

03;04

Осаждение алмазоподобных a -C:H покрытий в несамостоятельном разряде с плазменным катодом

© Н.В. Гаврилов, А.С. Мамаев, А.С. Кайгородов

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: asm@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 9 июня 2008 г.

Аморфные углеводородные покрытия получены разложением ацетилена в несамостоятельном импульсно-периодическом (2 А, 50 kHz, 10 μ s) разряде с полым катодом, горение которого поддерживалось эмиссией плазменного катода с сеточной стабилизацией на основе тлеющего разряда постоянного тока. Метод позволяет в широких пределах варьировать такие условия осаждения a -C:H покрытий, как полное давление газовой смеси ($Ar + C_2H_2$), парциальное давление C_2H_2 , плотность ионного тока и энергию ионов углерода, а также равномерно наносить покрытия на большие площади и проводить в едином цикле с осаждением покрытия ионную очистку образцов и иммерсионную ионную имплантацию для повышения адгезионной прочности соединения покрытия с основой (Ti, Al, нержавеющая сталь, твердый сплав ВК8) при температурах ниже 150°C. Приведены результаты измерения скорости осаждения (1–8 μ m/h) и нанотвердости покрытий (до 70 GPa), а также доли sp^3 -связей в покрытии (25–70%).

PACS: 52.50.Dg, 52.77.Dq

Свойства a -C:H покрытий, получаемых разложением углеводородсодержащих газов в плазме газовых разрядов (PACVD-метод), в значительной степени определяются параметрами плазмы и условиями в разряде, влияющими на процессы диссоциации и возбуждения частиц в плазме, плотность и состав потока частиц, формирующего покрытие, энергию ионов в потоке. Ключевыми параметрами, характеризующими a -C:H покрытие, являются содержание sp^3 -связей в покрытии, средний размер sp^2 -кластеров и содержание атомов водорода в покрытии [1]. При увеличении доли sp^3 -связей до 70% и снижении содержания H до 25% механические свойства a -C:H покрытий улучшаются [2]. Такие

алмазоподобные покрытия (DLC) имеют низкую электропроводность, поэтому для их получения, как правило, используют ВЧ, СВЧ и импульсные разряды. Для использования в промышленных технологиях представляют интерес разряды, позволяющие генерировать в больших объемах плотную и однородную плазму, обеспечивающую равномерное нанесение покрытий при большой общей площади поверхности изделий. Такими свойствами обладает несамостоятельный разряд с полым катодом, поддерживаемый эмиссией плазменного катода с сеточной стабилизацией [3]. Однако до настоящего времени в импульсном режиме такой разряд получали только импульсным возбуждением разряда в плазменном катоде при ограниченной частоте повторения импульсов. В настоящей работе с использованием плазменного катода в режиме постоянного тока разряда реализован несамостоятельный разряд с частотой 50 kHz, устойчиво функционирующий в широком диапазоне изменения параметров и условий горения разряда, включая формирование непроводящих a -C:H покрытий на поверхности катода.

Газоразрядное устройство (рис. 1) состоит из плазменного катода с сеточной стабилизацией (СПК) на основе тлеющего разряда с расширенной анодной частью и плазменной камеры, в которой возбуждается импульсный несамостоятельный разряд и происходит осаждение a -C:H покрытий на образцы. Электродная система СПК аналогична описанной в [4] и содержит электрод поджига 1, полый катод 2 с выходной апертурой диаметром 6 mm и анодную сетку 3 диаметром 80 mm с размером отверстий $1 \times 1 \text{ mm}^2$. В полости плазменной камеры 4 круглого сечения объемом $\sim 3000 \text{ cm}^3$ установлен стержневой анод 5 и размещаются образцы 6. В разрядную систему СПК напускается аргон, в плазменную камеру — ацетилен (C_2H_2). В СПК зажигается самостоятельный тлеющий разряд постоянного тока (0.2–0.5 A) с напряжением горения $U_1 = 350\text{--}450 \text{ V}$. При подаче на электроды плазменной камеры импульсного напряжения U_2 ($10 \mu\text{s}$, 50 kHz) с регулируемой амплитудой (100–600 V) в камере возбуждается несамостоятельный разряд, амплитуда тока которого в анодной цепи увеличивается с ростом тока эмиссии плазменного катода, приложенного напряжения и давления газа. Разряд поддерживается осциллирующими в объеме плазменной камеры быстрыми электронами, которые эмиттируются плазменным катодом и ускоряются в двойном слое пространственного заряда, формирующемся в отверстиях сетки СПК.

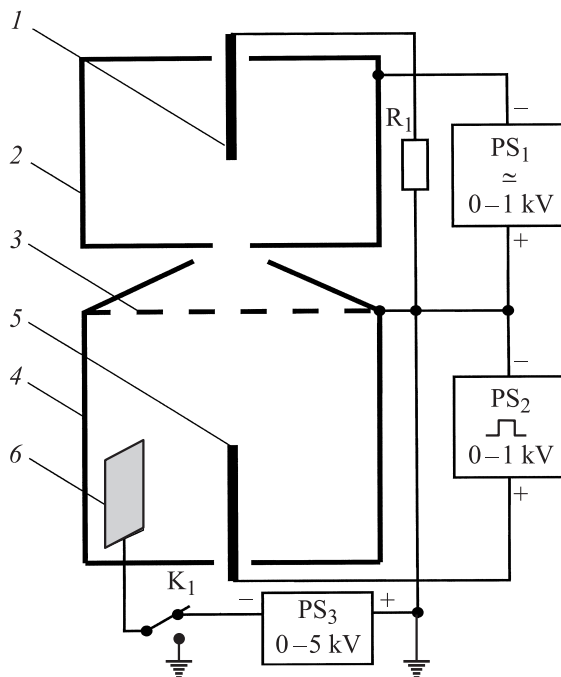


Рис. 1. Схема газоразрядного устройства.

Поскольку для DLC характерен высокий уровень внутренних напряжений, особое внимание уделялось подготовке поверхности образцов. В плазменной камере образцы очищались распылением ионами аргона. Затем в плазменную камеру напускался ацетилен, к образцам прикладывалось постоянное отрицательное напряжение 3 kV и в плазме импульсного разряда проводилась иммерсионная ионная имплантация для формирования переходного слоя. Такая обработка позволила избежать отслоения покрытий на образцах из нержавеющей стали, титана, твердого сплава ВК8 и алюминия при толщине покрытий ($2\text{--}8\text{ }\mu\text{m}$), примерно обратно пропорциональной их микротвердости. Температура неохлаждаемых образцов в процессе осаждения покрытия не превышала 200°C . В экспериментах изменялось полное давление p

газовой смеси $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2$ (0.06–0.6 Па), парциальное давление ацетилена p_a (0.04–0.3 Па) и величина напряжения U_2 , приложенного к электродам плазменной камеры, 50–600 eV. Поскольку в плазме разряда в C_2H_2 преобладающими являются однозарядные ионы C_2H_2^+ и C_2H^+ [5], энергия, приходящаяся на один внедряемый в покрытие атом углерода, составляет примерно 0.5 от величины eU_2 . Согласно оценкам, изменение потенциала поверхности DLC покрытия толщиной $1 \mu\text{m}$, обладающего диэлектрической проницаемостью $\epsilon \sim 2.7\text{--}3.8$ [6], в результате его зарядки потоком ионов (1 mA/cm^2 , $10 \mu\text{s}$) не превышает $\sim 10 \text{ V}$. На стадии распада плазмы поверхностный заряд нейтрализуется. Другой возможной причиной уменьшения энергии ионов, бомбардирующих покрытие, может быть возникновение положительного анодного падения потенциала в разряде. Как показал анализ, для того, чтобы избежать возникновения прианодного электронного слоя, в несамостоятельном разряде должно выполняться соотношение площадей анода S_a и катода S_c согласно формуле (1)

$$S_a/S_c = (2m/M)^{1/2}(1 + 1/n), \quad (1)$$

где n — среднее число ионов, создаваемых в плазме быстрым электроном; m , M — масса электрона и иона рабочего газа соответственно.

Толщина покрытия оценивалась по привесу образца, при этом плотность покрытия принималась равной 2 g/cm^3 [2]. Микротвердость толстых (до $8 \mu\text{m}$) покрытий на подложках из Ti, твердость которого составляет 3 GPa, измерялась методом Виккерса на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузках 0.2–2 N. Результаты измерений обрабатывались по методике [7], учитывающей влияние мягкой подложки. Покрытия толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$, осажденные на подложку из твердого сплава ВК8, исследовались методом наноиндентирования на приборе Nanotest 600 (Micro Materials Ltd.) с использованием алмазной пирамидки Берковича. Нагружение проводилось в автоматическом режиме контроля глубины внедрения (0.1– $1 \mu\text{m}$). Длительность цикла „нагружение–разгружение“ составляла 40 s. Значения твердости покрытия вычислялись по методу Оливера–Фарра [8]. Твердость, измеренная методом наноиндентирования, уменьшается при увеличении глубины проникновения индентора δ (рис. 2, а), приближаясь к твердости подложки. В удовлетворительном соответствии с результатами измерений на микротвердомере ПМТ-3 находятся данные, полученные при $\delta = 0.3 \mu\text{m}$. Нанотвердость

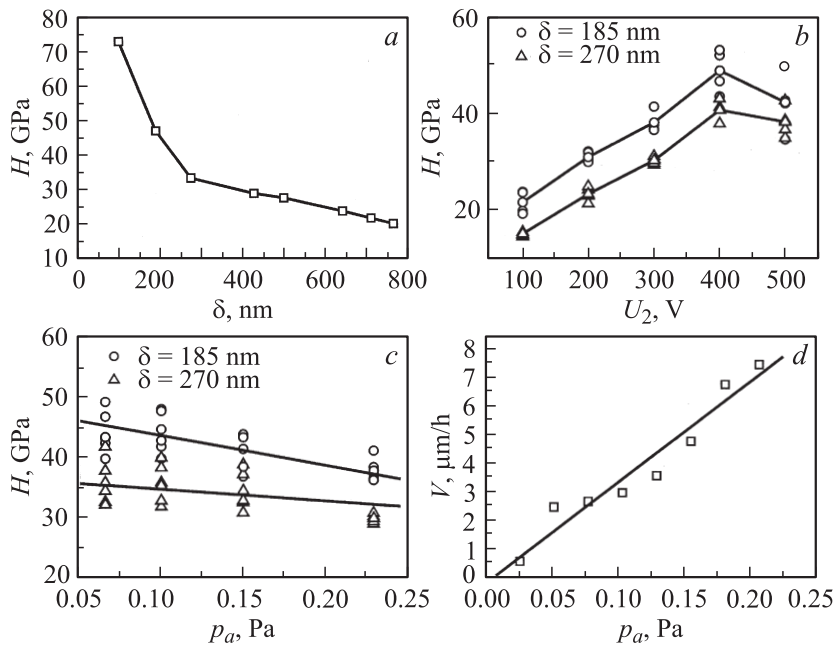


Рис. 2. Зависимость твердости покрытия толщиной $1 \mu\text{m}$ от глубины проникновения индентора (a), от напряжения U_2 (b), от давления p_a (c) и зависимость скорости осаждения покрытия от p_a (d).

покрытий, полученных при $p = 0.23$ Pa и содержании ацетилена в газовой смеси, равном 60% (рис. 2, b), монотонно увеличивается с ростом U_2 и достигает максимума (48 и 40 GPa при $\delta = 185$ и 270 nm соответственно) при $U_2 = 400$ V. С понижением p_a нанотвердость возрастает (рис. 2, c). Также возрастает отклонение измеряемых значений от средней величины, что говорит об увеличении неоднородности покрытия.

Количественная оценка влияния режимов осаждения покрытия на долю sp^3 -связей в покрытии проводилась методом рамановской спектроскопии [1]. Для резонансного возбуждения использовалось лазерное излучение в видимом свете с длиной волны 514.5 nm. Анализ экспериментальных спектров проводился путем разложения спектра

Результаты анализа рамановских спектров

№	U_2 , V	I_D/I_G	ω_D , cm^{-1}	ω_G , cm^{-1}	FWHM_D , cm^{-1}	FWHM_G , cm^{-1}	sp^3 , %
1	100	1.53	1414	1578	377	77	20–30
2	200	0.89	1353	1576	262	105	30–40
3	300	0.25	1249	1533	161	219	60–80
4	400	0.6	1345	1541	267	135	40–60
5	600	0.77	1374	1550	300	134	40–60

на две гауссовы компоненты G и D и последующего расчета отношения амплитуд пиков I_D/I_G , положения пика G на шкале частот ω_G и его полной ширины на полувысоте FWHM_G . Доля sp^3 -связей в покрытии оценивалась по методике [2], основанной на зависимости этой величины от параметров I_D/I_G и ω_G . Ширина пика G прямо пропорциональна плотности и модулю Юнга покрытия [2], которые, в свою очередь, коррелируют с величиной микротвердости покрытия. Результаты анализа приведены в таблице. Максимальное содержание sp^3 -связей соответствует точке минимума отношения пиков I_D/I_G и максимального смещения G -пика в область более коротких длин волн. Спектр с такими параметрами был получен для покрытия, осажденного при $U_2 = 300$ V.

Для изучения микроструктуры покрытий и контроля их толщины использовался растровый электронный микроскоп LEO 982. Исследование DLS покрытия толщиной $1 \mu\text{m}$, обладающего максимальной твердостью, показало, что в поперечном сечении, полученном методом хрупкого скола, такое покрытие имеет постоянную толщину и является однородным и аморфным.

На рис. 2, d приведена зависимость скорости осаждения $a\text{-C:H}$ покрытия от парциального давления ацетилена в смеси газов Ar и C_2H_2 при постоянном полном давлении смеси 0.26 Pa, средней плотности ионного тока 0.4 mA/cm^2 и напряжении 200 V. Площадь поверхности, на которую осаждалось покрытие, равная сумме площадей поверхности плазменной камеры и образцов, составляла $\sim 10^3 \text{ cm}^2$. С повышением парциального давления ацетилена и тока газового разряда скорость осаждения увеличивается. Однако наибольшая толщина покрытий, наносимых в режимах, обеспечивающих их максимальную микротвердость, ограничивалась из-за отслоений на уровне $\sim 1 \mu\text{m}$.

Таким образом, с использованием плазменного катода с сеточной стабилизацией на основе тлеющего разряда постоянного тока реализован импульсно-периодический (50 kHz) несамостоятельный разряд с полым катодом, обеспечивающий генерацию в больших объемах плотной пространственно однородной плазмы. Независимая регулировка напряжения и тока импульсного разряда, его стабильное функционирование в широком диапазоне изменения давления и состава газовой смеси обеспечили возможность оптимизации условий осаждения и достижения высокого уровня параметров аморфных углеводородных покрытий и высокой скорости осаждения таких покрытий. Принцип работы устройства обеспечивает возможность его масштабирования для нанесения покрытий на большие поверхности ($10^4 - 10^2 \text{ cm}^2$).

Работа поддержана грантом РФФИ 06-08-00128.

Список литературы

- [1] *Ferrari A.C., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 20. P. 14095.
- [2] *Casaraghi C., Ferrari A.C., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 085401.
- [3] *Визирь А.В., Окс Е.М., Щанин П.М., Юшков Г.Ю.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. В. 6. С. 27.
- [4] *Гаврилов Н.В., Емлин Д.Р., Каменетских А.С.* // Изв. вузов. Физика. 2007. Т. 50. № 9. С. 149.
- [5] *Фролов С., Минайчев В.Е., Александрова А.Т.* и др. // Вакуумная техника: Справочник. М.: Машиностроение, 1992. 480 с.
- [6] *Grill A.* // IBM J. Res. Develop. 1999. V. 43. N 1/2. P. 147.
- [7] *Trakhtenberg I.Sh., Uemura K., Gontar A.* et al. // Diamond & Related Materials. 2003. V. 12. P. 1788.
- [8] *Oliver W., Pharr G.* // J. Mater. Res. 1992. V. 7. N 6. P. 1564.