

Поток энергии на подложку в процессе дуального магнетронного осаждения покрытий TiAlN

А.С. Гренадёр^{1,2,}, А.Н. Захаров¹, В.О. Оскирко^{1,2}, Д.В. Сиделев³, А.А. Соловьёв¹*

¹*Институт Сильноточной Электроники СО РАН, Томск, Россия*

²*ООО «Прикладная Электроника», Томск, Россия*

³*Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет, Томск, Россия*

^{*}*1711Sasha@mail.ru*

Аннотация. Представлены результаты измерения зависимости плотности потока энергии на подложку от частоты (коэффициента заполнения) импульсов в процессе нанесения покрытий TiAlN с помощью дуальной распылительной системы с металлическими Ti и Al катодами. Показано, что плотность потока энергии увеличивается на 20–30% при уменьшении коэффициента заполнения питающих импульсов с 40 до 6% при постоянной средней мощности разряда. Уменьшение коэффициента заполнения импульсов также приводит к уменьшению скорости роста покрытий. Два этих фактора определяют шестикратное увеличение удельной энергии, передаваемой покрытию в процессе нанесения. Таким образом, в работе показано, что регулировка коэффициента заполнения импульсов может выступать в качестве способа управления удельной энергией, сообщаемой покрытию, для получения нужных структуры и свойств.

Ключевые слова: дуальное магнетронное распыление, TiAlN, поток энергии

1. Введение

Функциональные покрытия TiAlN к настоящему времени получили широкое применение в промышленности. По сравнению с покрытиями TiN они более стойки к окислению и имеют повышенные твёрдость, износ- и жаростойкость. В качестве основных современных технологий нанесения функциональных покрытий для металлорежущего инструмента, широко используются CVD [1] и PVD методы. Среди PVD методов можно выделить вакуумно-дуговое [2] и магнетронное распыление [3, 4]. Достоинством магнетронного метода является отсутствие капельной фракции в потоке распылённого материала. Процесс распыления может производиться с использованием источников питания постоянного, импульсного или высокочастотного тока. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в области получения твердых износостойких покрытий, не прекращается поиск подходов, позволяющих улучшить качество и свойства покрытий TiAlN. Покрытия TiAlN наносятся из композитных мишеней с помощью одиночных магнетронных распылительных систем (MPC) [5–7], а также из одноэлементных мишеней с помощью нескольких магнетронов. Важными достоинствами обладают дуальные MPC, которые питаются переменным током. Они решают проблему потери анода и позволяют увеличить ионное воздействие на растущее покрытие по сравнению с одиночными MPC [8]. Ионная бомбардировка подложки в процессе напыления является эффективным инструментом управления энергией, передаваемой покрытию. Энергия, поступающая на подложку, оказывает существенное влияние на структуру и свойства покрытия, поскольку от неё зависит протекание процессов диффузии, роста островков, кристаллизации и т.д. [9–11]. В предыдущих работах нами было показано, что величиной ионного тока на подложку, можно управлять путём изменения частоты и длительности импульсов электропитания разряда [12, 13]. При постоянной средней мощности разряда уменьшение длительности импульсов позволило в 2 раза увеличить плотность ионного тока и в 4 раза повысить отношение количества ионов к количеству нейтральных атомов, приходящих на подложку.

Увеличение плотности ионного тока и ион-атомарного отношения в потоке распыленного материала позволяет расширить диапазон изменения удельной энергии, сообщаемой покрытию в процессе напыления. При этом увеличивается вероятность

нахождения оптимальных условий для получения плёнок с нужными характеристиками. В данной работе измерялась энергии, сообщаемая покрытию, при разных значениях коэффициента заполнения импульсов электропитания разряда в процессе дуального реактивного нанесения покрытий TiAlN. Определение термостойкости покрытий TiAlN проведено методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием синхротронного излучения (накопитель электронов ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН).

2. Экспериментальная часть

Для получения TiAlN покрытий методом дуального магнетронного распыления использовалась модернизированная вакуумная установка ННВ-6, схема которой представлена на рис.1. Установка включает в себя вакуумную камеру с системой откачки и подачей рабочего газа, дуальную магнетронную распылительную систему (ДМРС), подложкодержатель и инфракрасный нагреватель (ИКН).

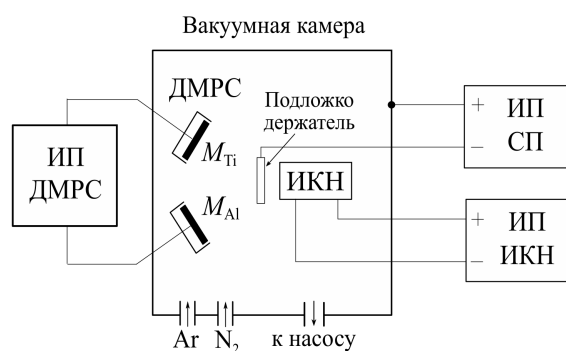


Рис.1. Схема экспериментальной установки для дуального магнетронного распыления.

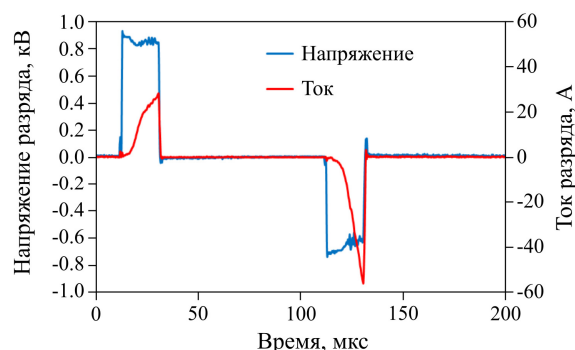


Рис.2. Осциллограммы импульсов разрядного тока и напряжения при работе дуальной МРС.

Откачка вакуумной камеры производилась турбомолекулярным насосом до давления 10^{-3} Па. С помощью источника питания смещения подложки ИПСП на подложкодержатель подавалось импульсное напряжение смещения. Для распыления использовались катоды диаметром 76 мм из Al (99.95%) и Ti (99.95%). ДМРС имеет замкнутую конфигурацию магнитного поля для обеспечения высокой плотности ионного тока на подложку. Для электропитания ДМРС использовался биполярный импульсный источник питания (ИП ДМРС) серии APEL-M-10HPP-1500, который подробно описан в [12]. Нанесение TiAlN покрытий осуществлялось в смеси аргона и азота, при расходе 90 и 15 $см^3/мин$, соответственно. ИП ДМРС работал в режиме стабилизации выходной мощности. Суммарная мощность разряда составляла 1.75 кВт (1 кВт на Ti катode, 0.75 кВт на Al катode). При этом соотношении мощностей обеспечивался элементный состав покрытия, составляющий примерно 60% титана и 40% алюминия. Варьируемым параметром ИП ДМРС была частота следования импульсов, которая изменялась от 3 до 20 кГц. Длительность импульсов не менялась и составляла 20 мкс, коэффициент заполнения импульсов изменялся в диапазоне 6–40%. В Таблице 1 представлены временные параметры импульсов электропитания ДМРС. На рис.2 приведены характерные формы импульсов разрядного тока и напряжения, для одного из режимов осаждения покрытий.

Температура подложек в процессе осаждения составляла 430 ± 10 °C и контролировалась термопарой К-типа. Плотность ионного тока на подложку измерялась плоским зондом с охранным кольцом.

Таблица 1. Параметры режимов дуального магнетронного распыления

Частота импульсов, кГц	3	5	8	15	20
Коэффициент заполнения, %	6	10	16	30	40
Длительность импульсов, мкс			20		

Подложкодержатель располагался на расстоянии 10 см от поверхности мишеней. Поток энергии на подложку оценивался исходя из скорости изменения её температуры в процессе магнетронного распыления [14]. Предварительно была проведена калибровка системы измерения температуры подложки. Для этого проводился нагрев подложки с помощью ИКН с изменяемой мощностью нагрева, и фиксировалась скорость изменения температуры подложки в зависимости от мощности ИКН.

3. Результаты и обсуждение

На рис.3а приведены зависимости разрядного тока и напряжения от коэффициента заполнения импульсов. Уменьшение коэффициента заполнения приводило к увеличению разрядного напряжения. Поскольку средняя мощность разряда оставалась неизменной, увеличение разрядного напряжения сопровождалось уменьшением средней величины разрядного тока. Скорость осаждения покрытия снижалась при уменьшении коэффициента заполнения. Однако при этом увеличивалась амплитуда импульсов тока и разряд переходил в сильноточную форму, в которой наблюдается возврат на мишень части ионизованного распыленного материала, что является основной причиной снижения скорости напыления. Как и в металлическом режиме [9], в реактивном режиме наблюдается увеличение плотности ионного тока на подложку при уменьшении коэффициента заполнения. Как показывает зависимость на рис.3б, плотность ионного тока на подложку возрастает приблизительно в два раза с 1.5 до 3 мА/см² при уменьшении коэффициента заполнения с 40 до 6 %. Из рис.3в видно, что уменьшение коэффициента заполнения ведёт к увеличению плотности потока энергии на подложку на 20–30%, несмотря на снижение скорости осаждения. Поток энергии на подложку увеличивается как в случае плавающего потенциала подложки, так и при подаче на нее смещения –100 В. Известно, что значительную часть энергии на подложку приносят распыленные нейтральные атомы, и эта компонента должна снижаться при уменьшении скорости осаждения. С другой стороны, в рассматриваемых условиях может происходить увеличение энергии распылённых атомов за счёт увеличения разрядного напряжения. Увеличение энергии распылённых атомов, попадающих на подложку, может частично компенсировать уменьшение их количества. Дополнительный вклад в суммарный поток энергии вносит и увеличенный поток ионов, бомбардирующих подложку.

Увеличение плотности потока энергии на подложку и снижение скорости осаждения вызывают значительное увеличение удельной энергии, сообщаемой покрытию (см. рис.3г). В результате уменьшения коэффициента заполнения импульсов удельная энергия, сообщаемая покрытию, увеличивается более чем в 3 раза при фиксированной средней мощности разряда. В результате подачи потенциала смещения –100 В, удельная энергия на подложку увеличивается на 30–50%, по сравнению с плавающим потенциалом. При этом вклад ионной бомбардировки при подаче смещения растёт с уменьшением коэффициента заполнения, что объясняется увеличением плотности ионного тока на подложку.

С одной стороны, снижение скорости осаждения при низких значениях коэффициента заполнения является нежелательным эффектом, поскольку приводит к снижению производительности напылительной установки. С другой стороны, данный эффект может использоваться в качестве способа увеличения удельной энергии, сообщаемой покрытию, за

счет увеличения плотности ионного тока на подложку. Удельная энергия E_{bi} , которую растущее покрытие получает за счёт бомбардировки ионами можно оценить из выражения:

$$E_{bi} \approx U_{bias} \cdot J_s / V_d, \quad (1)$$

где U_{bias} – напряжение смещения подложки, J_s – плотность ионного тока на подложку, V_d – скорость роста покрытия [15].

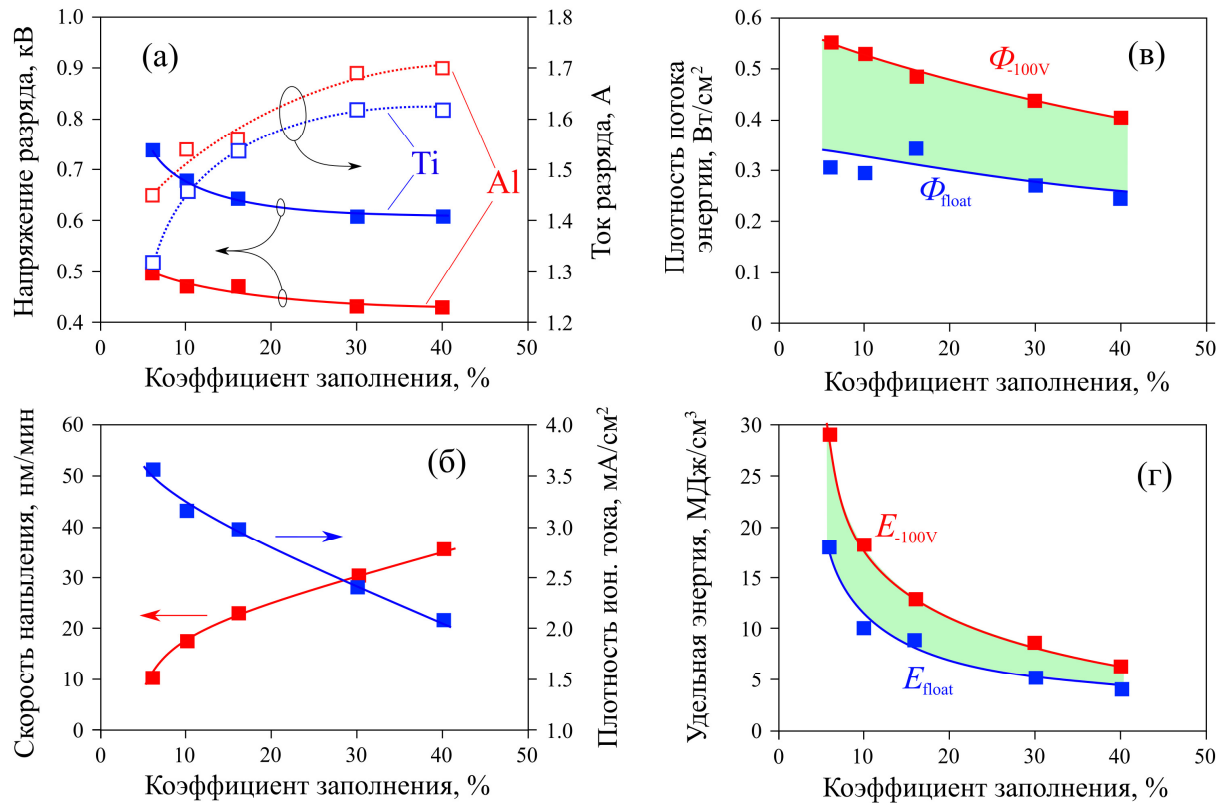


Рис.3. Зависимости (а) среднего разрядного тока и напряжения; (б) скорости напыления и плотности ионного тока, протекающего на подложку; (в) плотности потока энергии на подложку и (г) удельной энергии, передаваемой покрытию от коэффициента заполнения импульсов.

Полученные зависимости плотности потока энергии от временных параметров импульсов позволили оптимизировать режим нанесения TiAlN покрытия для получения покрытия с высокой твердостью. При содержании титана ~30 ат.%, алюминия ~20 ат.% и азота ~50 ат.%, покрытие обладает высокой твёрдостью H , приемлемым индексом пластичности H/E и сопротивлением пластической деформации H^3/E^2 , низкой скоростью износа k (Таблица 2). На рис.4 представлено СЭМ изображение поверхности полученного образца, свидетельствующее о получении TiAlN покрытия без капельной фракции. Определение жаростойкости образцов TiAlN в диапазоне температур 30–1300 °C проводилось методом РФА с использованием синхротронного излучения.

Было продемонстрировано, что широкий интенсивный рефлекс, расположенный около 47° и соответствующий TiN (111) практически не изменяется до температуры ~890–900 °C. Было показано, что рефлексов, относящихся к соединениям с алюминием, не обнаружено, скорее всего, из-за их аморфного состояния.

После достижения температуры 1300 °C и начала охлаждения появляется ещё один широкий и слабоинтенсивный рефлекс, относящийся, по-видимому, к покрытию, вызванный,

скорее всего, его окислением. Исходные рефлексы подложки исчезают и появляются новые рефлексы, свидетельствующие о её окислении.

Таблица 2. Механические свойства и скорость износа покрытия TiAlN

Параметр	Величина
H	26.12 ± 3.14 ГПа
E	308.6 ± 16.1 ГПа
H/E	0.084
H^3/E^2	187 МПа
k	$5.2 \cdot 10^{-6}$ мм ³ ·Н ⁻¹ ·м ⁻¹

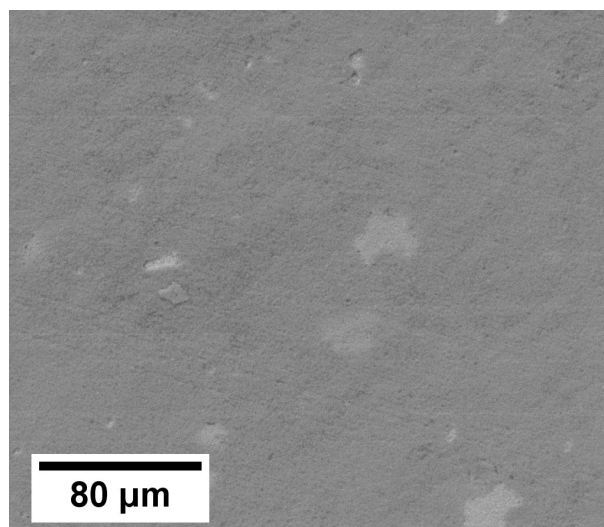


Рис.4. СЭМ изображение поверхности образца покрытия TiAlN.

4. Заключение

Уменьшение коэффициента заполнения импульсов в процессе импульсного магнетронного распыления сопровождается увеличением амплитуды импульсов разрядного тока и повышением плотности ионного тока на подложку. На примере процесса реактивного осаждения пленок TiAlN показано, что помимо увеличения плотности ионного тока, уменьшение коэффициента заполнения приводит к увеличению полного потока энергии на подложку. Поток энергии возрастает на 20–30% при уменьшении коэффициента заполнения с 40 до 6% при постоянной средней мощности разряда. Увеличение потока энергии сопровождается снижением скорости напыления, что ведёт к шестикратному увеличению удельной энергии, сообщаемой покрытию в данных условиях. Таким образом, регулирование коэффициента заполнения обеспечивает возможность в широких пределах изменять уровень энергетического воздействия на растущее покрытие для получения нужных характеристик.

Исследование жаростойкости образцов TiAlN, полученных при оптимизированных параметрах импульсного электропитания разряда методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения показали, что TiAlN покрытие предотвращает окисление циркониевого сплава Э110 при нагревании до температуры 900 °С на воздухе.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348, мероприятие 1.1.3).

5. Литература

- [1] Gillesa S., Bourhila K., Ikeda S., Bernard C., Madar R., *J. Surface & Coatings Technology*, **94–95**, 285, 1997; doi:10.1016/S0257-8972(97)00439-8
- [2] PalDey S., Deevi S.C., *Materials Science and Engineering: A*, **342**(1–2), 58, 2003; doi: 10.1016/S0921-5093(02)00259-9

- [3] Klostermann H., Böcher B., Fietzke F., Modes T., Zywitzki O., *J. Surface & Coatings Technology*, **200**, 760, 2005; doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.120
- [4] Kutschej K., Mayrhofer P.H., Kathrein M., Polcik P., Tessadri R., Mitterer C., *J. Surface & Coatings Technology*, **200**(7), 2358, 2005; doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.12.008
- [5] Chakrabarti K., Jeong J.J., Hwang S.K., Yoo Y.C., Lee C.M., *J. Thin Solid Films*, **406**, 159, 2002. doi:10.1016/S0040-6090(01)01791-6
- [6] Keunecke M., Stein C., Bewilogua K., Koelker W., Kassel D., Van den Berg H., *J. Surface & Coatings Technology*, **205**, 1273, 2010; doi:10.1016/j.surfcoat.2010.09.023
- [7] Barshilia H.C., Yogesh K., Rajam K.S., *Vacuum*, **83**, 427, 2009; doi:10.1016/j.vacuum.2008.04.075
- [8] Oskirko V.O., Zakharov A.N., Pavlov A.P., Grenadyorov A.S. and Semenov V.A., *Journal of Physics: Conference Series*, **1393**, 012051, 2019; doi:10.1088/1742-6596/1393/1/012051
- [9] Kim G., Lee S., Hahn J., *J. Surface & Coatings Technology*, **193**(1), 213, 2005; doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.021
- [10] Deutsch H., Kersten H., Rutscher A., *Contrib. Plasma Phys.*, **29**(3), 263, 1989; doi:10.1002/ctpp.2150290304
- [11] Hussla I., Enke K., Grundwald H., Lorenz G., Stoll H., *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **20**, 880, 1987; doi: 10.1088/0022-3727/20/7/010
- [12] Oskirko V.O., Zakharov A.N., Semenov V.A., Pavlov A.P., Grenadyorov A.S., Rabotkin S.V., Solovyev A.A., *Vacuum*, **200**, 111026, 2022; doi: 10.1016/j.vacuum.2022.111026
- [13] Oskirko V., Solovyev A., Zakharov A., Semenov V., Pavlov A., *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)*, **822**, 2020; doi: 10.1109/EFRE47760.2020.9242064
- [14] Ekpe S., Dew K., *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **20**, 1877, 2002; doi: 10.1116/1.1507342
- [15] Musil J, Jaroš M, Čerstvý R, and Haviar S., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **35**, 020601, 2017; doi: 10.1116/1.4967935