

05;11;12

Магнетронное напыление молибденовых зеркал и зеркальной микронной фольги со столбчатой упорядоченной нанокристаллитной структурой

© А.В. Рогов, К.Ю. Вуколов

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия
e-mail: alex-rogov@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 20 июня 2005 г.)

Проведено исследование условий формирования столбчатой нанокристаллитной структуры отражающего покрытия при использовании молибдена в качестве напыляемого материала и материала подложки. Использовался магнетронный метод напыления на постоянном токе. В качестве подложек применялись молибденовые монокристаллические зеркала. Обнаружен эффект скалывания покрытия совместно с аморфно-дефектным слоем подложки, сформированным при полировке. На основе этого эффекта получена свободная зеркальная молибденовая фольга. При удалении аморфно-дефектного слоя с подложки перед напылением получены образцы зеркал с хорошей адгезией отражающего покрытия.

PACS: 81.15.-z, 42.70.-a

Введение

В ряде прикладных задач, например, таких как оптическая диагностика в термоядерных реакторах и оптические системы, рассчитанные на длительную эксплуатацию в космосе, предъявляются повышенные требования по устойчивости зеркал к физическому распылению потоком высокоэнергетических частиц в вакууме при наличии радиационного фона. В качестве оптических элементов в таких условиях, как правило, используются металлические зеркала. Одним из перспективных материалов, соответствующих этим требованиям, является молибден [1]. Кроме физических свойств материала, из которого изготовлено зеркало, большое влияние на устойчивость зеркал к распылению оказывает его структура. Известно [1], что наиболее стойкими являются зеркала, выполненные из монокристаллических материалов. За счет регулярной кристаллической решетки при большой глубине распыления оптические свойства таких зеркал меняются незначительно. Однако выращивание монокристаллов диаметром более 150 мм технологически невозможно, и, кроме того, с ростом размера монокристалла возрастает его дефектность.

Другим способом получения устойчивых к распылению зеркал является формирование на полированной подложке отражающего покрытия со структурой в виде плотно упакованных столбчатых кристаллитов с поперечным размером много меньше длины волны зондирующего излучения, ориентированных ортогонально к плоскости подложки. При распылении такого зеркала может происходить травление межкристаллитных границ и формирование рельефа с характерным размером дефектов, соответствующим поперечному размеру кристаллита. Поскольку ориентация кристаллографических осей кристаллитов одинакова, их распыление происходит равномерно. Если высота кристаллитов

близка к толщине отражающего покрытия и больше максимальной глубины распыления, можно ожидать, что деградация оптических свойств такого типа зеркал при распылении будет незначительной. Известно, что такие покрытия можно сформировать при определенных режимах осаждения методом вакуумного магнетронного напыления [2].

В данной работе проведено исследование условий формирования столбчатой нанокристаллитной структуры отражающего покрытия при использовании молибдена в качестве напыляемого материала и материала подложки. Выбор одинакового материала для подложки и напыления обусловлен стремлением уменьшить остаточные напряжения в напыленной пленке и улучшить ее адгезионные свойства. В качестве подложек применялись молибденовые монокристаллические зеркала. Оптические свойства напыленных зеркал, их морфология и результаты экспериментальных исследований по распылению в условиях, моделирующих воздействие атомов перезарядки в Интернациональном термоядерном экспериментальном реакторе (ИТЭР), представлены в [3].

Выбор режима напыления

В работе [2] показано, что при магнетронном напылении столбчатая структура пленки с минимальными поперечными размерами и высотой кристаллитов, соответствующей толщине покрытия, была получена при минимальном давлении аргона и температуре подложки 0.1–0.3 от температуры плавления материала подложки. Однако эти значения можно использовать только для качественной оценки режимов осаждения, так как в этой работе не приводятся данные по взаимному расположению подложки и магнетрона при напылении, а также напряжение разряда магнетрона. Эти параметры

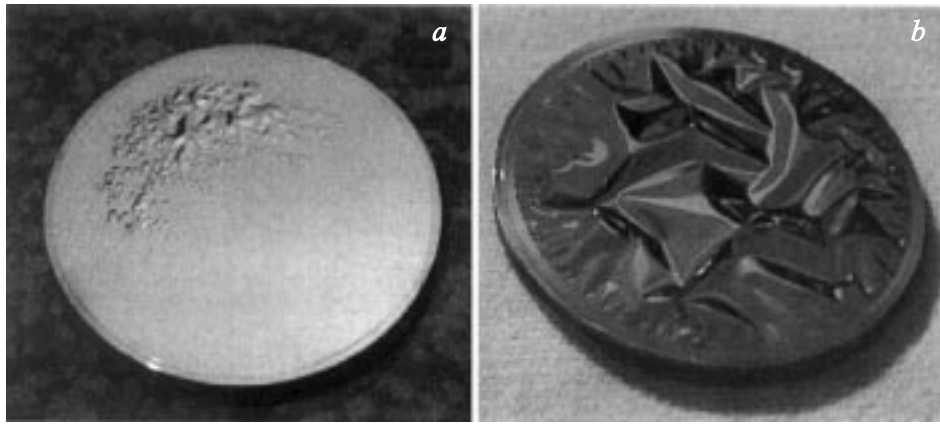


Рис. 1. Скалывание напыленного покрытия после локального нарушения его целостности. *a* — начальная стадия, *b* — завершающая.

определяют среднюю энергию атома при осаждении. Давление влияет на эту энергию опосредованно за счет столкновений с остаточным газом распыленных атомов при пролете к подложке.

Для используемого в наших экспериментах магнетрона, при распылении молибдена, рабочий диапазон давлений аргона составлял $P_{Ar} = 2 \cdot 10^3 - 10 \cdot 10^{-3}$ Торг. С учетом температуры плавления молибдена выбранному диапазону относительных температур соответствует температура подложки $T_s = 260 - 780^\circ\text{C}$. Поскольку при низких температурах подложки могут ухудшаться адгезионные свойства покрытия, напыление проводилось при температуре $T_s \approx 500^\circ\text{C}$. Предварительная вакуумная откачка напылительной установки обеспечивалась турбомолекулярным насосом до остаточного давления $P < 5 \cdot 10^{-5}$ Торг. Распыление молибденового катода проводилось в среде аргона при рабочем давлении $P_{Ar} = 3 \cdot 10^{-3}$ Торг. Напряжение магнетронного разряда при напылении составляло $U_d \approx 370$ В. Толщина напыленного покрытия $\delta \approx 1.5 \mu\text{m}$. Взаимное расположение подложки и магнетрона обеспечивало неоднородность по толщине не более 5%. Напыление проводилось на полированные монокристаллические подложки из молибдена, с ориентацией кристаллографической оси (110), диаметром 22 мм, изготовленные в НПО „Луч“ (г. Подольск). Перед нанесением отражающего покрытия проводилось удаление загрязнений с подложки посредством обработки моющим раствором в ультразвуковой ванне с последующей промывкой в водном каскаде и центробежной сушкой в потоке горячего воздуха. Напыляемая подложка закреплялась на подложкодержателе с резистивным нагревателем и бесконтактным датчиком температуры, обеспечивающим нагрев и контроль температуры подложки в вакууме. Непосредственно перед напылением, для дополнительной очистки поверхности, подложки подвергались ионному травлению в тлеющем разряде низкого давления. Были исследованы два режима очистки: в самостоятельном газовом разряде низкого давления на остаточном газе и аргоне при

плотности тока разряда $J_d \approx 0.1 \text{ mA/cm}^2$ и в режиме аномального тлеющего разряда на аргоне при плотности тока $J_d \approx 1 \text{ mA/cm}^2$.

Скалывание напыленного покрытия

Исследование адгезионных свойств молибденового отражающего покрытия проводилось методом локального нарушения его целостности посредством нанесения царапины алмазным резцом с последующим визуальным контролем его результатов. На образцах напыленных зеркал с очисткой поверхности при плотности тока 0.1 mA/cm^2 и временем очистки вплоть до 5 h после нанесения дефекта происходило отслаивание молибденового покрытия вне зависимости от состава газа при ионной обработке. Без механического воздействия на поверхность самостоятельного отслаивания не наблюдалось. Начальная стадия отслаивания показана на рис. 1, *a* и конечная на рис. 1, *b*.

На разных образцах зеркал время отслаивания варьировалось от долей секунды до трех минут. Во всех случаях пленки отслаивались без нарушения целостности. Начальная стадия отслаивания начинается с характерного синусообразного вспучивания пленки с постоянным шагом около 0.5 и шириной около 0.3 мм. Подобный характер отслаивания наблюдался для молибденовых напыленных покрытий в [4]. Однако в нашем случае формируется не линейная, а древовидная структура с „ветвями“, отходящими под прямым углом к первоначальному направлению отслаивания (рис. 1, *a*). По мере увеличения количества „ветвей“ происходит их частичное слияние. На конечной стадии происходит полное отслаивание и вспучивание покрытия за исключением периферийной зоны (области, где подложка крепилась к подложкодержателю прижимным кольцом). Таким образом, можно сделать вывод, что напыленная пленка имеет внутренние растягивающие механические напряжения. Посредством периферийного

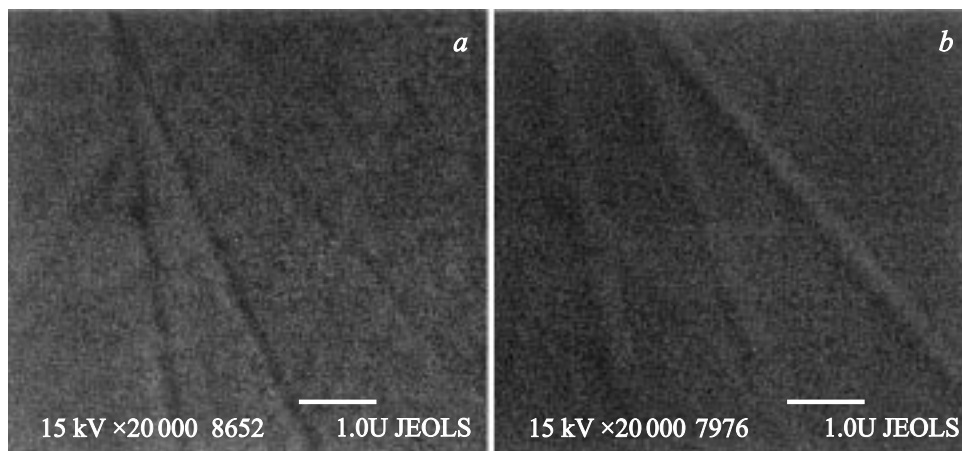


Рис. 2. Морфология поверхности отслоившегося напыленного отражающего покрытия. $\times 20\,000$. *a* — внешняя сторона покрытия, *b* — вид со стороны отслаивания. Длина масштабного маркера $1\ \mu\text{m}$.

надреза отслоившегося покрытия была получена свободная цельная зеркальная фольга диаметром около $16\ \mu\text{m}$ толщиной $1.5\ \mu\text{m}$.

На электронном сканирующем микроскопе было проведено исследование морфологии отслоившихся пленок. Результаты представлены на рис. 2.

На внешней стороне отслоившегося покрытия имеются линейные царапины (рис. 2, *a*), повторяющие по форме и ширине царапины от полировки, наблюдавшиеся на подложке перед напылением. Со стороны отслоения на пленке присутствуют линейные выпуклости (рис. 2, *b*), повторяющие по форме исходные царапины. Характерная ширина выпуклостей превышает соответствующую ширину царапин примерно в 1.7 раза.

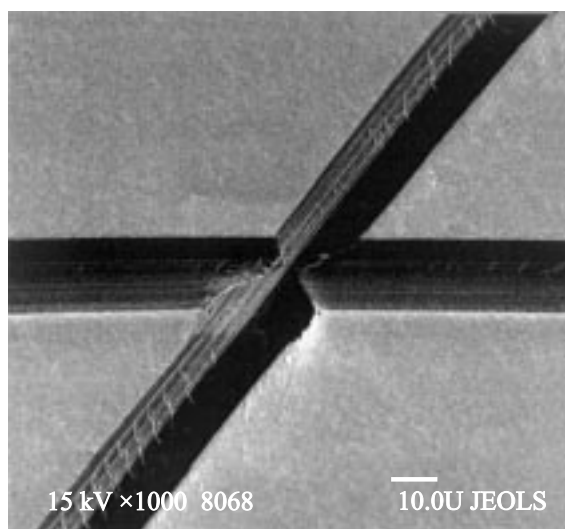


Рис. 3. Пересечение царапин, нанесенных алмазным резцом на напыленном отражающем покрытии. $\times 1000$. Длина масштабного маркера $10\ \mu\text{m}$.

После удаления отслоившейся пленки было проведено повторное напыление на подложку в аналогичном режиме. Отслаивания покрытия после нанесения поверхностного дефекта более не наблюдалось.

После предварительной очистки в режиме аномально тлеющего разряда, при нанесении поверхностного дефекта, отслаивание напыленной пленки также не наблюдалось. Оценка глубины ионного травления молибдена в этом режиме обработки дает значение около $200\ \text{nm}$.

Для проверки адгезионных свойств отражающего покрытия после повторного напыления и при предварительной обработке аномальным тлеющим разрядом на отражающую поверхность алмазным резцом при фиксированной нагрузке наносились крестообразные царапины. Результат их исследования на сканирующем электронном микроскопе представлен на рис. 3.

Отсутствие отслаивания на пересечении царапин свидетельствует о хороших адгезионных свойствах покрытия. Это же подтвердили эксперименты по распылению напыленных зеркал в условиях, моделирующих воздействие атомов перезарядки в ИТЭР [3].

Исследование структуры напыленного покрытия

На электронном сканирующем микроскопе исследовалась структура отслоившегося покрытия на разломе и структура не отслоившегося покрытия в трещине на краю углубления после удара по поверхности стальной иглой. Полученные микрофотографии представлены на рис. 4.

Структура отражающего покрытия в обоих случаях одинакова. Характерный поперечный размер нанокристаллита составляет около $50\ \text{nm}$, что на много меньше длины волны в видимом диапазоне. Более подробные результаты исследования морфологии поверхности, струк-

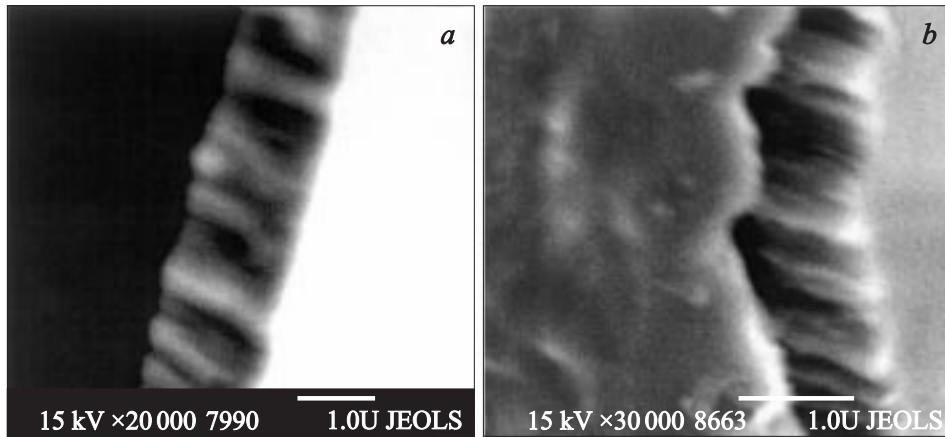


Рис. 4. Столбчатая структура покрытия. *a* — на разломе отслоившегося покрытия, *b* — в микротрещине на не отслоившемся покрытии на границе механического дефекта. $\times 20\,000$ и $\times 30\,000$. Длина масштабного маркера $1\ \mu\text{m}$.

туры покрытия и деградации оптических свойств зеркал при распылении приведены в [3]. Эти эксперименты показали, что устойчивость к распылению такого типа зеркал сходна с устойчивостью монокристаллических зеркал.

Анализ полученных результатов

Поскольку, после удаления отслоившегося покрытия и повторного напыления в том же режиме эффект отслаивания более не наблюдался, отслаивание напыленных на монокристаллическую полированную подложку покрытий обусловлено не их плохой адгезией, а скалыванием аморфно-дефектного поверхностного слоя подложки совместно с покрытием. Этот слой формируется на поверхности подложки на этапе ее механической полировки, а переходная зона между ним и монокристаллом характеризуется повышенным содержанием дефектов и дислокаций [6]. Скалывание происходит в напряженной зоне с повышенной концентрацией дефектов и дислокаций на границе между аморфно-дефектным слоем и монокристаллической основой подложки [5]. Наличие внутренних напряжений в напыленной пленке, ее хорошие адгезионные свойства и пластичность аморфно-дефектного слоя также способствуют этому процессу. Толщина такого слоя для полированного кремния составляет 2–3 высоты рельефа поверхности после полировки [6]. Принимая это значение для оценки толщины аморфно-дефектного слоя в нашем случае, получаем значение 150–300 нм.

Косвенным подтверждением механизма скалывания поверхностного слоя подложки совместно с напыленным покрытием является увеличенная ширина выпуклостей на обратной стороне сколотого покрытия по сравнению с характерной шириной царапин на подложке. Схема, поясняющая это явление, показана на рис. 5.

Поскольку аморфно-дефектный слой уплотнен в процессе механической полировки, в первом приближении его можно считать несжимаемым. При воздействии частицы абразива в процессе формирования царапины происходит его вдавление в монокристаллическую основу зеркала без изменения толщины. За счет этого на обратной стороне аморфно-дефектного слоя формируется отображение царапины с шириной больше первоначальной. Точность отображения царапины на

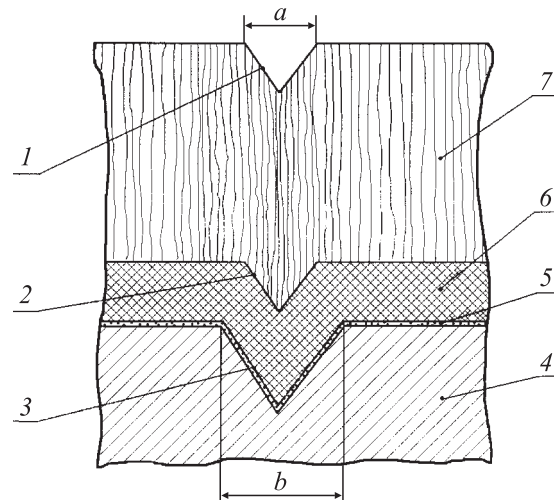


Рис. 5. Схема, поясняющая разницу в ширине отображения царапины от полировки на внешней и внутренней стороне отражающего покрытия после его скалывания. *a* — ширина отображения царапины на внешней стороне пленки, *b* — ширина выпуклого отображения царапины со стороны скола. 1 — отображение царапины от полировки на внешней стороне покрытия; 2 — царапина на полированной подложке; 3 — отображение царапины на отслоившемся покрытии со стороны скалывания; 4 — монокристалл; 5 — зона с повышенной концентрацией дислокаций и дефектов; 6 — аморфно-дефектный слой; 7 — отражающее покрытие со столбчатой нанокристаллитной структурой.

внешней стороне покрытия соответствует поперечному размеру кристаллитов (≈ 50 nm). Поскольку первоначальная ширина царапины (рис. 2, *a*) составляет ≈ 300 nm, она точно отображается на внешней стороне покрытия. Характерная ширина отображения царапины со стороны скалывания (рис. 2, *b*) составляет ≈ 500 nm. Простой геометрический расчет дает толщину аморфно-дефектного слоя ≈ 200 nm, что согласуется с оценкой, сделанной ранее.

Удаление аморфно-дефектного слоя при скалывании напыленного покрытия или при ионном травлении в аномальном тлеющем разряде обеспечивает устранение эффекта скалывания напыленного отражающего покрытия.

Заключение

Проведенные эксперименты подтвердили возможность формирования молибденовых отражающих покрытий со столбчатой нанокристаллитной структурой с использованием магнетронного метода напыления. В ходе работ была решена проблема отслаивания напыленного покрытия и изучен механизм его скалывания. Результаты исследования оптических характеристик напыленного зеркала, представленные в [3], подтвердили его хорошее оптическое качество и устойчивость к распылению.

Полученные результаты дают основания предполагать возможность формирования аналогичных покрытий магнетронным способом на поликристаллической подложке из молибдена. Кроме того, зеркала с подобной структурой могут быть сделаны и из других металлов. Для целей ИТЭР планируется создание зеркал с напылением родия и золота. В ближайшее время планируется экспериментальная проверка этих предложений.

Результаты по равномерному скалыванию напыленных отражающих покрытий со столбчатой нанокристаллитной структурой могут представлять самостоятельный интерес. Сколотые пленки имеют упорядоченную структуру, хорошую пластичность и сохраняют целостность на большой площади. При этом их оптические свойства с обеих сторон соответствуют первоначальному качеству подложки перед напылением, а толщина составляет $1.5 \mu\text{m}$. Такие фольги могут быть использованы для изготовления микроскопических зеркал с изменяющейся геометрией и в ряде других приложений. Представляет интерес диффузия газов через такие структурированные фольги и их использование в качестве мембран.

Поскольку эксперименты проводились только с молибденом, на их основе нельзя делать заключений о свойствах и условиях формирования аналогичных покрытий при использовании других материалов. Однако рассмотренный механизм скалывания напыленных покрытий может проявляться и для других материалов, в том числе и полупроводниковых.

Список литературы

- [1] *Voitsenya V.S., Bardamid A.F., Belyaeva A.I.* et al. // Proceedings of International Conference on Advanced Diagnostics for Magnetic and Inertial Fusion. 2001. Varenna (Italy). Plenum Publishers. P. 285–294.
- [2] *Thornton J.A.* // J. Vac. Sci. Technol. 1974. Vol. 11. P. 666–670.
- [3] *Рогов А.В., Вуколов К.Ю., Горшков А.В.* и др. // ВАНТ. 2005. № 2. С. 39–55.
- [4] *Wu Y.G., Cao E.H., Wang Z.S.* et al. // Appl. Phys. 2003. A 76. P. 147–152.
- [5] *Веденский В.Д., Рязанкин В.П.* // Вакуумная технология оптического приборостроения. М.: Высшая школа, 1988. С. 51.
- [6] *Готра З.Ю.* // Технология микроэлектронных устройств. Справочник. М.: Радио и связь, 1991. С. 107.