

В.А. Рудніцький, к.ф.-м.н., доц.  
Житомирський державний технологічний університет

## МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ВАКУУМНИХ КОНДЕНСАТІВ ВІД ДЖЕРЕЛ ПЛАЗМИ З ОДНОРІДНИМ ВИПАРОВУВАННЯМ ЕЛЕКТРОДА

(Огляд)

*В роботі проведено аналіз наукової літератури по отриманню вакуумно-плазмових плівок і покриттів за допомогою джерел плазми з однорідним випаровуванням електрода. Відповідно до загальноприйнятої класифікації описано кожний метод з поясненням конструкційних особливостей.*

В літературі широко описані методи термічного випаровування речовини для покриття тонкими плівками різних підкладок [1], [2]. З цією метою використовуються випарники різної форми: металеві дроти і фольга, які розігріваються резистивно, тиглі, які розігріваються додатковими спіралями або струмами НВЧ. Матеріал випарника має мати незначну пружність парів, низький тиск дисоціації при температурі, яка давала б швидкість конденсації випареної речовини  $0,01\text{--}100$  нм/с, і бути хімічно стійким до взаємодії з цією речовиною при такій температурі. Тому випарники роблять із тугоплавких металів, їх сплавів та оксидів ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Термічне випаровування отримало значне розповсюдження через ряд цінних властивостей: відповідність хімічного складу осадженої плівки і речовини, яка випаровується, однорідність структури плівки, простота конструкції випарника. Проте при використанні термічного випаровування потрібно мати справу з хімічною агресивністю деяких речовин у рідкому стані, високою температурою, при якій досягається достатня пружність парів, неможливістю керувати структурою плівки при осадженні. Ряд таких недоліків вимагає розробки інших методів. Альтернативою для термічного випаровування стали вакуумно-плазмові технології. Вони отримали загальне визнання після досліджень Метокса [3], в яких було доведено переваги іонного бомбардування підкладки в процесі осадження плівки. Тепер ні в кого не викликає сумнів, що для вакуумно-плазмових технологій характерна висока адгезія, можливість керувати процесом формування плівок так, як параметри заряджених частинок плазми підлягають легкому керуванню електричними й магнітними полями. До вищесказаного важливо додати, що в плазму легко вноситься значна енергія, яка використовується для руйнування стійких зв'язків в атомах і облегшення протікання багатьох хімічних реакцій, що дає можливість одночасно з конденсацією синтезувати різні речовини, які не можуть бути отримані в інших умовах.

Хоч принципи термоіонного осадження закладені Д.Метоксом ще в 1963 р., але практичне їх використання почалось тільки після розробки вакуумно-дугових джерел плазми. Проте обмеження розрядних параметрів, викликані необхідністю підтримання катодної плями, і наявність крапель у потоці плазми призвели до того, що почали розвиватись джерела плазми на інших типах розрядів з однорідно випареним у вакуумі електродом. Під поняттям "термоіонне осадження" мається на увазі осадження з однорідним випаровуванням електрода у вакуумі, на відміну від "іонного осадження" Д. Метокса (як він його назвав), або більш загальної назви "вакуумно-плазмове осадження", яке включає і вакуумно-дугове осадження.

Розглянемо методи практичного здійснення вакуумно-плазмових технологій на плазмових випарниках. Під цим терміном розуміють джерело плазми твердого тіла, яке випаровується. За загальноприйнятою класифікацією вони поділяються за типом електрода, який випаровується, а саме:

- з випаровуванням матеріалу (робочої речовини) катода;
- з випаровуванням матеріалу анода;
- з випаровуванням матеріалу нейтрального електрода (електронно-променеві випарники).

У випарниках із випаровуванням матеріалу катода тигель-катод виготовляється з тугоплавкого провідного матеріалу і виконує декілька функцій: є джерелом пари робочої речовини, імітує термоелектрони для підтримки електричного розряду, керує плазмовим потоком пари. Останнє вимагає виготовлення спеціальної форми сопла. Виходячи з вищесказаного, можна зробити висновок, що кількість речовин для виготовлення тигля-катода обмежена так, як це мають бути не лише тугоплавкі й термоємні матеріали, а ще й такі, що легко обробляються механічно для надання тиглям складної форми. Анод для такого

випаровування робиться у вигляді тонкого кільця, яке розміщується над тиглем-катодом на відстані, якою регулюється місце знаходження зони підвищеної іонізації, або у вигляді тонкого тупоплавкого стержня, який розміщений у центральному отворі тигля і виступає над ним (рис. 1, а). Поблизу отвору витікання пари розміщується нагрівач, роль якого частіше всього відіграє вольфрамова спіраль. Нагрівач і тигель-катод оточуються тепловим екраном з метою зменшення теплових втрат. В цьому розряді на парах матеріалу, який випаровується з катода, легко досягти умов для саморозігріву тигля-катода іонами із плазми, але при цьому по причині іонного розпорощення вона засмічується матеріалом тигля. Від засмічення матеріалом екрана прикриває заземлена діафрагма.

Найбільш простим за конструкцією тигля-катода є випарник із циліндричним катодом. Дослідження розряду з таким випарником вперше описані в роботах [4], [5] і доведено, що розряд підтримується класичною термоемісією. Однак механізм існування дугового розряду був установлений пізніше [6]. У випадку потреби у вузькій діаграмі спрямованості потоку плазми використовують пристрої із соплом Леваля (рис. 1, б) [7].

Керування ширини потоку плазми, який осаджується на підкладинку, може бути здійснене не тільки формою сопла тигля-катода, але й застосуванням схрещеного до електричного поля розряду магнітного поля, створеного електромагнітом, або додаткового електрода, який циліндрично охоплює плазму (рис. 1, в). Роль магнітного поля і додаткового електричного зводиться до додаткової іонізації плазми й зменшення інтенсивності спаду плазмового потоку по радіусу випарника. Теорія такого розряду описана у [8].

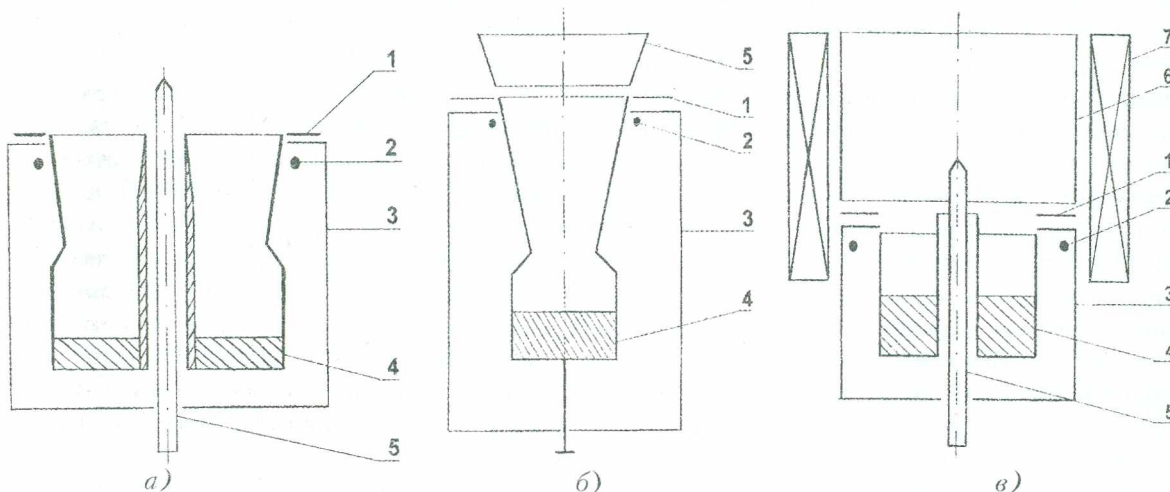


Рис. 1. 1 – діафрагма; 2 – кільце-нагрівач; 3 – тепловий екран; 4 – тигель-катод; 5 – анод; 6 – додатковий циліндр-катод; 7 – електромагніт

Випаровування з катода можливе також у випадку запалювання вакуумно-дугового розряду з інтегрально холодним катодом та випаровуванням робочої речовини катодною плямою, в якій через високу густину струму сконцентрована велика кількість енергії. Велика кількість наукових праць присвячена теоретичним розробкам механізму горіння такого розряду, проте досконалої теорії катодної плями не існує. В даний час добре вивчені практичні способи організації розряду й керування плямою на робочій поверхні. Головний недолік такого випаровування – висока концентрація крапель робочої речовини в потоці плазми. Її зменшення може бути досягнуто при магнітному утриманні плями на робочій поверхні катода так, як у магнітному полі значно підвищується швидкість переміщення плями і тим самим зменшується розплавлена ванна під нею. Досягнути однорідного випаровування матеріалу катода в такому розряді поки що не вдається, тому для нас будуть цікавими інші способи випаровування речовини, наприклад, із розряду з однорідним випаровуванням матеріалу анода. Оскільки функцію утворення електронів провідності для розрядного проміжку бере на себе катод, а для анода залишається тільки функція генерування парів робочої речовини, то задача однорідного випаровування робочої речовини розв'язується на практиці простіше, ніж у вищеописаних випарниках. Якщо для випарників з однорідним випаровуванням з катода треба гріти обов'язково тигель до температури ефективної термоемісії, то анод може бути як

теплоізолюваним, що дає можливість з високим коефіцієнтом використання енергії нагрівати тигель-анод і робочу речовину до рівних температур, або водоохолоджуваним, що дає можливість випаровувати агресивні в гарячому стані речовини без її взаємодії з холодним тиглем-анодом (рис. 2, а). У першому випадку доречним є використання теплових та електричних екранів.

Дуговий розряд із випаровуванням у вакуумі матеріалу анода уперше досліджувався В.М. Гусевим у зв'язку з проблемою створення ультрависокотемпературного джерела іонів для мас-сепаратора [9]. Опис розряду і джерела було повторено в інших роботах, і на початку досліджень розряд з випареним анодом мало відрізнявся від звичайного несамостійного дугового розряду низького тиску в газах у магнітному полі, оскільки стінки розрядної камери підтримувались гарячими і градієнт тиску пари в камері був відсутній, але анод все ж таки випаровувався електронами з термокатода, і це вносило свою специфіку в розряд, хоч властивості й характеристики розряду ціленапрявлено не досліджувалися.

Даний розряд із теплоізолюваним анодом та розжареним до термоемісії катодом вивчався також й іншими авторами [10], [11]. Водоохолоджуваний анод був застосований у цьому розряді для пристрою описаного в [12]. Подальші розробки [13], [14], [15] були перш за все направлені на використання розряду в технології одержання плівок. Проте в розряді був одержаний низький коефіцієнт іонізації плазми, що не давало можливості широкого застосування. У роботі [16] було запропоновано помістити розрядний проміжок у магнітне поле. Це сприяло підвищенню коефіцієнта іонізації в потоці плазми. Але дослідження не давали можливості судити про радіальний по потоку плазми розподіл іонної компоненти, температуру електронів, плаваючий потенціал  $V_f$  плазми потоку, тобто основні зондові дослідження залишилися невивченими. В [17] наведено ряд досліджень для з'ясування даного аспекту.

В пристроях, зображених на рис. 2, а, швидкість випаровування, коефіцієнт іонізації плазми пов'язані з однією й тією ж величиною – розрядним струмом: збільшення величини розрядного струму викликає збільшення коефіцієнта іонізації плазми та її потоку на підкладку, а також і збільшення швидкості випаровування, що підвищує, звичайно, швидкість конденсації. Для технології отримання тонких плівок і покриттів це – незручно. Тому важливо мати можливість незалежного підвищення коефіцієнта іонізації плазми.

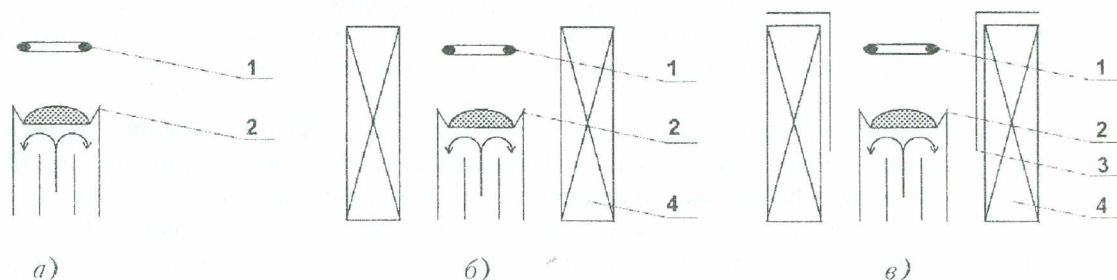


Рис. 2. 1 – термоемісійний катод; 2 – водоохолоджуваний тигель-анод;  
3 – додатковий позитивний електрод; 4 – електромагніт

Головною «рушійною силою» вивчення даного розряду було і залишається вдосконалення розрядного пристрою з метою збільшення коефіцієнта іонізації плазми. Проте разом із підвищенням коефіцієнта іонізації при застосуванні поздовжнього магнітного поля (рис. 2, б) спостерігається звуження діаграми направленості потоку плазми, що є негативним явищем при одержанні плівок на великих підкладках. В роботі [18] вперше запропоновано створювати в розряді схрещені магнітне й електричне поля з тією ж самою метою – підвищення коефіцієнта іонізації. Попередні дослідження [19] показали, що в цьому випадку властивості розряду не в повній мірі описуються уявленнями про несиметричний розряд Пеннінга з розжареним катодом у газах, хоч існує зовнішня подібність із цим розрядом при створенні поперечного електричного поля за допомогою додаткового електрода у формі циліндра, в який поміщено розрядний проміжок і напруга якого по відношенню до катода перевищує напругу анода. Зокрема, не пояснено ефект зриву розряду цим додатковим електродом.

Враховуючи граничні умови, які існують на аноді, що випаровується, і пов'язані з цим значні градієнти тиску парів, в яких горить розряд, в роботі [20] було пояснено вольт-амперну характеристику третього електрода. Струмоутворюючі процеси цього електрода мають відрізнитись від анодних тому, що його граничні умови, навіть при рівній напрузі з анодною, значно відрізняються. На рис. 2, в схематично зображено варіант отримання випарника з однорідним випаровуванням з анода в схрещених електричних та магнітних полях.

Два основних режими існування розряду з випареним анодом, які поєднані в одній вольт-амперній характеристиці і пояснені в роботі [21], дають можливість на практиці здійснювати два способи ініціювання цього розряду. Перший називається "вакуумним запалюванням" і полягає в підвищенні анодної напруги до декількох кіловольт з метою розігрівання анода. Другий спосіб не потребує високовольтних джерел, а розігрівання анода можливе значними розрядними струмами при підвищенні в розрядному проміжку тиску напуском газу ("газове запалювання").

Основний недолік випарників з випаровуванням матеріалу анода – низька швидкість осадження через невелику електричну вкладену потужність, яка використовується на випаровування. Оскільки в цьому розряді розігрів робочої речовини в електроді (аноді) відбувається електронами, то, замінивши джерело електронів на більш потужне, можна підвищити швидкість випаровування. Це досягається при однорідності випаровування використанням електронних гармат, потужність яких може досягати сотень кіловат.

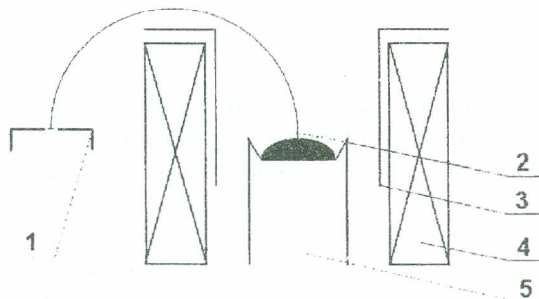


Рис. 3. 1 – електронна гармата;  
2 – електронний промінь (поперечне магнітне поле для відхилення променя не показано);  
3 – додатковий позитивний електрод; 4 – електромагніт; 5 – тигель

Схематично пристрої для підтримання електронно-променевого розряду (електронно-променеві випарники) зображені на рис. 3. Початок їхніх досліджень припадає на 1966 рік [22], [23], коли робоча речовина, яка випаровувалась, іонізувалась цим же електронним пучком і використовувалась або для одержання іонів в іонному джерелі [22], або для осадження плівок [23]. Проте ці роботи не мали перспектив на одержання високого коефіцієнта іонізації пари  $\alpha$ . В роботі [24] було запропоновано іонізацію проводити високочастотним полем. Проте такий підхід пов'язаний зі складністю погодження ВЧ кола джерела живлення розряду з потужними наводками в колах керування та автоматики і, що найголовніше, є мало-перспективний в джерелах плазми мегаватного діапазону потужностей електронного променя. Інший шлях розв'язання проблеми підвищення  $\alpha$  впливав із введеного в 1966 році Е.Т. Кучеренком та В.А. Саєнком пучково-магнетронного розряду. В [25] цими ж авторами було запропоновано помістити електронний пучок, який випаровує робочу речовину, в схрещені поля: поздовжнє по відношенню до електронного променя магнітне поле і радіальне електричне поле, створюване додатковим циліндром, який оточує пучок електронів і має позитивний потенціал по відношенню до потенціалу колектора електронів, який випаровується. Подальші дослідження [26], [27] показали, що в пучково-плазмовому та пучково-магнетронному розрядах є можливість досягти при іонізації парів твердотільних речовин  $\alpha \approx 1$ . Ці розряди є єдиними і відомими у даний час іонізаторами для генерування плазми пари твердих тіл електронними пучками мегаватного діапазону потужностей.

## ЛІТЕРАТУРА:

1. Технология тонких пленок: Справочник / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – Т. 1. – М.: “Советское радио”, 1977. – 664 с.
2. Слуцкая В.В. Тонкие пленки в технике СВЧ. – М: Советское радио, 1967. – 456 с.
3. Mattox D.M. Fundamental of Ion Plating // J. Vac.Sci.&Technol. – 1963. – V. 10. – № 1. – P. 47–64.
4. Васин А.И., Дороднов А.М., Петросов В.А. О существовании вакуумной дуги с распределенным разрядом на расходуемом катоде // Письма в ЖТФ. – 1979. – Т. 5. – В. 24. – С. 1499–1504.
5. Полщук В.П., Сарычев П.Е., Шабашов В.И., Ярцев И.М. Стационарная вакуумная дуга с однофазной катодной привязкой на горячем термоэмиссионном катоде // Журн. техн. физ. – 1986. – Т. 56. – В. 11. – С. 2233–2235.
6. Деркач А.А., Саенко В.А. Разряд с диффузно-испаряющимся катодом в вакууме // Теплофизика высоких температур. – 1991. – Т. 29. – № 3. – С. 378–381.
7. Саенко В.А., Деркач А.А., Веремейченко Г.Н. Направленный источник плазмы // ПТЭ. – 1991. – № 1. – С. 179–181.
8. Деркач А.А., Саенко В.А. Источник плазмы паров металлов с осевым анодом // ПТЭ. – 1990. – № 6. – С. 174–175.
9. Гусев В.М. Ультравысокотемпературный источник ионов для электромагнитного разделения изотопов щелочных металлов // Сб.:Труды Всесоюзной научно-техн. конф. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке (Апрель, 1957). – М.: Из-во Ан СССР, 1958. – С. 68–72.
10. Дороднов А.М., Кузнецов А.Н., Петросов В.А. О новой форме вакуумной дуги в парах анода с нерасходуемым полым катодом // Письма в Журнал технической физики. – 1979. – Т. 5. – В. 16. – С. 1001–1006.
11. Musa G., Ehrich H., Mausbach M. Studies on thermionic cathode anodic vacuum arcs // J. Vac. Technol. A. – 1994. – Vol. 12, №. 5. – P. 2887–2895.
12. А.С. 213553, МКИ С23С 23/00. Способ электронно-лучевого напыления / М.М. Никитин, Г.Н. Клебанов, Н.Н. Рыкалин и др. (СССР)–N1101360/25–27; Заявлено 14.09.66; Оpubл. 15.10.76, Бюл. ОИПОТЗ, № 31. – С. 169.
13. Шоршоров М.Х., Никитин М.М., Клебанов Г.Н., Чадов А.Н. Несамостоятельный электрический разряд в парах металлов и его применение для получения покрытий и конденсатов в вакууме / В сб.: Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов. – М.: Наука, 1973. – С. 33–37.
14. Гусев О.В., Рослякова Т.Л.; Шоршоров М.Х. Особенности островковой структуры металлических пленок при электронно-лучевом плазменном напылении // Физика и химия обработки материалов. – 1979. – № 5. – С. 51–55.
15. Nikitin N.N. The non-self-maintained discharge in vacuum. // XVI Internat. Sympos. on Discharges and Electrical Insulation in vacuum, Edit. G.A. Mesyats, Proc. SPIE 2259. – 1994. – P. 30–32.
16. Дерюгин И.А., Кучеренко Е.Т., Саенко В.А. Термоионное осаждение тонких пленок // Спецэлектрометаллургия. – 1970. – № 9. – С. 56–58.
17. Борисенко А.Г., Саенко В.А. Несамостоятельный дуговой разряд в парах материала анода как источник технологического плазменного потока // Труды Укр. Вак. Общества. – 1995. – Т. 1. – С. 106–109.
18. Саенко В.А. Экспериментальное исследование особенностей разрядов низкого давления в продольном магнитном поле: Дис. канд.физ.-мат. наук: КГУ, Киев, 1968. – 140 с.
19. Саенко В.А., Борисенко А.Г. О срыве разряда с испаряющимся анодом в скрещенных полях // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-физические исследования (теория и эксперимент). – 1992. – Вып. 1 (22). – С. 41–43.
20. Саенко В.А., Борисенко А.Г., Рудницкий В.А. Срыв разряда с испаряющимся анодом током дополнительного электрода // Доповіді НАНУ. – 1998. – № 10. – С. 93–96.
21. Саенко В.А., Борисенко А.Г., Рудницкий В.А. О механизмах горения разряда с испаряющимся в вакууме анодом // Доповіді НАНУ. – 1998. – № 9. – С. 95–97.

22. *Krimmel E.F.* Ion Source // *Rev. Sci. Instr.* – 1966. – V. 37, № 4. – P. 678–681.
23. *Krimmel E.F., Gordon A.* Deposition of thin films under influence of fast ion irradiation // *Zeitschrift für angewandte Physik.* – 1966. – Bd. 22, № 1. – P. 7–8.
24. *Hale G.J., White G.W., Meyer D.E.* Ion Plating Using a Pure Ion Source: On answer looking for problems // *Electronic Packaging & Production.* – 1975. – № 5. – P. 39–45.
25. А.с. 287494, МКИ С23С 17/00. Способ получения электропроводящих и диэлектрических тонких пленок / Е.Т. Кучеренко, В.А. Саенко / СССР /. – №1105505/22-1; Заявлено 03.10.66; Опубл. 19.05.1970, Бюл. ОИПОТЗ, № 35. – С. 159.
26. *Саенко В.А., Владимиров А.И., Третьяков Ю.П.* Пучково-плазменный источник ионов // *Приборы и техника эксперимента.* – 1977. – № 3. – С. 34–38.
27. *Саенко В.А.* Получение плазмы паров металлов // *Приборы и техника эксперимента.* – 1990. – № 4. – С. 174–176.

РУДНИЦЬКИЙ Валентин Анатолійович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики, старший науковий співробітник кафедри автомобілів і механіки технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- нові технології;
- плазма газового розряду.

Подано 26.06.2003