

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234256**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416557**

(22) Data zgłoszenia: **21.03.2016**

(51) Int.Cl.

C23C 14/35 (2006.01)

C23C 14/14 (2006.01)

(54)

**Sposób wytwarzania cienkich warstw stopów metali z galem
metodą rozpylania magnetronowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.09.2017 BUP 20/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2020 WUP 01/20

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII
NAUK, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MICHAŁ CHOJNACKI, Warszawa, PL
KRZYSZTOF FRONC, Warszawa, PL
HENRYK SZYMCZAK, Warszawa, PL**

PL 234256 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest magnetron do jednoczesnego rozpylania materiałów w stanie stałym i ciekłym, przeznaczony zwłaszcza do osadzania cienkich warstw stopów metali z galem. Cienkie warstwy tego typu przeznaczone są głównie do zastosowań w fizyce, inżynierii materiałowej oraz nanotechnologii, a zwłaszcza do wytwarzania cienkich warstw stopów magnetokalorycznych Heuslera z potrójnego układu równowagi Ni-Mn-Ga.

Ferromagnetyczne stopy Heuslera z układu Ni-Mn-Ga dzięki swoim właściwościom magnetycznym jak silna magnetostrykcja czy gigantyczny efekt magnetokaloryczny cieszą się dużym zainteresowaniem w wielu dziedzinach nauki i techniki takich jak, między innymi, budowa mikro-elektromechanicznych urządzeń czy też kryptotechnika.

Dostępnych jest także wiele technik wytwarzania tychże stopów zarówno w postaci materiałów objętościowych jak i cienkich warstw. Jedną z najpopularniejszych i najczęściej wykorzystywanych metod wytwarzania cienkich warstw stopów Heuslera jest rozpylanie katodowe (sputtering) ze wspomagającym udziałem pola magnetycznego czyli rozpylanie magnetronowe (sputtering magnetronowy) – technika znana powszechnie już od wielu lat i szeroko udokumentowana.

W literaturze przedmiotu, jak na przykład w pracy ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 44, No. 10, 2015, opisane są różne procesy wytwarzania cienkich warstw stopów z układu Ni-Mn-Ga realizowanych poprzez rozpylanie magnetronowe materiału źródłowego (targetu) w postaci gotowego stopu wieloskładnikowego o określonej, stałej zawartości procentowej poszczególnych pierwiastków. Jest to rozwiązanie najprostsze jednakże bardzo kosztowne i wymaga zastosowania wysokotemperaturowych, łukowych pieców odlewniczych oraz czasochłonnych procesów obróbki termicznej i mechanicznej. Dodatkowo wykorzystanie takiego stopowego materiału źródłowego uniemożliwia produkowanie warstw o innym niż target składzie.

Znane są także procesy, w których zmiana składu osadzanych warstw jest realizowana poprzez napyłanie z kilku targetów stopowych o różnych składach, tak jak zostało to opisane w pracy ADVANCED ENGINEERING MATERIALS 2012, 14, No. 8, niemniej jednak powoduje to zwielokrotnienie kosztów ich produkcji bądź zakupu.

Między innymi z pracy Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 1882–1886 znane są także sposoby wytwarzania cienkich warstw o różnych składach z wykorzystaniem kilku targetów pracujących jednocześnie w konfiguracji konfokalnej czyli takiej, w której strumienie materii rozpylane z kilku magnetronów krzyżują się w jednym punkcie, w którym znajduje się podłoże, na którym osadzana jest warstwa. Taka metoda nazywana jest co-sputteringiem i wykorzystywane są w niej różne zestawy materiałów źródłowych zawierające zarówno gotowe stopy potrójne o różnych składach jak również stopy dwuskładnikowe a także czyste pierwiastki. Niezależne sterowanie intensywnością rozpylania poszczególnych targetów pozwala na dowolne komponowanie docelowego składu wytwarzanej warstwy. Jednakże do realizacji takiego rozpylania konfokalnego niezbędna jest rozbudowana, skomplikowana i droga aparatura.

W literaturze naukowej znaleźć można wiele przykładów wykorzystania ciekłego galu w procesach sputteringu magnetronowego jak chociażby praca Materials Science in Semiconductor Processing 39 (2015) 702–710, jednakże dotyczą one wyłącznie wytwarzania materiałów dwuskładnikowych z układu Ga-N, w których to drugi składnik – azot – dostarczany jest w postaci gazowej w procesie osadzania reaktywnego. Ciekły gal natomiast umieszczany jest w metalowym naczyniu, które zastępuje litą tarczę targetu w standardowej konstrukcji magnetronu płaskiego.

Ze zgłoszenia US 2015/0060262 A1, znany jest sposób otrzymywania cienkich warstw stopów metali z galem na dużych powierzchniach, wykorzystujący składniki w postaci ciekłej lub ciekłej i stałej. Opisany w tym zgłoszeniu magnetron płaski zaopatrzony jest w metalowe naczynia na ciekłe metale, takie jak gal, rtęć, cez oraz ciekłe stopy metali o niskiej temperaturze topienia, jak również dodatkowe opcjonalne magnetrony wyposażone w obrotowe targety cylindryczne z metali w stanie stałym, jak ind oraz miedź. Proces osadzania cienkich warstw metali z galem może być więc realizowany z jednego magnetronu płaskiego z naczyniem wypełnionym ciekłym stopem galowo-indowym lub z dwóch magnetronów płaskich, przy czym w jednym magnetronie znajduje się ciekły gal a w drugim magnetronie znajduje się inny pierwiastek w stanie ciekłym lub stałym. Można również realizować pośredni proces napyłania ze źródła z ciekłym galem na obracający się cylinder wykonany z pierwiastka w stanie stałym, który to z kolei jest dalej rozpylany w stronę podłoża, na którym osadzana jest warstwa stopowa. Zgodnie z opisywanym w tym zgłoszeniu rozwiązaniem, cały proces można

wzbogacić jeszcze o dodatkowy magnetron z obrotowym targetem cylindrycznym wykonanym z dodatkowego pierwiastka w stanie stałym oraz o źródło kolejnego pierwiastka (w tym przypadku siarki lub selenu) w postaci parownika. Opisane rozwiązanie jest przeznaczone głównie do wytwarzania cienkich warstw dwusiarczku- lub dwuselenku-miedziowo-indowo-galowego absorbujących światło w komórkach ogniw słonecznych, jest rozwiązaniem skomplikowanym, wymagającym tym więcej dodatkowych źródeł magnetronowych im więcej składników będzie zawierał wytwarzany stop. Ponadto, z uwagi na duże gabarytowo podłoża, niezbędne jest stosowanie mechanizmów przesuwu liniowego nad zestawem magnetronów.

Zamieszczone w opisie ww. patentu przykłady nanoszenia cienkich warstw w procesie rozpylania magnetronowego ciekłego galu nie uwzględniają zjawiska polegającego na chemicznym reagowaniu atomów galu z metalowym materiałem naczynia, w którym znajduje się gal. Wynika to z faktu oddziaływania jonów gazu tworzącego plazmę z atomami ciekłego galu, zwiększającego ich aktywność chemiczną i prowadzącego do tworzenia się niepożądanych zanieczyszczeń stopowych na powierzchni galu zawierających pierwiastki trzecie pochodzące ze wspomnianego naczynia. W przypadku wytwarzania cienkich warstw stopów Heuslera, taka obecność zanieczyszczeń – zwykle magnetycznego żelaza ze stali, z której wykonuje się naczynia – wpływa na właściwości magnetyczne stopu i jest niedopuszczalna.

Celem wynalazku jest opracowanie magnetronu do jednoczesnego rozpylania materiałów w stanie stałym i ciekłym, z targetem składanym umożliwiającym osadzanie jednorodnych cienkich warstw stopów metali z galem.

Magnetron według wynalazku posiada obudowę, wewnątrz której znajduje się źródło pola magnetycznego oraz target składany. Target umieszczony jest poziomo na denku zamykającym od góry cylindryczną obudowę magnetronu. Target składa się z dysku wykonanego z pierwszego czystego metalu w stanie stałym, pełniącego rolę podstawy oraz z posadowionej na nim co najmniej jednej płytki wykonanej z drugiego czystego metalu w stanie stałym i co najmniej jednego naczynia grafitowego zawierającego czysty ciekły gal. Korzystnie jest jeżeli dysk wykonany jest z niklu, żelaza lub kobaltu, a umieszczona na nim płytką z manganu, cyrkonu, niobu, molibdenu, hafnu, tantalu, wolframu, lub renu. Dysk osadzony jest w pierścieniowym nabiegunniku zewnętrznym na centralnym magnecie wspomagającym przykrytym osłoną, przy czym nabiegunnik i osłona wykonane są z takiego samego metalu jak dysk. Natomiast pod targetem, wewnątrz obudowy, znajduje się główny magnes składany umieszczony w ochronnej puszcze, korzystnie mosiężnej, podtrzymywanej oprawką. Wokół tego magnesu znajduje się kanał węzownicy oraz kanały doprowadzające i odprowadzające czynnik chłodzący.

Dzięki temu, że magnetron posiada specjalną konstrukcję, możliwe jest uzyskanie cienkich warstw stopów metali z galem o ściśle określonym składzie i odpowiedniej jakości.

Target tego magnetronu ma konstrukcję prostą, zwartą, niewymagającą stosowania rozbudowanych i kosztownych systemów próżniowych ani dużych, przesuwanych liniowo podłoży. Zastosowanie czystych pierwiastków jako elementów tego targetu eliminuje potrzebę produkcji lub zakupu kosztownych targetów stopowych. Sterowanie składem nanoszonych cienkich warstw stopów, jest łatwe, ponieważ realizowane jest poprzez zmianę ilości i/lub rozmiarów płytek wykonanych z drugiego metalu oraz średnicy i/lub ilości naczyń grafitowych zawierających gal, umieszczanych na podstawie z dysku wykonanego z pierwszego metalu. W miejscach gdzie umiejscowione są płytki drugiego metalu i naczynia grafitowe z galem, podłoże z pierwszego metalu jest osłanianie przed oddziaływaniem jonów plazmy i tym samym obszary te nie uczestniczą w procesie rozpylania, a wypadkowa zawartość procentowa poszczególnych pierwiastków w strumieniu rozpylanego materiału jest proporcjonalna do stosunku pól powierzchni różnych materiałów składanego targetu wystawionych na trwające oddziaływanie plazmy.

Korzystnym jest również fakt, iż zastosowane w wynalazku naczynie (lub kilka naczyń) zawierające ciekły gal jest wykonane z czystego grafitu czyli alotropowej postaci węgla. Grafit jest materiałem przewodzącym prąd elektryczny co jest niezbędne w procesie rozpylania magnetronowego, a dodatkowo węgiel w odróżnieniu od metali jest nie zwilżalny przez ciekły gal oraz jest słabo rozpylany w procesie trawienia jonowego i tym samym nie prowadzi do zanieczyszczenia przechowywanego w nim czystego galu jak również osadzanej warstwy stopu.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony na przykładzie wykonania cienkiej warstwy Ni/Mg/Ga za pomocą magnetronu pokazanego na rysunku. Fig. 1 rysunku pokazuje magnetron w przekroju, a Fig. 2 widok z góry przykładowego targetu składanego.

Magnetron ten posiada cylindryczną obudowę 1 wykonaną ze stali kwasoodpornej, która jednolicie połączona jest z denkiem 2 wykonanym z miedzi i stanowi szczelną przegrodę oddzielającą zewnętrzne środowisko próżniowe od wnętrza podstawy magnetronu wystawionego na działanie ciśnienia atmosferycznego i czynnika chłodzącego. Denko 2 pełni także rolę oprawki, w której jest umieszczona podstawa/dysk 3 targetu składanego wykonana z pierwszego czystego metalu (w tym przypadku z niklu). Na dysku 3 znajduje się jedno cylindryczne naczynie grafitowe 4 wypełnione ciekłym galem 5. Na dysku tym znajduje się również płytką 6, o z drugiego czystego metalu (w tym przypadku jest to mangan). Zewnętrzną część targetu składanego stanowi pierścień nabiegunnika 7. W centralnym otworze dysku 3 targetu znajduje się walcowy magnes samarowo-kobaltowy 8 zabudowany w osłonie 9. We wnętrzu obudowy 1 magnetronu znajduje się główny magnes składany 10 zamknięty w szczelnej puszcze mosiężnej 11 zabezpieczającej ten magnes przed działaniem czynnika chłodzącego. Mosiężna puszka 11 ma wyfrezowany kanał węzownicy 12 zapewniający równomierne chłodzenie denka 2 przepływającym czynnikiem chłodzącym. Dodatkowo puszka 11 jest osadzona w oprawce 13 wykonanej z politetrafluoroetyleny zapewniającej docisk puszki 11 do denka 2, oraz wyposażonej w centralny kanał doprowadzający czynnik chłodzący 14 i kanał odprowadzający 15. Tak zamontowany główny magnes 10 wraz z zewnętrznym nabiegunnikiem pierścieniowym 7 i centralnym magnesem wspomagającym 8 wyprowadzają linie sił pola magnetycznego 16 nad powierzchnię targetu składanego, dzięki czemu w procesie rozpylania dochodzi do jonizacji plazmy i pojawienia się zjawiska rozpylania jonowego generującego strumień rozpylonych atomów 17 pierwiastków tworzących target.

W przykładowej realizacji, magnetron zamontowany został w cylindrycznej komorze próżniowej, za pośrednictwem standardowej flanszy z ceramicznym, izolującym elektrycznie przepustem, szczelnie połączonym z rurową podstawą magnetronu. Target składany ma dysk o średnicy zewnętrznej 45 mm, wykonany z czystego niklu (99,99%) oraz ułożonej na nim płytki z czystego manganu (99,8%) o grubości około 2 mm i powierzchni 600 mm² i jednego naczynia grafitowego o średnicy zewnętrznej 10 mm, wewnętrznej 8 mm i głębokości 4 mm wypełnionego czystym galem (99,99%) w postaci ciekłej. Do komory próżniowej doprowadzono gaz roboczy argon utrzymując stałe jego ciśnienie na poziomie $p = 7 \cdot 10^{-4}$ mBar. Nad magnetronem, w odległości 55 mm, zawieszono płytkę podłożową z SiO₂ o wymiarach 20 x 20 x 0,5 mm, na obracającym się z szybkością 70 obrotów/min standardowym manipulatorze. Temperatura podłoża była zbliżona do temperatury pokojowej. Do podstawy magnetronu podłączono źródło zasilania prądem stałym o natężeniu $I = 300$ mA i napięciu $U = 315$ V. Pojawienie się pola elektrycznego nad targetem, w połączeniu z polem magnetycznym wytwarzanym przez magnesy magnetronu, spowodowało jonizację gazu roboczego i utworzenie toroidalnego obszaru plazmy tuż nad powierzchnią składanego targetu. Bombardowanie powierzchni targetu jonami Ar zainicjowało proces rozpylania składników targetu i osadzanie ich na docelowym podłożu. Po upływie 300 minut odłączono źródło zasilania i zakończono proces napyłania. W efekcie uzyskano warstwę stopu Ni₄₄Mn₄₁Ga₁₅ o grubości 1,4 μm.

Ponieważ w procesie rozpylania magnetronowego niezbędne jest zastosowanie, wspomagającego proces tworzenia się plazmy, pola magnetycznego konstrukcja magnetronu wyposażona jest cylindryczny magnes składany dwóch magnesów – zewnętrznego pierścieniowego i wewnętrznego walcowego – zorientowanych współosiowo i połączonych z jednej strony magnetowodem w postaci krążka wykonanego z czystego żelaza. Taka konstrukcja magnesu sprawia, iż linie sił pola magnetycznego wychodzącego z zewnętrznego bieguna przenikają przez target, następnie są nad nim zagięte w kierunku do osi magnetronu i znów przenikając przez target wnikają do centralnego bieguna.

Dysk targetu składanego może być wykonany z dowolnego pierwiastka, także z takiego który obniża natężenie pola magnetycznego przezeń przenikającego. Dlatego, w rozwiązaniu zastosowano znaną powszechnie modyfikację polegającą na włączeniu w konstrukcję targetu składanego dodatkowego zewnętrznego nabiegunnika i dodatkowego centralnego magnesu trwałego, wystających nad powierzchnię podstawy targetu składanego. Zewnętrzny nabiegunnik ma postać pierścienia wykonanego z tego samego metalu co dysk targetu (w przykładzie z niklu). Centralny walcowy magnes samarowo-kobaltowy osadzony jest w otworze przelotowym wykonanym w środku dysku targetu i zaopatrzony jest w osłonę wykonaną również z tego samego pierwiastka co dysk, ekranującą magnes od erozyjnego oddziaływania plazmy. Zastosowanie dodatkowego zewnętrznego nabiegunnika oraz centralnego magnesu, pełniącego funkcję wzmacniającego magnetowodu i jednocześnie centralnego nabiegunnika zapewnia odpowiednie natężenie i korzystny rozkład linii sił pola nad składanym targetem.

Magnetron według wynalazku wyposażony jest również w system chłodzenia cieczą (w przykładzie wodą), oddzielony od wnętrza komory próżniowej s/czelną przegrodą wykonaną z rury stalowej i denka wykonanego z miedzi, w celu zapewnienia temperatury elementów składowych targetu, a zwłaszcza centralnego magnesu wspomagającego, niższej niż maksymalna temperatura pracy magnesu samarowo-kobaltowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Magnetron do jednoczesnego rozpylania materiałów w stanie stałym i ciekłym, zwłaszcza do osadzania cienkich warstw stopów metali z galem, posiadający obudowę wewnątrz, której znajduje się źródło pola magnetycznego, oraz target składany, **znamienny tym**, że na denku (2) zamykającym od góry cylindryczną obudowę (1) magnetronu ma umieszczony poziomo target składany, przy czym target ten składa się z dysku (3) pełniącego rolę podstawy targetu i wykonanego z pierwszego czystego metalu w stanie stałym oraz z posadowionej na nim co najmniej jednej płytki (6) wykonanej z drugiego czystego metalu w stanie stałym i co najmniej jednego naczynia grafitowego (4) zawierającego czysty ciekły gal (5), dysk (3) osadzony jest w pierścieniowym nabiegunniku zewnętrznym (7) na centralnym magnecie wspomagającym (8) przykrytym osłoną (9); przy czym nabiegunnik (7) i osłona (9) wykonane są z takiego samego metalu jak dysk (3), natomiast pod targetem, wewnątrz obudowy (1), znajduje się główny magnes składany (10) umieszczony w ochronnej puszcze (11), korzystnie mosiężnej, podtrzymywanej oprawką (13), wokół którego znajduje się kanał węzownicy (12) oraz kanały doprowadzające (14) i odprowadzające (15) czynnik chłodzący.
2. Magnetron według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwszym czystym metalem w stanie stałym z którego wykonany jest dysk (3) targetu jest nikiel, żelazo bądź kobalt, natomiast drugim czystym metalem w stanie stałym z którego wykonana jest płytka (6) jest mangan, cyrkon, niob, molibden, hafn, tantal, wolfram, lub ren.

Rysunki

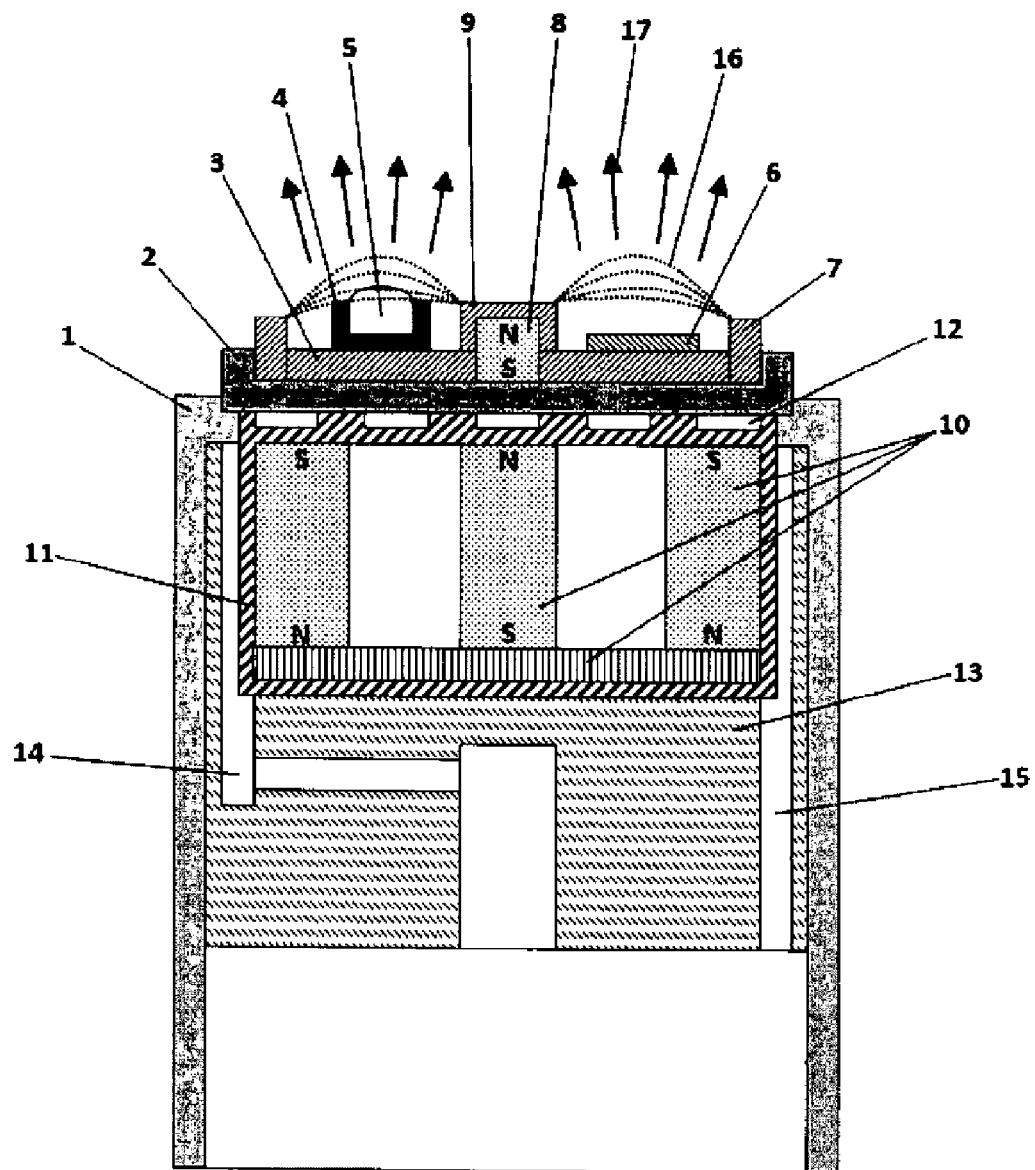
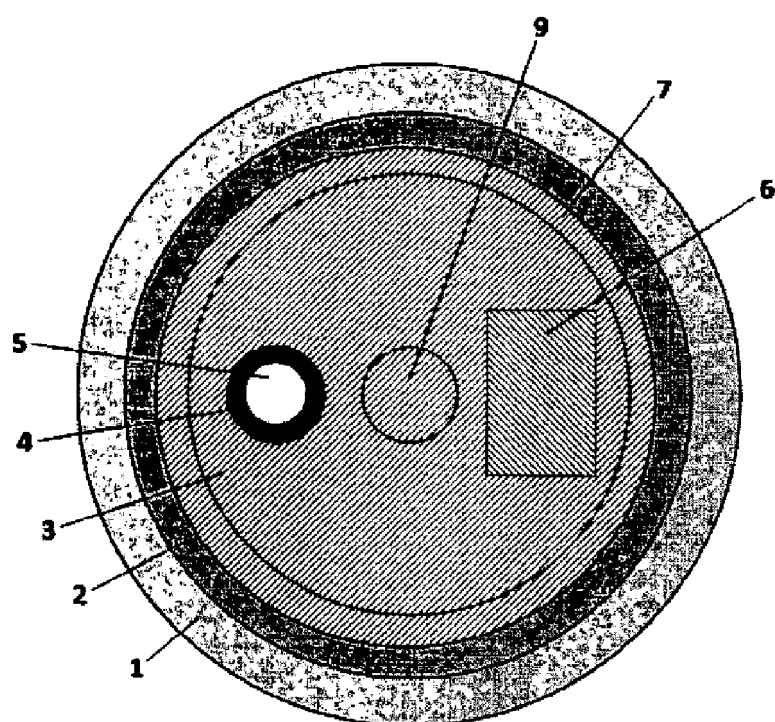


Fig.1

**Fig.2**