

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ AlN, Al₂O₃ ИЗ ПОТОКОВ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЧ НАПРЯЖЕНИЯ

В.М. Береснев, В.Т. Толлок, В.И. Гриценко, Ю.В. Демьяненко, А.Г. Чунадра

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, 61077, г. Харьков, пл. Свободы, 4

Поступила в редакцию 7 июля 2003 г.

Изучены свойства покрытий AlN, Al₂O₃, полученных из алюминиевой плазмы вакуумной дуги с применением ВЧ напряжения, подаваемого на подложку. Методом радиофотоэлектронной спектроскопии исследован химический состав покрытия на основе AlN. Показано, что на поверхности покрытий присутствует окисел Al₂O₃, между поверхностным слоем и AlN присутствует также AlN_xO_y. В зависимости от потенциала ВЧ смещения, подаваемого на подложку, фазовый состав покрытий на основе Al₂O₃ существенно изменяется.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ВЧ технология, вакуумная дуга, покрытия AlN, Al₂O₃.

Одной из важнейших задач, стоящей перед материаловедцами, является создание новых материалов – покрытий с уникальными физико-химическими и механическими свойствами, применение новых методов их получения. Одним из перспективных методов получения новых материалов является метод вакуумно-дугового осаждения, который позволяет из потоков металлической плазмы создавать тугоплавкие соединения на основе нитридов, карбидов, карбонитридов, окислов [1, 2]. Среди существующих покрытий особое значение приобретает неметаллические соединения, такие как нитрид алюминия, оксид алюминия. Эти соединения обладают высокой твердостью, прочностью, коррозионной стойкостью в агрессивных средах, они имеют свойства, как изолятора, так и полупроводника. Обзор научной литературы относится в основном к окиси алюминия, получаемого из потоков плазмы вакуумной дуги, менее к нитриду алюминия. Так, в работе [3] приведены результаты экспериментальных исследований полученных покрытий на основе окиси алюминия из сепарированного потока плазмы вакуумной дуги. Регулируя величину отрицательного смещения на подложке (0...150 В) и давления кислорода (0,01...0,1 Па) можно изменять свойства получаемых конденсатов. Исследование антикоррозионных свойств покрытий на основе алюминия и его окислов, осаждаемых из сепарированных потоков плазмы вакуумной дуги, посвящена работа [4]. Однако в научной литературе практически отсутствуют данные о влиянии ВЧ мощности, подаваемой на подложку, на структуру и фазовый состав покрытий, полученных из потоков плазмы вакуумной дуги. В данной работе приведены результаты получения и исследования покрытий AlN, Al₂O₃, полученных осаждением потоков плазмы вакуумной дуги с подачей ВЧ смещения на подложку.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Эксперименты проводили на модернизированной установке ННВ-6,6-И4, оснащенной специальной технологической оснасткой, а также экраном для подавления потоков макрочастиц. ВЧ напряжение от лампового генератора подавалось на подложку [5]. Испаряемым материалом служил алюминий АВ0000, чистотой 99,9999. Покрытия осаждали на образцы из кварца (10x20x3 мм), а также на полированные образцы из стали 45 (10x10x20 мм). Структура и фазовый состав покрытий изучали рентгенографическим и электронографическим методами. Морфология поверхности исследована методом оптической и растровой микроскопии. Изучение химического состава проводили с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе вакуумно-дугового осаждения источником плазмы является вакуумная дуга. Прикладываемое отрицательное постоянное смещение к подложке обеспечивает ее регулирующую бомбардировку ионами осаждаемого материала, при этом одновременно идет процесс осаждения на обрабатываемую поверхность нейтрального компонента плазмы. Применение ВЧ мощности в методе вакуумно-дугового осаждения существенно изменяет технологический процесс получения покрытий. При согласовании ВЧ генератора с нагрузкой обеспечивается поглощение энергии плазмой, что приводит к увеличению энергии ее частиц и способствует повышению степени ионизации плазмы (появлению многозарядных ионов). Проведенная оценка глубины проникновения ВЧ поля в плазму показала:

$$\Delta \approx \frac{c}{W_p} \approx 5 \text{ см},$$

где $W_p = 2\pi \cdot 10^4 \cdot \sqrt{n_e}$, c – скорость света, n_e – плотность плазмы.

Вследствие воздействия ВЧ поля на плазму происходит существенное увеличение ионизации плазмы, как за счет распада нейтральных частиц на отдельные ионы (в результате воздействия на них электронов с изме-

няемой энергией), так и за счет появления многозарядных ионов, вступающих в плазмохимическую реакцию. Так, в работе [2] на установке “Булат” с помощью ВЧ мощности создавалась плазма, состоящая из ионов титана с преобладанием фракции двухзарядных ионов, однако, заметную долю ($\approx 10\%$) в ней составляли ионы с зарядностью три и более. Плазма имела плотность $10^{10} \dots 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и температуру T_e выше 10 эВ . Амплитуда ВЧ напряжения на обрабатываемой поверхности около $1,0 \text{ кВ}$ и выше. При приложении ВЧ мощности к плазменной нагрузке (между металлической подложкой и заземленным корпусом вакуумной камеры) через разделительную емкость (“закрытый вход”) определенное отрицательное напряжение можно поддерживать на высоком уровне и, тем самым, перекрывать в случае необходимости временной интервал между импульсами. Затухающие ВЧ колебания уже в течение одного импульса создают условия для очистки (бомбардировки) обрабатываемой поверхности ионами в начале импульса, а затем и осаждения их на поверхности при соответствующей в течение импульса величине спадающего напряжения, независимо от параметров работы установки (давления рабочего газа, режима работы электродугового испарителя и т.п.). Выбор максимальной амплитуды напряжения в начале ВЧ импульса определяется величиной энергии, приобретаемой конкретными ионами в электрическом поле (потенциальная яма), соответствующей эффективности распыления ими покрываемого материала. Каждый последующий импульс повторяет процесс очистки и осаждения. Это позволяет выбирать для конкретных условий оптимальный режим процесса нанесения. Именно этот эффект, обнаруженный ранее [6], играет существенную роль в процессе нанесения покрытий, так как при этом происходит бомбардировка покрываемой поверхности ионами плазмы с регулируемой энергией. Ход процесса нанесения покрытий в этом случае, благодаря ВЧ составляющей электрического поля, отличается от обычного тем, что рабочая плазма имеет большую химическую активность (высокая энергия электронов, сравнительно высокий процент ионизации, степень возбуждения ее частиц, уровень ультрафиолетового излучения) [2, 7].

Покрытия Al_2O_3

В наших экспериментах был использован ламповый генератор, рабочая частота $1 \dots 15 \text{ МГц}$, реакционным газом служил кислород, рабочее давление в процессе осаждения $p = 0,1 \text{ Па}$. Расчет электронограмм от покрытия Al_2O_3 ($h = 8 \text{ мкм}$), которые осаждались на образцы из стали 45, при потенциале смещения на подложке $U_{\text{см}} = 50 \text{ В}$ показал, что оно состоит из Θ -фазы с периодом решетки $a = 0,590 \text{ нм}$, γ -фазы с периодом решетки $a = 0,574 \text{ нм}$, а также некоторой доли α -фазы. Изучение морфологии поверхности покрытий показывает, что поверхность практически не содержит дефектов (рис.1), характерных для покрытий, полученных при прямом потоке осаждения.

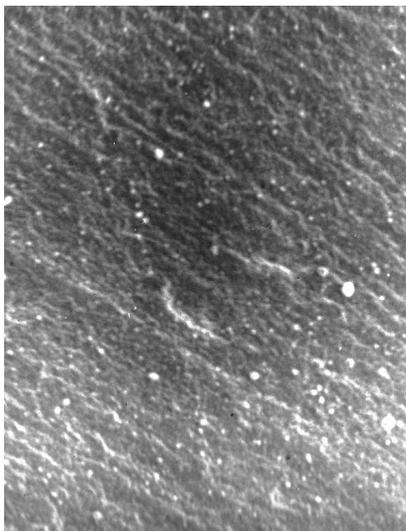


Рис.1. Морфология поверхности покрытия на основе Al_2O_3 параллельно плазменному потоку ($p = 0,1 \text{ Па}$, $V_{\text{ос}} = 0,1 \text{ мкм/мин}$).

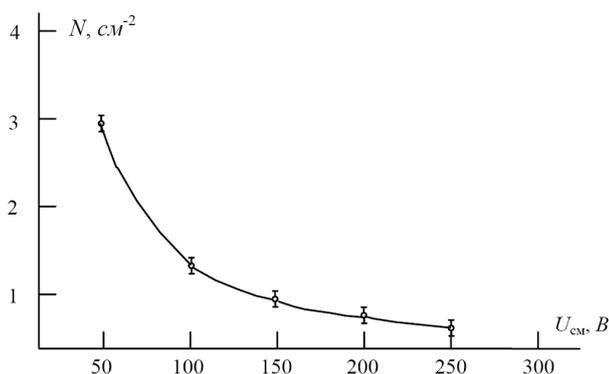


Рис.2. Зависимость плотности сквозных пор N от напряжения смещения $U_{\text{см}}$.

Увеличение потенциала смещения на подложке, а значит энергии ионов и температуры процесса осаждения, приводит к увеличению доли стабильной $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ структуры в осаждаемом покрытии. Результаты электронографического исследования фазового состава Al_2O_3 показали, что в интервале температур $200 \dots 250^\circ \text{ С}$

($U_{см} = 70 В$) выявлены фазы Θ , γ , α ; в интервале $300...400^{\circ}С$ ($U_{см} = 150 В$) – γ , α ; в интервале $\geq 600... 700^{\circ}С$ ($U_{см} = 250 В$) – только α -фаза.

В работе [8] показано, что все модификации Al_2O_3 построены на основе плотной кубической упаковки анионов и отличаются только расположением катионов. Перестройка анионного остова плотной кубической упаковки в гексагональную упаковку требует большой энергии (температуры) активации процесса перехода, в нашем случае это связано с увеличением энергии ионов, а значит – диффузионной подвижности адатомов на поверхности подложки, что приводит к формированию покрытий со структурой αAl_2O_3 . Результаты электронографических исследований совпадают с результатами рентгенографических исследований. Исследования плотности сквозных пор электрохимическим методом [10] (рис.2) показывает, что увеличение ВЧ потенциала смещения на подложке, приводит к уменьшению пористости покрытий.

По зависимости, представленной на рис.2, можно судить о поведении пористости при изменении поверхностной подвижности адатомов – с ростом энергии осаждаемых частиц изменяется температура поверхности, увеличивается подвижность адатомов, что способствует “залечиванию” образовавшихся дефектов покрытий (сквозных микропор). Таким образом, покрытия ($\delta \approx 8...10 мкм$) обладают более низкой пористостью по сравнению с покрытиями, получаемыми вакуумно-дуговыми методами [4].

Анализ литературных данных свидетельствует, что для получения монокристаллов арсенида галлия необходимы новые контейнерные материалы. Так в работе [2] исследовалось воздействия галлия ($Ga-99,999$) выпускаемого промышленностью, на тигли с покрытием TiN , полученных вакуумно-дуговым методом с использованием ВЧ смещения, подаваемого на подложку. Результаты испытаний при температуре $1250^{\circ}С$ и $t = 25 час.$, показало химическую стойкость нитрида титана к воздействию галлия. Поэтому, наибольший интерес представляет получение и исследование новых защитных покрытий на основе тугоплавких соединений, нанесенных на рабочие поверхности контейнерных материалов (кварц, графит).

Покрyтия AlN

Покрyтия осаждались на кварцевые образцы при давлении азота $p = 0,1 Па$, $U_{см} = 200 В$ с использованием ударного генератора мощностью $100 кВт$, который генерирует импульсы затухающих колебаний с частотой $< 1 МГц$, длительностью каждого импульса $20...100 мкс$ с частотой повторения $1...10 кГц$, скорость осаждения алюминия $0,09 мкм/мин$. Расчет электронограм покрытий ($\delta = 3 мкм$) AlN, которые осаждались на кварцевые подложки ($U_{см} = 200 В$) показал, что оно состоит из двух фаз – мелкокристаллической AlN с периодом решетки $a = 0,309 нм$, а также мелкокристаллической окиси алюминия $\alpha-Al_2O_3$ с периодом решетки $a = 0,471 нм$. Наличие оксида алюминия вызвано существованием кислорода в рабочем объеме вакуумной камеры, что связано со степенью чистоты азота, а также с наличием, по-видимому, небольшой течи в камере. Исследование поверхностных слоев нитрида алюминия ($\delta = 1 мкм$) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии дает возможность определить элементный состав различных примесей, влияющих на качество покрытий. Основную информацию о соединении AlN дает анализ формы и энергетического положения рентген электронной линии $Al2p$. Энергия связи может меняться в пределах нескольких электрон вольт в зависимости от соединения, в которое входит алюминий. Так, минимальная энергия связи $Al2p$ ($72,9 эВ$) соответствует алюминию в металличе-

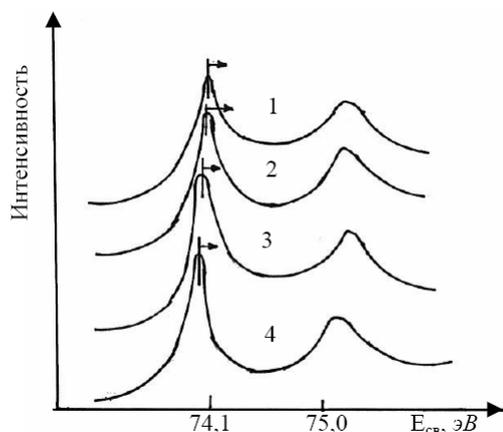


Рис.3. Рентгенэлектронные спектры электронных уровней для пленок AlN_x .
1 – $x = 0,8$; 2 – $x = 0,65$; 3 – $x = 0,54$;
4 – $x = 0,3$.

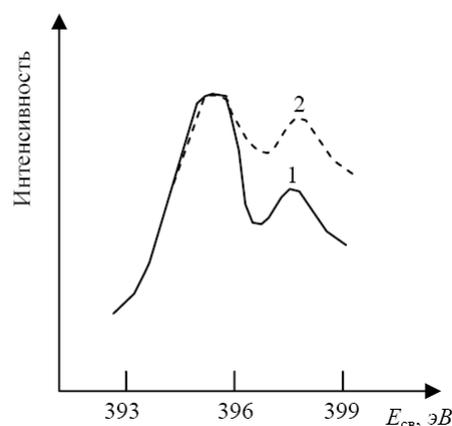


Рис.4. Рентгенэлектронные спектры угловой зависимости линии $N1s$.
1 – $\alpha = 0^{\circ}$;
2 – $\alpha = 60^{\circ}$.

ском состоянии, тогда как для алюминия в соединении с максимальной степенью окисления $E_{св} = 75,0 \text{ эВ}$ (Al O) [11].

На рис.3 представлены рентгенэлектронные спектры уровней Al2p, полученных для пленок AlN_x (74,1 эВ), в спектре присутствует компонент, обусловленный окислами этого металла ($E_{св} = 75,0 \text{ эВ}$). При послойном травлении пленок AlN_x обнаружено, что при приближении пленок к стехиометрическому составу, наблюдается сдвиг энергии связи электронных уровней в сторону больших $E_{св}$. Химический сдвиг на 0,6 эВ при изменении состава пленок от TiN до TiN свидетельствует об увеличении эффективного заряда атомов алюминия в нитриде алюминия [11]. Существование окиси алюминия подтверждается и присутствием в спектре O1s компоненты с $E_{св} = 531,7 \text{ эВ}$, соответствующего соединению AlO. Спектр N1s является сложным, разложение его на составляющие дает две компоненты с $E_{св} = 396,8 \text{ эВ}$ и $E_{св} = 399,4 \text{ эВ}$. Линия с меньшей энергией связи соответствует азоту в соединении AlN, при изменении содержания азота в пленках нитрида алюминия, величина энергии не изменяется, линия энергии связи второго состояния азота имеет место в приповерхностных слоях пленок AlN_x.

Результаты исследований рентген электронного спектра N1s, полученного при различных углах вылета α-фотоэлектронов по отношению к нормали поверхности (глубина анализа поверхностных слоев уменьшается с увеличением угла [12]), свидетельствуют, что с изменением угла от 0° до 60° возрастает относительная интенсивность РЭС-линий с энергией $E_{св} = 399,4 \text{ эВ}$ (рис.4). Эти результаты свидетельствуют о том, что атомы азота с энергией связи $E_{св} = 399,4 \text{ эВ}$ характерны для поверхностных слоев AlN_x. Известно [13], что при взаимодействии с атмосферой, поверхность нитридов окисляется, и между поверхностным слоем окисла и нитридом существует оксинитридная фаза. Следовательно, появление нового состояния азота с $E_{св} = 399,4 \text{ эВ}$ в приповерхностных слоях AlN связано с наличием фазы AlN_xO_y.

Послойное травление пленок AlN показало, что линия азота с $E_{св} = 399,4 \text{ эВ}$ исчезает значительно быстрее, чем линия O1s, которая свидетельствует о наличии оксинитридной фазы. Таким образом, азот с $E_{св} = 399,4 \text{ эВ}$ находится в верхних слоях переходной зоны AlN_xO_y, где атомов кислорода больше, чем азота, где, по видимому, уже существует Al₂O₃. Следовательно, можно высказать такое предположение, что атомы азота в рентгенэлектронном спектре N1s с энергией связи $E_{св} = 399,4 \text{ эВ}$ находится в качестве примеси в окисленном слое пленки AlN. Наличие оксинитрида в покрытиях связано с образованием ограниченных растворов замещения азота на кислород в структуре AlN и кислорода на азот в структуре Al₂O₃, благодаря близости размеров замещающих атомов и кристаллических структур. Так, в гексагональной структуре α-Al O c/a = 1,58, в структуре AlN – c/a = 1,60, однако основное различие между ними связано с положением атома алюминия – в Al₂O₃ он находится в октаэдрических пустотах, а в AlN – тетраэдрических. В случае, если несколько соседних атомов в решетке нитрида алюминия заменить кислородом, то атом алюминия попадает в октаэдрическую пустоту и, поэтому, покрытие AlN обладает высокой термоустойчивостью за счет образования пленки оксида алюминия.

ВЫВОДЫ

Таким образом, при формировании вакуумных конденсатов из окиси алюминия за счет приложения ВЧ смещения к подложке обеспечиваются условия получения качественных покрытий на основе Al₂O₃. С ростом величины ВЧ смещения, подаваемого на подложку, в процессе осаждения происходит уменьшение пористости покрытий при толщинах ($\delta \approx 8...10 \text{ мкм}$), что приводит к росту более совершенной структуры покрытий α Al O.

Методом радиофотоэлектронной спектроскопии проведены исследования электронного строения пленок AlN. На основе анализа рентгенэлектронных спектров Al2p, N1s, O1s показано, что в приповерхностных слоях AlN присутствует фаза AlN_xO_y.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толлок В.Т., Падалка В.Г. Разработка и внедрение новых методов вакуумно-плазменной технологии высоких энергий // Вестник АН УССР. – №4. – 1979 – С.40–50.
2. Береснев В.М., Перлов Д.Л., Федоренко А.И. Экологически безопасные вакуумно-плазменное оборудование и технологии нанесения покрытий. – Харьков. – 2003. – С. 211-212.
3. Аксенов И.И., Белоус В.А., Падалка В.Г. и др. Получение покрытий на основе окиси алюминия из сепарированного потока плазмы вакуумной дуги // ФИХОМ. – №6 – 1977 – С.89-92.
4. Леонов С.А., Белоус В.А., Хороших В.М. Антикоррозионные свойства покрытий на основе алюминия и его оксидов, осаждаемых из сепарированных потоков плазмы вакуумной дуги. // Труды 111 Международного Симп. «Вакуумные технологии и оборудование» ISTV. Т-3 – Харьков –1999 –С.25-28.
5. Патент 1757249. Украина. Устройство для нанесения покрытий в вакууме. // Толлок В.Т., Швец О.М., Береснев В.М. и др. Опубликовано 27.04.1993.
6. Швец О.М., Тарасенко В.Ф., Толлок В.Т. и др. Ввод ВЧ энергии в плазму, находящуюся в металлических камерах. // Физика плазмы и проблемы термоядерного синтеза. –№3.– 1963. –С.117.
7. Beresnev V.M., Gritsenko V.I., Tolok V.T., Shevts O.M. High-frequency charged gas activation of material surfaces in process of coating // Modification of properties of surface layers of non-semi conducting materials using particle beams MSPL – Sumy – 1993. – P.12.
8. Козлова И.Р. Структурные превращения в напыленной окиси алюминия // Изв. АН СССР. – Неорганические материалы. – Т.7. – №8. – 1971. – С. 1373–1376.
9. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н. и др. Нанесение защитных покрытий в вакууме. М.: Машиностроение. – 1976. – С.89.

10. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия. – 1984. – С.34.
11. Кузнецов М.В., Журавлев Ю.Ф., Новиков Д.Л. и др. Электронное строение пленок TiN_x и TiN_xO_y // Поверхность. – №1 – 1990. – С.132-136.
12. Соколов Е.В., Подденежный Е.Н., Чегнов В.П. и др. Нитрид алюминия как материал электронной техники // Зарубежная электронная техника. – №6. – 1989. – С.43-62.

PRODUCTION OF ALN, Al_2O_3 COMPOSITIONS FROM VACUUM ARCH PLASMA FLOWS WITH USE OF HF VOLTAGE

V.M. Beresnev, V.T. Tolok, V.I. Gritsenko, Yu.V. Dem'janenko, A.G. Chunadra

Kharkov National University, 61077, Kharkov, Svobody Sq., 4

The properties of covers AlN, Al_2O_3 , obtained from aluminium plasma of a vacuum arc with application of a HF voltage submitted on a substrate are investigated. The method of Radio-photo electronic spectroscopy explores chemical structure of cover on a basis AlN. It is shown, that on a surface of covers there is an oxide Al_2O_3 , between a surface stratum and AlN is present also AlN_xO_y . Depending on potential of a HF of bias submitted on a substrate, the phase structure of covers on a basis Al_2O_3 is essentially changed.

KEY WORDS: HF technology, vacuum arch, AlN and Al_2O_3 covers.