, изменяется скорость распыления и распределение толщины покрытия по поверхности подложки. Следствием этого является нарушение

воспроизводимости процесса распыления, т. к. в процессе работы для разной степени эрозии катода необходимо будет различная корректировка тока разряда ( $I_p$ ).

Постоянство электрических параметров разряда особенно необходимо при реактивном осаждении пленок соединений, т. к. для многих соединений стехиометрический состав пленки получается в узком интервале значений  $U_p$  и потока реактивного газа. Величина этого «рабочего интервала» зависит, в том числе, и от геометрических размеров магнетронных систем и используемых мощностей разряда [3].

Третье преимущество рассматриваемого магнетрона состоит в том, что его геометрическая конфигурация создает более высокую, чем у планарных магнетронов, направленность потока распыляемого вещества на подложку.

Вакуум в камере получали турбомолекулярным насосом ТМН-500 и двухступенчатым форвакуумным агрегатом АВР-60 с насосом Рутса, что позволяло сохранять постоянную скорость откачки при напуске газов до давления  $8-9 \cdot 10^{-3}$  торр. Остаточное давление в камере —  $5 \cdot 10^{-6}$  торр. Плазмообразующим газом служил аргон, реактивными — азот и кислород. Каждый газ по отдельному каналу подавался от баллона со сжатым газом в камеру через регулируемый игольчатый клапан (натекатель). Перед натекателями размещались манометры, регистрирующие давление газов на входе натекателей с точностью 1%.

Нагрев образца перед напылением осуществлялся радиационным нагревателем, расположенным над магнетроном. Механизм вертикального перемещения образец опускался в полость катода для напыления. Предварительный нагрев обеспечивал десорбцию паров воды с поверхности подложки, улучшение адгезии и уменьшение внутренних механических напряжений в покрытиях. Держатель образца мог быть цилиндрическим или в форме призмы, на гранях которой располагались плоские подложки размером  $60 \times 100$  мм.

При получении пленок химических соединений необходим контроль содержания реактивного газа в вакуумной камере. Точный контроль по давлению с помощью вакуумметров в этом случае затруднен, т. к. давление реактивного газа существенно (иногда почти на порядок) меньше, чем давление плазмообразующего газа. Разделить вклады двух газов и газов остаточной атмосферы в общем давлении, регистрируемом вакуумметром, с достаточной точностью невозможно. Поэтому эффективным методом контроля может быть спектральный анализ оптического излучения разрядной плазмы магнетрона. Для его осуществления в работе применялся разработанный в Институте физики НАН Украины оптический спектрометр Plasma Spec.

Излучение плазмы выходило через тубус  $\delta$  с поворотным алюминиевым зеркалом в кварцевое окно вакуумной камеры. Стенки тубуса защищают зеркало и окно от запыления. Входная диафрагма на торце тубуса имеет отверстие  $\varnothing 2$  мм. При таком диаметре поворотное зеркало не изменяло коэффици-

ент отражения вследствие запыления в течение 20 ч. С другой стороны окна излучение через собирающую линзу поступало на вход оптоволоконного кабеля и по нему в оптический спектрометр. Дифракционная решетка спектрометра раскладывала излучение в спектр, который регистрировался линейкой приборов с зарядовой связью (ПЗС-линейкой). Сигналы с ПЗС-линейки выводились на компьютер. Регистрировался как спектр в целом, так и выбранные линии спектра в диапазоне длины волны 350—820 нм и временем записи 5 мс.

**Результаты эксперимента**

По обзорным спектрам разряда проведена идентификация линий излучения и выбраны отдельные расположенные линии  $N_2$ ,  $O_2$ , Ti, Ar. Для идентификации линий и выделения накладывающихся линий (Ti с Ar,  $N_2$ ,  $O_2$  и Ar с  $N_2$ ,  $O_2$ ) в камере зажигали тлеющий разряд в чистом азоте, аргоне или кислороде между вспомогательными электродами в режиме практически отсутствующего распыления электродов. По динамике изменения интенсивности выбранных линий (4 линии одновременно) наблюдали за процессом напыления и контролировали постоянство скорости напуска реактивного газа и аргона в рабочем интервале.

На рис. 2 представлены зависимости интенсивности  $F$  некоторых спектральных линий Ti, Ar и  $N_2$  от величины потока азота  $Q(N_2)$  в камеру.

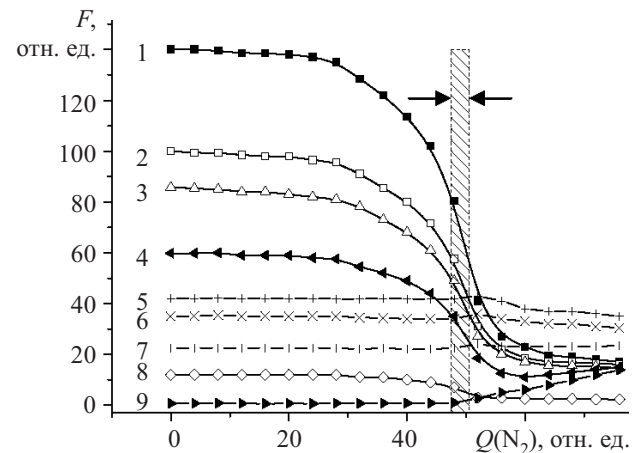


Рис. 2. Зависимости интенсивности излучения линий Ti, Ar,  $N_2$  от величины потока азота при постоянном токе разряда: Ti: 1 — 468,2 нм; 2 — 501,4 нм; 3 — 521,04 нм; 4 — 375,29 нм; 8 — 455,24 нм; Ar: 5 — 603,2 нм; 6 — 687,13 нм; 7 — 641,6 нм;  $N_2$ : 9 — 357,7 нм

(стрелками показана область осаждения пленок TiN)

Видно, что характер всех линий Ti (1, 2, 3, 4, 8) идентичен: интенсивность излучения уменьшается с ростом потока  $N_2$  до некоторого минимума. Это связано с хемосорбцией азота на поверхности титанового катода и образованием нитридов, что вызывает уменьшение скорости распыления титана, а также с меньшим коэффициентом распыления титана ионами азота по сравнению с ионами аргона. В результате уменьшается концентрация атомов титана в разрядном промежутке магнетрона и, соответственно,

интенсивность его излучения. Кроме того, при росте концентрации  $N_2$  в плазме уменьшение интенсивности линий титана может происходить из-за потерь энергии электронов на возбуждение электронно-колебательных полос молекулярного азота и его диссоциацию.

Интенсивность спектральной линии  $Ti$  375,29 нм (кривая 4) после снижения до минимума снова возрастает. Это связано с тем, что вблизи этой линии  $Ti$  есть линия  $N_2$  375,54 нм. Увеличение вклада ее краев в интенсивность линии  $Ti$  регистрируется спектрометром. При малых потоках азота в камеру интенсивность этой линии  $N_2$  незначительна. Одной из отдельно расположенных линий молекулярного азота является линия с длиной волны 357,69 нм. Ее поведение с ростом  $Q(N_2)$  представлено кривой 9. Интенсивность этой линии остается низкой во всей области потоков, вплоть до рабочего интервала (заштрихован), и растет только в зоне, где стехиометрия пленок больше 1. Сколько-нибудь значительных пиков других линий азота в спектре при потоке меньше, чем поток в рабочем интервале, не обнаружено. Поэтому для контроля состава пленок  $TiN_x$  были выбраны не линии азота, а интенсивные линии  $Ti$  (468,19 и 503,59 нм) без близко расположенных линий других элементов.

После пробных напылений пленок  $TiN_x$ , контроля их по цвету, микротвердости и рентгенограммам был выбран узкий рабочий интервал (см. рис. 2) потока реактивного газа, в котором эти свойства получаемых пленок соответствовали стехиометрическому соединению  $TiN$ . Рабочий интервал потока азота находится вблизи точки перелома интенсивности излучения линии азота (кривая 9) и перед минимумом интенсивности излучения линий  $Ti$ . В дальнейшем этот поток контролировался по уровню интенсивности излучения выбранных линий  $Ti$ . Интенсивность  $F=700$  отн. ед. в пределах рабочего интервала потока азота изменялась на  $\pm 40$  отн. ед., т. е. на  $\pm 5-6\%$ .

Постоянство потока  $Ar$  контролировалось по интенсивности его линий. Для этого необходимо выбирать линии  $Ar$  не слишком близкие к линиям  $Ti$ . Так, например, пики  $Ar$  с длинами волн 430,01, 433,35 и 434,52 нм близки к пикам  $Ti$  с длинами волн, соответственно, 430,05, 433,79 и 434,43 нм. В этом случае может происходить кажущееся уменьшение пика  $Ar$  из-за вклада краев близкой линии  $Ti$ , которая уменьшается при напуске  $N_2$ . Нами выбраны отдельно расположенные линии  $Ar$  420,07 и 696,54 нм.

Контроль стехиометрического состава напыляемых пленок  $TiN$  и  $TiO_2$  можно также проводить путем измерения разрядных характеристик. При реактивном распылении режим разряда задается тремя независимыми величинами: током разряда  $I_p$ , потоком  $Q(P)$  плазмообразующего газа и потоком  $Q(R)$  реактивного газа. Напряжение разряда, давление в камере и интенсивность излучения линий  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ti$ ,  $Ar$  являются функциями этих величин. Поэтому величину  $U_p$  как функцию потока реактивного газа можно использовать для контроля получения стехиометрических пленок при неизменном токе разряда  $I_p$ .

При обоих методах контроля необходимо откачивать камеру до практически предельного давления остаточных газов, чтобы их фоновое давление было фиксированным, и тренировать катод магнетрона перед напылением. Это связано с влиянием фоновых остаточных газов и поверхностных загрязнений катода на величины  $U_p$  и  $F$ .

На рис. 3 показано изменение величин  $U_p$  и  $F(Ti)$  от времени после включения разряда при тренировке катода и от  $Q(N_2)$ . Видно, что сразу после включения напряжение разряда повышено, а интенсивность излучения понижена, причем значительно, по сравнению с указанной выше точностью ее поддержания в рабочей точке. Другими словами, примеси остаточных газов влияют на  $F(Ti)$  аналогично напуску  $N_2$ . Присутствие течи, а следовательно, и кислородсодержащих примесей ( $H_2O$ ,  $O_2$ ) в остаточном газе, приводит к появлению пурпурного оттенка у пленок  $TiN$  и росту их электросопротивления. Эти примеси реагируют с титаном активнее азота из-за выгодного соотношения величин энтальпии образования соединений. Величина энтальпии образования при 298 К для  $TiN$  — 337,7,  $TiO$  — 542,7,  $TiO_2$  — 849,1 кДж/моль, энтропия — соответственно 30,31; 34,8; 72,32 Дж/(моль·К) [4].

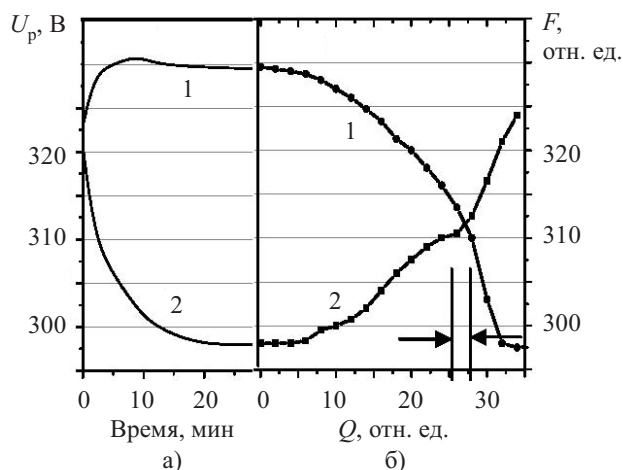


Рис. 3. Зависимости интенсивности линии  $Ti$  468,2 нм (1) и напряжения разряда (2) от времени после включения разряда (а) и от потока азота (б) при  $I_p=15$  А (стрелками показана область осаждения пленок  $TiN$ )

Изменения на зависимостях  $U_p$  и  $F(Ti)$  от потока азота можно сопоставить с составом получаемых пленок. В области рабочего интервала потока азота, указанного стрелками, начинается резкое возрастание  $U_p$  и более быстрый спад (судя по изменению наклона кривой 1) интенсивности  $F(Ti)$ . В этой же области (см. рис. 2, кривая 9) начинается рост интенсивности  $F(N_2)$  линии азота с длиной волны 357,7 нм, вызванный увеличением парциального давления азота в камере. Он свидетельствует о насыщении азотом осаждаемой пленки титана (образованием  $TiN$ ) и снижением скорости откачки азота этой пленкой.

Таким образом, контроль процесса осаждения пленок  $TiN$  можно осуществлять, поддерживая по-

ток азота таким, чтобы величина  $U_p$  находилась вблизи точки перегиба кривой 2 разрядного напряжения.

Минимум на кривой 1 находится правее рабочего интервала потока азота и соответствует уменьшению поступления атомов Ti в плазму (уменьшению скорости эрозии катода) из-за образования на катоде нитридов. Так как катод бомбардируется аргоном, он находится в условиях ионной очистки от хемосорбирующегося на нем азота. Поэтому нитризация катода наступает позже, чем осаждаемой пленки. При осаждении в условиях правее выделенного на рис. 3 рабочего участка пленки постепенно начинают приобретать красноватый оттенок до коричневого и бурого цвета в области минимума на кривой 1, что характерно для субстехиометрического соединения  $TiN_x$  при  $X > 1$ .

Скорость осаждения пленок TiN на расстоянии от катода 95 мм составляет 39 нм/мин, на расстоянии 60 мм — 96 нм/мин.

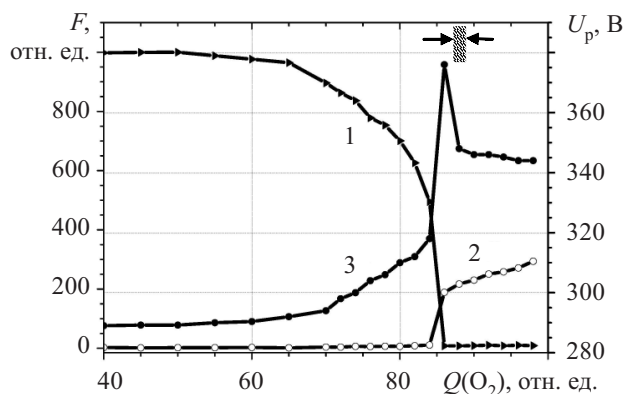


Рис. 4. Зависимости интенсивности линий Ti 468,2 нм (1), O<sub>2</sub> 777,82 нм (2) и напряжения разряда (3) от потока кислорода при  $I_p=15$  А

(стрелками показана область осаждения пленок TiO<sub>2</sub>)

На рис. 4 показаны зависимости  $U_p$  и интенсивности спектральных линий Ti и O<sub>2</sub> от потока кислорода. В отличие от аналогичных кривых для азота, здесь  $U_p$  характеризуется существенно большим ростом и узким максимумом перед областью получения стехиометрических пленок TiO<sub>2</sub>. В области пика  $U_p$  интенсивность линии Ti падает до незначительной величины, а интенсивность линии O<sub>2</sub> скачкообразно растет. Последнее обстоятельство указывает на то, что насыщение основной массы осаждаемой пленки кислородом происходит очень быстро в этой области значений потока кислорода. Из-за слабой интенсивности линий Ti в рабочем интервале потока кислорода контроль процесса осаждения пленок TiO<sub>2</sub> проводился по разрядному напряжению после прохождения им точки максимума или по интенсивности линии O<sub>2</sub> после прохождения участка скачкообразного роста. Отметим, что поверхность анодов, которые расположены ближе, чем образец, к эмитирующему атомы титана катоду, остается проводящей и способной поддерживать горение разряда.

Скорость осаждения пленок TiO<sub>2</sub> на расстоянии от катода 95 мм составляет 7 нм/мин, на расстоянии 60 мм — 22 нм/мин.

### Свойства пленок

Микротвердость пленок нитрида титана была измерена на приборе Микрон ГАММА, позволяющем определять микротвердость по кривой нагружения. Чтобы избежать влияния подложки, измерения проводились при малых нагрузках. Максимальная глубина проникновения индентера составляла 1 мкм при толщине пленок 3—4 мкм. Микротвердость по Виккерсу составила от 17,6 до 22,8 ГПа. На рис. 5 показан «коридор» этих значений и данные [5, 6] по зависимости микротвердости от состава соединения  $TiN_x$ . Здесь видно, что полученные пленки имеют состав  $0,92 \leq X \leq 1$ . При приложении к подложке отрицательного потенциала  $U_n = -200$  В микротвердость пленок составила 20—23 ГПа, что указывает на уплотнение структуры под воздействием вытягиваемых на подложку ионов. Отметим, что рентгенофазовый анализ всех пленок в указанном диапазоне микротвердости показывает наличие только фазы TiN.

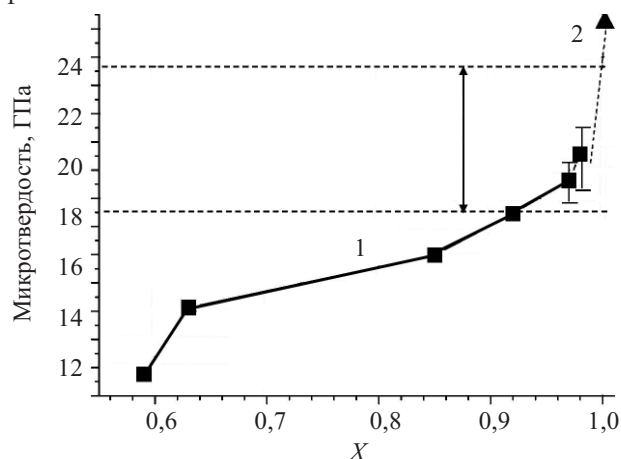


Рис. 5. Зависимость микротвердости пленок  $TiN_x$  от состава:

1 — данные [5]; 2 — данные [6]; стрелки показывают диапазон данных настоящей работы

На рис. 6 представлены относительные интенсивности  $J(hkl)/J(111)$  дифракционных пиков рентгенограмм порошка природного минерала TiN осборнита [7] и пленки TiN на стеклянной подложке. Зерна пленки нитрида титана ориентированы в направлениях  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 311 \rangle$  перпендикулярно поверхности подложки и произвольно в ее плоскости. Ориентация  $\langle 311 \rangle$  проявляется не всегда и с ростом температуры подложки исчезает. Подача отрицательного потенциала на подложку приводит к совершенствованию ориентации  $\langle 111 \rangle$ , что выражается в уменьшении разброса углов между направлением  $\langle 111 \rangle$  и нормалью к поверхности подложки.

Методом эллипсометрии определен показатель преломления пленок TiO<sub>2</sub> на длине волны 600 нм. Он составил 2,37 для пленок толщиной 55—70 нм и уменьшался до 2,33 для пленок толщиной 250—300 нм. Рентгенофазовый анализ пленок TiO<sub>2</sub> показал, что они имеют решетку анатаза. В работах [8, 9] для планарных магнетронов постоянного тока показатель преломления пленок TiO<sub>2</sub> составил 2,3 и 2,32,

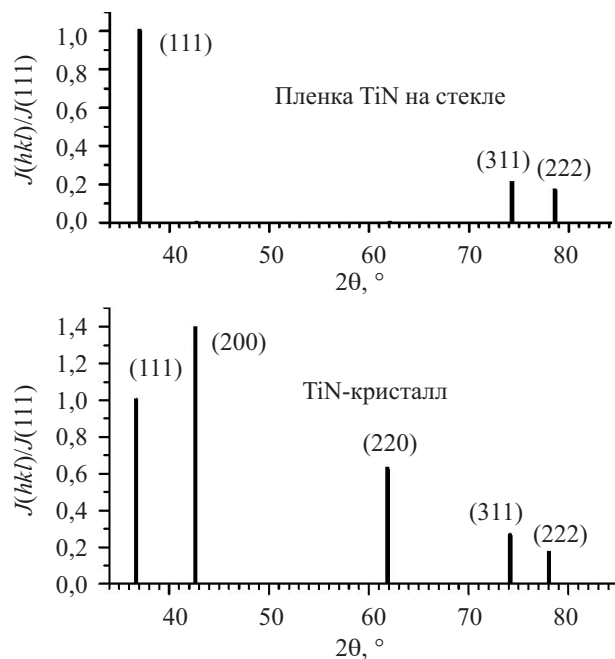


Рис. 6. Интенсивность дифракционных пиков рентгенограмм порошка природного минерала TiN осборнита и пленки TiN на стеклянной подложке (Излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\theta$  — угол дифракции)

соответственно. Поскольку полученные нами пленки однофазны (фазы рутила и брукита на рентгенограммах отсутствуют), то по показателю преломления можно оценить относительную плотность пленок. Для этого используем формулу Клаузиуса–Маскотти [10]:

$$(n^2 - 1) / [(n^2 + 1) \cdot N] = \text{const},$$

где  $n$  — показатель преломления;  
 $N$  — плотность молекул.

Показатель преломления беспористого поликристаллического анатаза 2,52 [11]. Тогда относительная плотность пленок при  $n=2,37$  и  $n=2,33$  составляет 95% и 93%, соответственно.

### Заключение

По спектрам излучения плазмы магнетронного разряда в аргоне с добавлением азота и кислорода проведена идентификация линий газовых компонентов и распыляемого вещества катода (титана) в диапазоне значений длины волны 350—820 нм.

Исследовано влияние величины потока реагирующих газов ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) на напряжение разряда обра-

щенного цилиндрического магнетрона и на интенсивность излучения атомов Ti и молекул реагирующих газов. По характеру изменения интенсивности спектральных линий и напряжения разряда определены оптимальные условия синтеза покрытий TiN и  $\text{TiO}_2$  стехиометрического состава. Оптический контроль с помощью спектрометра с ПЗС-линейкой является более информативным, т. к. позволяет одновременно регистрировать поведение сразу нескольких компонентов газовой среды, в то время как электрические разрядные характеристики достаточно сложны в интерпретации.

На примере пленок  $\text{TiO}_2$  показано, что в обращенном цилиндрическом магнетроне постоянного тока можно осуществлять осаждение пленок изолирующих материалов. При этом не требуются высокочастотные источники питания и сложные устройства для их согласования с разрядной камерой.

Приведенные результаты исследований могут быть полезны для создания технологии получения стехиометрических пленок бинарных соединений.

### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы.— М.: Радио и связь, 1992.
2. Декларация пат. 1994. Цилиндричний магнетрон з внутрішньою бічною розпоршувальною поверхнею / Гончаров А. А., Демчишин А. В., Костін Є. Г. та ін.— 2003.— Бюл. № 9.
3. Сейдман Л. А. Получение пленок нитрида титана реактивным магнетронным распылением // Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы.— 1985.— Вып. 2.— С. 69—75.
4. NIST Chemistry Webbook, N 69.— National Institute of Standards and Technology, 1998.— <http://webbook.nist.gov>.
5. Самсонов Г. В. Нитриды.— Киев: Наукова думка, 1969.
6. Stoun D. S., Yoder K. B., Sproul W. D. Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation // Journal of Vac. Sci. and Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films.— 1991.— Vol. 9.— P. 2543—2547.
7. Чичагов А. В. Информационно-вычислительная система по кристаллической структуре минералов // Кристаллография.— 1990.— Т. 35, № 1.— С. 610—616.
8. Munz W. D., Heimbach J., Reineck S. R. Reactive high rate sputtering of oxides. Thin Sol. Films.— 1981.— Vol. 86.— P. 175—181.
9. Davis J. A., Sproul W. D., Christie D. J. High power pulse reactive sputtering of  $\text{TiO}_2$  // 47 Annual Conference Proceeding.— USA, Dallas.— 2004.— P. 215—218.
10. Фейнман Р., Лейтон Р., Сендс М. Фейнмановские лекции по физике: Физика сплошных сред. Т. 7.— М.: Мир, 1966.
11. Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D.R. Introduction to Ceramics.— New York: Wiley, 1976.