

05;06;13

Сравнительный анализ покрытий Cr–W, полученных с помощью магнетронного напыления при постоянном токе и в режиме высокомоощного импульсного распыления

© Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, D. Horwat, J.F. Pierson, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет
„МИСиС“, Москва, Россия
Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, UMR 7198,
Nancy, F-54000, France
CNRS, Institut Jean Lamour, UMR 7198, Nancy, F-54000, France
E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2013 г.

С помощью магнетронного распыления боридной мишени при постоянном токе (DC) и в режиме высокомоощного импульсного магнетронного распыления (HIPIMS) получены покрытия в системе Cr–W. Установлено, что при замене режима DC на HIPIMS подавляется столбчатый рост зерен, стойкость к пластической деформации возрастает в 2 раза, индекс пластичности и твердость покрытий увеличиваются на 29 и 18% соответственно.

Метод магнетронного напыления в высокочастотном режиме (HF) или постоянного тока (DC) широко используется на практике при нанесении тонкопленочных покрытий широкого спектра составов для различных применений. В настоящее время интенсивно развивается одна из его разновидностей, получившая название высокомоощного импульсного магнетронного распыления или HIPIMS-технология (от английского High Power Impulse Magnetron Sputtering) [1–4]. Особенностью HIPIMS является подача сверхвысоких мощностей на магнетрон в коротких импульсах, что предотвращает материал мишени от перегрева и расплавления. Используются мощности 10 kW–10 MW (удельная мощность при этом составляет 0.1–5 kW/cm² против 1–50 W/cm² для DC), обеспечивающие существенное повышение плотности плазмы от $\sim 10^{10}$ ion/cm^{–3} для DC до 10^{13} – 10^{14} ion/cm^{–3} для HIPIMS [1,5].

В этом случае распыленные из мишени атомы, проходя через плазму, интенсивно ионизируются, формируя поток к подложке, состоящий преимущественно из ионов, а не из атомов, как в случае обычного режима DC. Повышение соотношения ион/атом в потоке, свойственное HIPIMS, приводит к существенному повышению адгезионной прочности покрытий за счет формирования псевдодиффузионных слоев и эффектов ионной имплантации на стадии предварительного травления подложки [2]. Также улучшаются механические свойства и износостойкость за счет формирования более плотной структуры покрытий [3,4,6]. В настоящее время применение HIPIMS ограничено нанесением покрытий на основе чистых металлов и соединений MeO_x , MeN (Me : Ti, Cr, Al, Zr, V...) [1–7]. Литературные данные по осаждению боридов переходных металлов методом HIPIMS отсутствуют. Как правило, для распыления в режиме HIPIMS применяются мишени из чистых металлов или сплавов [2–7]. Данная работа посвящена вопросу магнетронного напыления в режиме DC и HIPIMS покрытий Cr–B с использованием боридной мишени и сравнительному исследованию структуры и свойств покрытий.

Боридная мишень была изготовлена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [8]. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, фазовый состав мишени CrB_2 61.5% + CrB 21.0% + Cr_3B_4 17.5%. Диаметр катода составлял 50 mm, толщина 5 mm. Нанесение покрытий проводилось в вакуумной установке, оснащенной камерой объемом 40 л с расположенными в ней 3 магнетронами и откачивающей системой Adixen Alcatel на базе насосов — форвакуумного Pascal 2021 SD и турбомолекулярного Act 600TH. Дистанция между мишенью и подложкой составляла 70 mm. Магнитная индукция в центре поверхности мишени составляла 61 mT. Распыление мишени проводилось в аргоне, площадь зоны распыления составляла около 1/3 от площади мишени. Контроль подачи газа осуществлялся с помощью программы Flow View VI.17. Для нанесения покрытий в режиме DC использовался источник питания Pinnacle + Advanced Energy (USA), мощность составляла 350 W, давление 1 Pa. Для реализации импульсного высокоомощного распыления (HIPIMS) применялся источник питания SPIK 2000A Melec (Germany). В случае HIPIMS напряжение, подаваемое с источника, составляло 600 V, период импульса и коэффициент заполнения составляли 3 ms и 13.33% соответственно. Давление рабочего газа составляло 1 и 1.7 Pa, что позволяло достичь пиковых токов 7.5 и 20 A. Осциллограммы

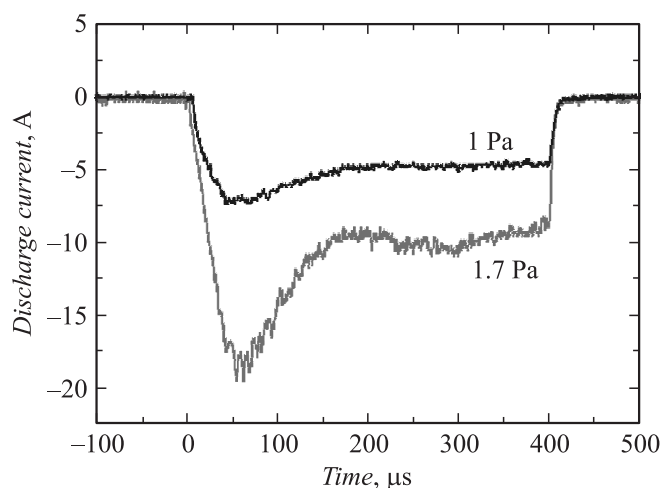


Рис. 1. Осциллограммы, записанные в режиме HIPIMS.

записывались на приборе Tektronix TDS2024B. Данные зависимости тока от времени для HIPIMS-эксперимента показаны на рис. 1. Хорошо видны 2 экстремума: начальный, в диапазоне 0–150 μs , объясняется эффектом разряда при переходе от аргоновой плазмы к плазме на основе компонентов мишени [7]; второй, в диапазоне 250–350 μs , связан с отражением потока ионов от стенок камеры обратно к мишени, что ранее было детально продемонстрировано в работе [9]. В качестве подложек использовались диски твердого сплава ВК6М диаметром 30 mm и высотой 5 mm. Подложки перед нанесением покрытий подвергались полировке и ультразвуковой обработке в изопропиловом спирте. С помощью термоиндикаторных наклеек Thermax было определено, что температура подложек в случае DC- и HIPIMS-экспериментов не превышала 100°C. Профили распределения элементов по глубине были получены с использованием метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) с использованием прибора Profiler 2 (Horiba Jobin Yvon, Франция). Структура покрытий исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе S-4800 (Hitachi), при ускоряющем напряжении 15 kV. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометрах Difray 401 NP (ЗАО „Научные

приборы“, Россия) и Thermo Scientific с применением CrK_α - и CoK_α -излучений. Твердость, модуль упругости и упругое восстановление покрытий определялись с помощью нанотвердомера Nano Hardness Tester (CSM Instruments) при нагрузке на индентор 4 mN.

По данным ОЭСТР хром и бор распределены равномерно по толщине покрытий. Усредненные значения концентраций, а также толщины покрытий, определенные из элементных профилей, приведены в таблице для режимов DC и HIPIMS. Соотношение В/Сг возрастало с 1.78 до 1.44 при увеличении удельной мощности. Помимо основных элементов в покрытиях было обнаружено небольшое количество кислорода 1–1.5 at.% и углерода 0.2–0.6 at.%, что связано с проникновением этих элементов из рабочего газа и материала СВС-мишени. Толщина покрытия DC составляла 3.8 μm , для покрытия HIPIMS 1 Pa толщина была намного меньше и составляла 0.4 μm , а при повышении давления до 1.7 Pa в режиме HIPIMS достигалась толщина на уровне 3.3 μm . Скорость роста покрытий, вычисленная на основе информации о толщине покрытий, составляла 14, 1.5 и 12 nm/min для режимов DC, HIPIMS 1 Pa и HIPIMS 1.7 Pa соответственно. На дифрактограмме покрытия DC (рис. 2, *a*) присутствовали пики WC высокой интенсивности от подложки, а также пик в положении $2\theta = 54.4^\circ$, который соответствует линии (101) от гексагональной фазы CrB_2 (карточка JCPDS 89-3533). Посчитанные значения межплоскостного расстояния и размера кристаллитов составили соответственно 1.9592 и 9 nm. В случае покрытий HIPIMS помимо отражений от WC были выявлены сильно уширенные линии в положениях $2\theta = 51.7^\circ$ и 53.7° (рис. 2, *b*). Первый пик, вероятно, связан с формированием фаз типа Cr_2B , CrB, Cr_3B_4 (карточки JCPDS: 89-4876, 89-3587, 76-0188), второй — с присутствием фазы CrB_2 . Данные рентгеновской дифракции, таким образом, хорошо соотносятся с результатами химического анализа, согласно которому при переходе к режиму HIPIMS возрастает отношение Сг/В. Эффект может быть объяснен преимущественным распылением бора из уже осажденного покрытия при ионной бомбардировке. Для покрытий HIPIMS вследствие интенсификации ионной бомбардировки размер кристаллитов фазы CrB_2 уменьшился по сравнению с DC и составил 6.5 nm. Исследования поперечных изломов покрытий, проведенные с помощью растровой электронной микроскопии, показали, что покрытия Cr–В, полученные в режиме DC, обладают хорошо заметной столбчатой структурой (рис. 3, *a, b*), диаметр столбчатых элементов составляет около 70 nm,

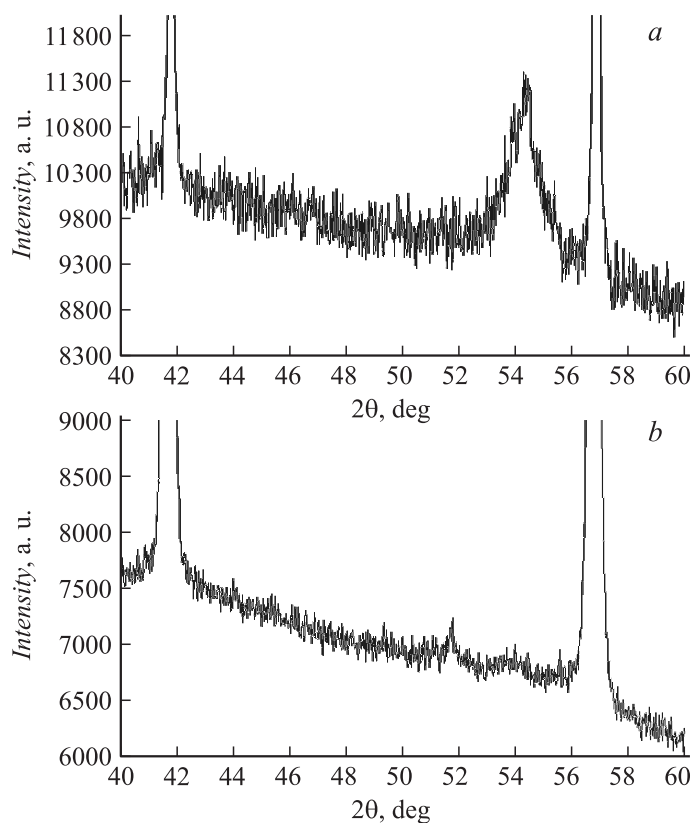


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий, осажженных в режимах DC (a) и HIPIMS 1.7 Pa (b).

т.е. в каждом таком элементе содержится несколько более мелких кристаллитов размером менее 10 nm. Покрытия HIPIMS обладали более плотной структурой, столбчатые элементы отсутствовали (рис. 3, c). Отметим, что столбчатая структура является неблагоприятной с точки зрения механических характеристик, износостойкости и коррозионной стойкости покрытий.

Результаты определения твердости (H), модуля упругости (E), упругого восстановления (W), индекса пластичности (H/E) и сопротивления

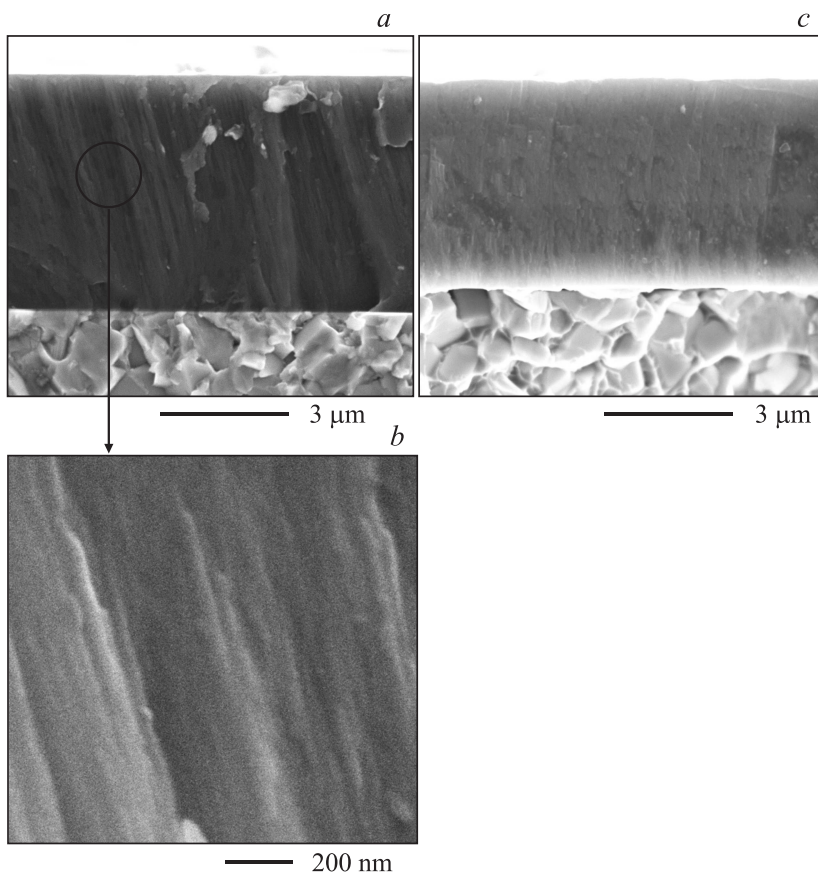


Рис. 3. Поперечные изломы покрытий, осажденных в режимах DC (*a, b*) и HIPIMS 1.7 Pa (*c*).

пластической деформации (H^3/E^2) приведены в таблице. Для покрытий DC твердость, модуль упругости и упругое восстановление достигали максимальных значений $H = 28$ GPa, $E = 330$ GPa и $W = 51\%$ соответственно. После распыления при 1 Pa в режиме HIPIMS значения H , E были ниже на 20–25%, что, вероятно, связано с малой толщиной

Параметры осаждения и характеристики покрытий

Режим получения	Удельная мощность, kW/cm ²	<i>h</i> , μm	Состав, at.%		<i>H</i> , GPa	<i>E</i> , GPa	<i>H/E</i>	<i>H</i> ³ / <i>E</i> ² , GPa	<i>W</i> , %
			Cr	В					
DC 1 Pa	0.047	3.8	36	64	28	330	0.085	0.202	51
HIPIMS 1 Pa	0.6*	0.4	39	61	21	260	0.081	0.137	47
HIPIMS 1.7 Pa	1.6*	3.3	41	59	33	300	0.110	0.399	58

* в импульсе.

покрытий и влиянием твердосплавной подложки с твердостью ~ 20 GPa. Покрытия HIPIMS, осажденные при давлении 1.7 Pa, имели следующие значения свойств: $H = 33$ GPa, $E = 300$ GPa, $W = 58\%$. Отметим, что переход к режиму HIPIMS позволил повысить не только твердость, но и улучшить упругопластические свойства покрытий, включая индекс пластичности $H/E = 0.110$ и сопротивление пластической деформации $H^3/E^2 = 0.399$, оказывающие первостепенное влияние на стойкость к износу и локализованную деформацию материала [10]. Обнаруженный эффект изменения свойств при переходе к режиму HIPIMS может быть связан как с увеличением плотности покрытий, так и с уровнем внутренних напряжений. Для определения основной причины характеристики покрытий, осажденных в режимах DC и HIPIMS 1.7 Pa, были измерены повторно после выдержки при нормальных условиях в течение 6 месяцев, когда произошла частичная или полная релаксация внутренних напряжений. У обоих покрытий оказались близкие значения $H = 24\text{--}25$ GPa, тогда как W , E остались неизменными. Таким образом, эксперимент показал, что основной вклад в повышение H дают внутренние напряжения, достигаемые интенсификацией ионной бомбардировки в режиме HIPIMS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ „МИСиС“ среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг. (№ К2-2014-012).

Авторы выражают благодарность Н.В. Швындиной и А. Козлову за помощь в проведении структурных исследований.

Список литературы

- [1] *Helmersson U., Lattemann M., Bohlmark J., Ehasarian A.P., Gudmundsson J.T.* // *Thin Solid Films*. 2006. V. 513. P. 1–24.
- [2] *Lattemann M., Ehasarian A.P., Bohlmark J., Persson P.A.O., Helmersson U.* // *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 200. P. 6495–6499.
- [3] *Lewin E., Loch D., Montagne A., Ehasarian A.P., Patscheider J.* // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 232. P. 680–689.
- [4] *Ehasarian A.P., Hovsepian P.Eh., Hultman L., Helmersson U.* // *Thin Solid Films*. 2004. V. 457. P. 270–277.
- [5] *Козырев А.В., Сочугов Н.С., Оскомов К.В., Захаров А.Н., Одиванова А.Н.* // *Физика плазмы*. 2011. Т. 37. С. 667–673.
- [6] *Sittinger V., Lenck O., Vergöhl M., Szyszka B., Brauer G.* // *Thin Solid Films*. 2013. V. 548. P. 18–26.
- [7] *Horwat D., Anders A.* // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 123306(1–6).
- [8] *Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Patsera E.I., Kochetov N.A., Rogachev A.S.* // *Int. J. SHS*. 2008. V. 17. P. 189–194.
- [9] *Alami J., Gudmundsson J.T., Bohlmark J., Birch J., Helmersson U.* // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. V. 14. P. 525–531.
- [10] *Shtansky D.V., Kulinich S.A., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Kirihancev F.V., Moore J.J.* // *Thin Solid Films*. 2002. V. 420–421. P. 330–337.