

06

Осаждение сверхтвердых Ti–Si–N-покрытий методом импульсного сильноточного реактивного магнетронного распыления

© К.В. Оскомов,¹ А.Н. Захаров,¹ С.В. Работкин,¹ А.А. Соловьев²

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН,
634055 Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: oskomov@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 12 февраля 2015 г.)

Представлены результаты исследований свойств сверхтвердых Ti–Si–N-покрытий, осажденных методом импульсного сильноточного магнетронного реактивного распыления (напряжение импульса разряда 300–900 В, ток импульса разряда до 200 А, длительность импульса разряда 10–100 мс, частота повторения импульсов 20–2000 Гц). Показано, что при короткой длительности импульса распыления (25 мс) и большем токе разряда (160 А) пленки обладают высокой твердостью (66 ГПа), износостойкостью, лучшей адгезией и более низким коэффициентом трения скольжения. Причиной этого является увеличение ионной бомбардировки растущего покрытия за счет более высокой плотности плазмы в районе подложки (10^{13} cm^{-3}) и многократное повышение степени ионизации плазмы с ростом пикового тока разряда, причем, преимущественно за счет распыляемого материала.

Введение

Прогресс в области теоретических и экспериментальных исследований структуры и свойств нанокристаллического состояния твердого тела привел в последнее время к созданию ряда материалов, в основном тонкопленочных, с уникальными механическими, электрическими и оптическими характеристиками [1]. Уникальность характеристик обусловлена тем, что в нанокристаллических материалах значительную долю (иногда более 50%) составляют атомы, расположенные на границах зерен. Как следствие изменяются собственные энергетические уровни электронов, ширина запрещенной и оптической зоны. Таким образом, меняются оптические, электрические и термодинамические свойства материала по сравнению с микроструктурным состоянием.

Подробнее стоит остановиться на сверхтвердых нанокристаллических покрытиях. Такой феномен, как повышенная прочность материалов, объясняется, во-первых, существованием сильных ковалентных неполярных межатомных связей, таких как С–С-связь в алмазе или Ме–N-связь в нитридах переходных металлов. Это, однако, является необходимым, но недостаточным условием, так как прочность таких материалов снижается из-за пластической деформации, реализующейся за счет зарождения и движения дислокаций, либо за счет зернограничного проскальзывания. Как было показано Вепреком [1] и Мусилом [2], данные негативные процессы могут быть подавлены в случае создания нанокристаллических материалов, обладающих заданной структурой. Так, уменьшение зерен до размеров порядка 10 нм и менее способствует подавлению зарождения и движения дислокаций. Что касается зернограничного проскальзы-

вания, оно может быть ограничено за счет сегрегации добавочной фазы на границах зерен основной фазы.

Внезависимо была предложена следующая структура сверхтвердого нанокристаллического покрытия *nc-TiN/a-Si₃N₄*: основная фаза — твердый нитрид титана или другого переходного металла с размерами зерна около 3 нм, добавочная фаза — аморфный нитрид кремния, который сегрегирован на границах зерен основной фазы в виде прослойки толщиной 0.3–0.6 нм [1]. Аморфный нитрид кремния был выбран из-за того, что его образование и сегрегация термодинамически выгодны при умеренных температурах (300–400 °С), а также из-за того, что он не смешивается с основным нитридом, обеспечивая четкую границу раздела фаз. Такое покрытие, обладая очень высокой твердостью (50–100 ГПа), выгодно отличается от аморфного алмазоподобного углерода и кубического нитрида бора термодинамической стабильностью и устойчивостью к окислению при высоких температурах. В настоящее время вышеперечисленные нанокристаллические сверхтвердые покрытия получают в основном методами химического газофазного осаждения. Эти методы требуют поддержания высокой (500–600 °С) температуры синтеза, что ограничивает выбор материалов для подложки. Кроме того, методы химического газофазного осаждения не поддаются масштабированию, что сдерживает создание на их базе современных высокопроизводительных технологий. Таким образом, успешное применение сверхтвердых покрытий в промышленных масштабах требует разработки соответствующих способов осаждения и связанных с этим исследований.

В последние годы появились сообщения о получении сверхтвердых нанокристаллических покрытий Ti–Al–N, Ti–Si–N, Ti–Al–Si–N методами физического газофаз-

ного осаждения — дуговым испарением и реактивным магнетронным распылением [3,4]. Эти методы гораздо более технологичны, в особенности магнетронное распыление, так как не предполагают поддержания высокой температуры на подложке и позволяют обрабатывать подложки большой площади или несколько подложек малой площади одновременно. В отличие от химического газофазного осаждения на управление процессом формирования нанокристаллического покрытия в данном случае большое влияние оказывает бомбардировка его поверхности ионами из плазмы, энергия которых зависит от потенциала смещения подложки [3]. Это позволяет контролировать размеры зерен и их текстуру, а химический состав покрытий в основном определяется химическим составом мишени.

Сильноточное импульсное магнетронное распыление привлекает все большее внимание специалистов как инструмент для нанесения покрытий с уникальными характеристиками. В традиционных магнетронах, работающих на постоянном или импульсном токе, плотность мощности ограничивается нагревом мишени и обычно составляет $1-10 \text{ W/cm}^2$. При этом концентрация плазмы вблизи магнетрона составляет $10^9-10^{11} \text{ cm}^{-3}$ [5]. Получаемая плазма в основном состоит из ионизированных частиц инертного газа, в котором содержание ионов распыляемого вещества меньше 10% [6]. Сильноточное импульсное магнетронное распыление реализуется при импульсной плотности мощности на катоде от сотен до тысяч W/cm^2 , при этом благодаря высокой скважности импульсов средняя плотность мощности по-прежнему находится в диапазоне $1-10 \text{ W/cm}^2$. Увеличение амплитуды тока разряда до сотен ампер обеспечивает генерацию плазмы с концентрацией до 10^{13} cm^{-3} [7], при этом степень ионизации распыленного материала увеличивается до 70–90% [8]. Экстремально высокая концентрация плазмы сильноточного магнетронного разряда открывает возможности для разработки на его основе новых методов модификации поверхности, в частности ионно-плазменного осаждения высококачественных покрытий различного функционального назначения [9].

Экспериментальная установка и методы исследования

Исследования проводились в вакуумной камере из нержавеющей стали размером $600 \times 600 \times 600 \text{ mm}$, стенки которой являлись анодом магнетронного разряда. На камеру крепился магнетрон, основными узлами которого являлись распыляемый катод — диск диаметром 100 mm и толщиной 5 mm из порошков титана и кремния (10 at.%), а также система постоянных магнитов из сплава NdFeB. Катод спечен в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН и использовался для магнетронного осаждения сверхтвердых нанокристаллических покрытий Ti–Si–N. Рабочим газом являлась смесь аргона (0.3 Pa) и азота (0.05 Pa). Напряжение

на магнетрон подавалось от импульсного источника питания, оснащенного функцией дугогашения и позволяющего регулировать длительность (10–100 μs), частоту повторения (20–2000 Hz) и напряжение (300–900 V) импульсов. Для облегчения зажигания импульсного магнетронного разряда использовался вспомогательный слаботочный разряд с током 200 μA .

Плазменные измерения проводились с помощью одиночного плоского лэнгмюровского зонда диаметром 1.1 cm с охранным кольцом. Напряжение, подаваемое на зонд, изменялось от -30 до $+20 \text{ V}$ с шагом 1 V. Ток и напряжение на магнетроне, а также ток на зонд регистрировались осциллографом. Зонд располагался напротив центра катода на расстоянии 25 cm. Спектральные измерения плазмы разряда осуществлялись с помощью гибкого световода диаметром 0.5 mm с коллиматором на конце. При проведении спектральных измерений световод находился напротив центра катода на расстоянии 15 cm, а сигнал регистрировался при помощи спектрометра AvaSpec-2048USB2, синхронизованного с осциллографом. Данный спектрометр позволяет регистрировать спектры излучения в диапазоне 237–792 nm с разрешением 0.7 nm. Идентификация спектральных линий проводилась с использованием таблиц [10].

Морфология покрытий и их химический состав исследовались методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей с помощью РЭМ Philips SEM 515, оснащенного микроанализатором элементного состава EDAX ECON IV. Кристаллическая структура и фазовый состав покрытий исследовались методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии Брэгга–Брентано с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3. Для исследования твердости пленок применялось наноиндентирование, использовался алмазный индентор Берковича, твердость определялась по методу Оливера–Фарра с помощью наноиндентора NanoTest 600 (MicroMaterials, Великобритания). Толщина покрытия определялась с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 (ЛМО, Россия). Адгезия покрытий определялась методом скретч-теста алмазного индентора радиусом 20 μm при следующих параметрах: конечная нагрузка $L_g = 20 \text{ N}$, длина трека $l = 10 \text{ mm}$. Каждому значению критической нагрузки соответствует три теста, проведенных при аналогичных параметрах на одном образце. Исследования коэффициента трения и скорости износа покрытий проводились в геометрии диск-штифт с помощью трибометра (CSEM, Швейцария) при комнатной температуре и влажности. В качестве контртела использовался шарик из сплава ВК диаметром 3 mm, диаметр трека равнялся 5 mm, скорость вращения — 5 cm/s, нагрузка — 5 N, дистанция до остановки — 100 m. Объем износа материала покрытия определялся после проведения профилометрии образованного трека с помощью лазерного оптического профилометра MicroMeasure 3D Station (Stil, Франция).

Обсуждение результатов

Характерные осциллограммы тока и напряжения сильноточного импульсного магнетронного разряда (СИМР) приведены на рис. 1. Импульсный ток определялся давлением и составом газа в камере, материалом катода и импульсным напряжением. В свою очередь максимальное возможное напряжение и ток в импульсе определялись частотой следования и длительностью импульсов, которые и выступали в качестве независимых параметров при снятии вольт-амперных характеристик (ВАХ).

Определены параметры плазмы (электронная температура и концентрация ионов) СИМР по формуле Бома [11]. При определении этих параметров использовались следующие предположения: плазма аргоновая, однозарядная, электронная температура не зависит от расстояния до мишени и мощности разряда. Для расчета концентрации плазмы была выбрана ионная ветвь ВАХ. Расчет электронной температуры проводился через каждые $10\ \mu\text{s}$ в течение импульса разряда. В начальной части импульса тока происходит резкий рост электронной температуры, на $20\ \mu\text{s}$ она достигает своего максимума — $2.5\ \text{eV}$. С дальнейшим ростом тока происходит спад электронной температуры и в максимуме тока она имеет значение $1.8\text{--}2\ \text{eV}$. В конце разряда, когда ток спадает до нуля, средняя энергия электронов составляет $1\ \text{eV}$. Отрицательный плавающий потенциал, который приобретал зонд во время импульса разряда, составлял $30\ \text{V}$ для длинных ($100\ \mu\text{s}$) и $50\ \text{V}$ для коротких ($25\ \mu\text{s}$) импульсов разряда. Из рассчитанной электронной температуры и осциллограмм ионного тока на зонд была определена плотность плазмы. Отметим, что для токов разряда более $500\ \text{A}$ плотность плазмы превышает $10^{13}\ \text{cm}^{-3}$.

Проведены спектральные измерения состава плазмы, образующейся в результате сильноточного импульсного магнетронного распыления катода Ti–Si (10 at.%), в зависимости от параметров разряда. На рис. 2 приведен характерный спектр свечения плазмы сильноточного магнетронного разряда при распылении катода Ti–Si (10 at.%) в атмосфере аргона (0.3 Pa) и азота (0.05 Pa). Нами были выбраны следующие спектральные линии, позволяющие однозначно интерпретировать результат:

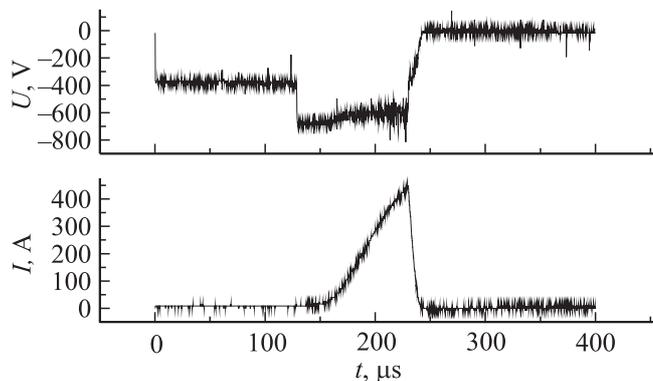


Рис. 1. Осциллограммы тока и напряжения сильноточного импульсного магнетронного разряда.

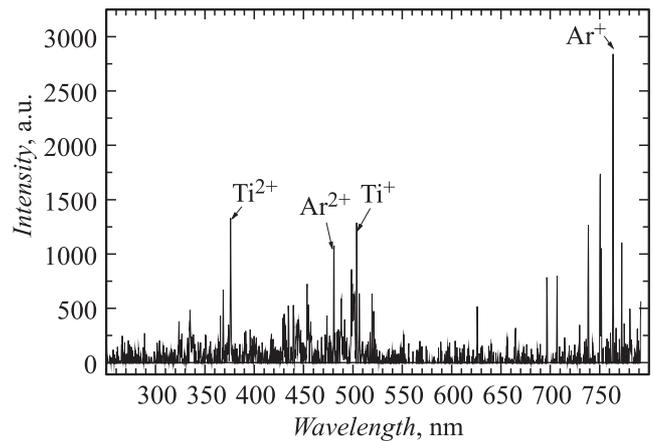


Рис. 2. Оптический спектр сильноточного импульсного магнетронного разряда при распылении катода Ti–Si (10 at.%) в Ar/N₂-атмосфере.

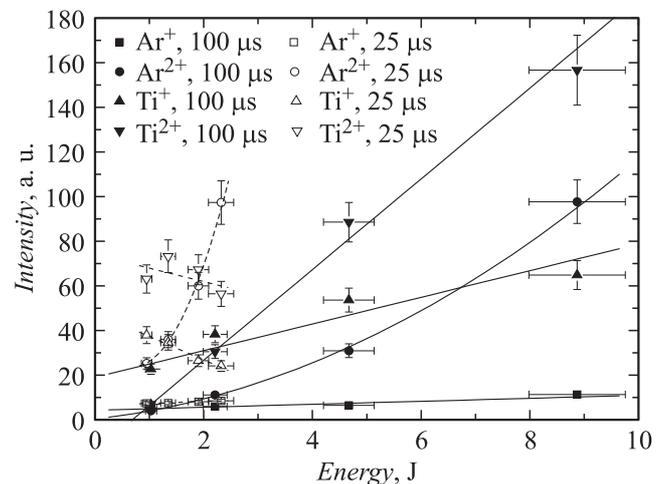


Рис. 3. Зависимость интенсивности оптических линий от энергии, вложенной в сильноточный импульсный магнетронный разряд, при распылении катода Ti–Si (10 at.%) в Ar/N₂-атмосфере (длительность импульсов 100 и $25\ \mu\text{s}$).

763.5 и 480.6 nm для однозарядных и двузарядных ионов аргона соответственно, 503.7 и 376 nm для однозарядных и двузарядных ионов титана соответственно. Все эти линии обладают высокой интенсивностью. Так как время интегрирования при получении спектров составляло 1 s, то для анализа состава плазмы интенсивность линий была отнормирована на частоту следования импульсов. Линии, соответствующие ионам кремния, имели низкую интенсивность из-за малой доли кремния в магнетронном катоде. Число ионов азота также незначительно из-за его малого содержания в рабочем газе.

Основным параметром, влияющим на ионный состав плазмы, является энергия, вложенная в разряд. Как видно, интенсивность спектральных линий ионов материала катода и ионов рабочего газа линейно зависит от этой величины (рис. 3). Это согласуется с общими представлениями о газовом разряде (чем больше мощность, тем

более интенсивно идет распыление материала катода и ионизация распыленных атомов и атомов рабочего газа), а также с зондовыми измерениями плотности плазмы (чем больше ток и импульсная мощность разряда, тем больше концентрация ионов). Если обратить внимание на углы наклона линий на рисунке, то можно сделать вывод, что увеличение плотности плазмы происходит в основном за счет роста концентрации ионов распыленного материала, кроме того, увеличивается число многозарядных ионов. Это наблюдение подтверждается литературными данными о том, что титан может быть более чем на 80% ионизован в сильноточном магнетронном разряде [12]. Это может свидетельствовать также о том, что заметную роль начинают играть процессы самораспыления материала катода (без участия ионов рабочего газа) и вытеснения рабочего газа из области распыления мишени в объем камеры за счет его нагрева [13].

Также заметную роль играет длительность импульса — при более коротком импульсе интенсивности линий $Ti^{(+)}$ и $Ti^{(2+)}$ падают, несмотря на рост энергии, вложенной в разряд, в то время как интенсивности линий $Ar^{(+)}$ и $Ar^{(2+)}$ растут. По нашему мнению, это может быть связано с тем, что для наработки плазмы и распыления материала мишени требуется некоторое время, порядка $20 \mu s$, которое определяется собственной индуктивностью разрядного контура. Таким образом, уменьшение длительности импульса со 100 до $25 \mu s$ снижает эффективность вложения мощности в сильноточный магнетронный разряд с точки зрения эффективного распыления катода.

Отметим, что приводимые здесь нами характеристики плазмы импульсного сильноточного магнетронного разряда и типичные параметры плазмы вакуумного дугового катодного разряда (ВДКР) достаточно близки между собой. Как известно, ВДКР достаточно эффективен для осаждения различных функциональных покрытий, обладающих высоким качеством и адгезией, методом КИБ (конденсация, совмещенная с ионной бомбардировкой) [14], а также для реализации технологий плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИ) [15]. Эта эффективность обусловлена высокой плотностью и степенью ионизации плазмы ВДКР, которые достигаются за счет ионизации именно паров материала катода, а не рабочего газа. Однако к недостаткам ВДКР относится присутствие капельной фазы в ионно-плазменном потоке на подложку, генерируемой при плавлении материала в катодном пятне. В исследованных нами режимах горения сильноточного магнетронного разряда образования катодного пятна не происходит, поэтому плазма не содержит капельной фракции, а по своим характеристикам (плотности, степени ионизации материала катода) не уступает плазме ВДКР.

Проведены систематические исследования и определены основные факторы процесса осаждения, влияющие на фазовый и химический составы, структуру и свойства покрытий — это амплитуда и длительность импульса тока СИМР (оптимально 160 А и $25 \mu s$ соответственно).

Таблица 1. Условия осаждения Ti–Si–N-покрытий методом реактивного импульсного сильноточного магнетронного распыления

N_0	P_{Ar} (Pa)	P_{N_2} (Pa)	T (°C)	U (V)	I (A)	τ , μs	f , kHz	U_{sub} , kV	τ_{sub} , μs	t , min	d , μm
1	0.3	0.05	450	400	40	100	2	–5	5	180	6.8
2	0.3	0.01	250	680	160	25	2	–1	5	60	1.2

Примечание. P_{Ar} и P_{N_2} — парциальные давления аргона и азота в вакуумной камере, T — температура подложки, U , I , τ , f — напряжение, ток, длительность и частота импульсов магнетронного разряда, U_{sub} , τ_{sub} — амплитуда и длительность импульсов напряжения смещения подложки, t — время осаждения, d — толщина покрытия.

Остальные параметры — температура подложки (от 250 до $450^\circ C$), парциальное давление аргона (0.3 Pa) и азота (0.01–0.05 Pa) не являются существенными. Импульсное отрицательное напряжение смещения длительностью $5 \mu s$ и амплитудой 1–5 kV, подаваемое на подложку синхронно с импульсами СИМР, влияет исключительно на адгезию вследствие его кратковременности. В табл. 1 приведены параметры осаждения Ti–Si–N-покрытий в слаботочном и сильноточном режимах. Благодаря пере-

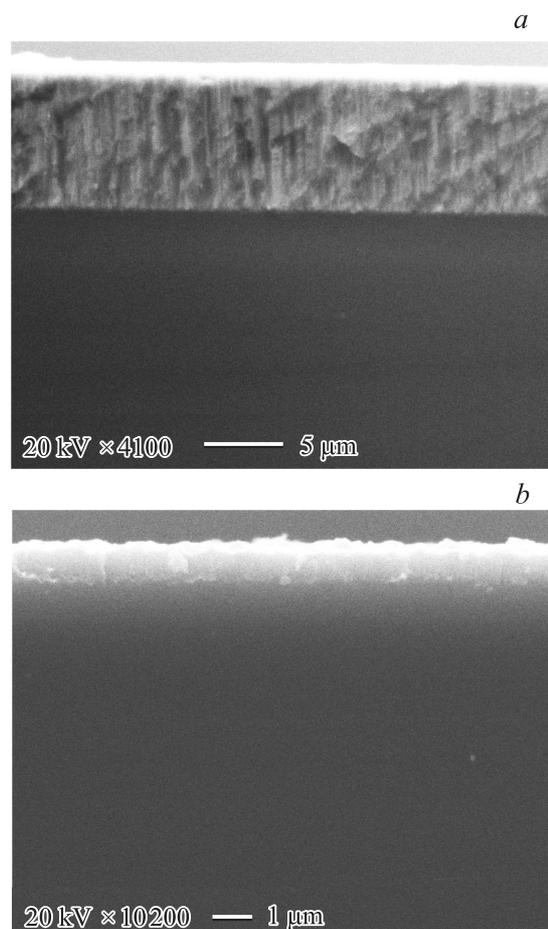


Рис. 4. Изображения излома Ti–Si–N-покрытий, осажденных при импульсном токе разряда 40 (а) и 160 А (б).

ходу к более неравновесной плазме за счет уменьшения длительности импульса тока магнетронного разряда (со 100 до $25 \mu\text{s}$) и увеличения его амплитуды (с 30–40 до 150–200 А) (рис. 1) удается значительно повысить содержание двухзарядных ионов рабочего газа и материала катода вблизи подложки (рис. 3) при сохранении энергии, вкладываемой в импульс, и средней мощности разряда.

На рис. 4 приведены изображения излома покрытий Ti–Si–N, полученных в импульсном режиме распыления катода при разном пиковом токе разряда. Видно, что в первом случае пленка имеет столбчатую структуру — состоит из вертикальных нитевидных зерен диаметром около 100–200 нм. Такая морфология роста,

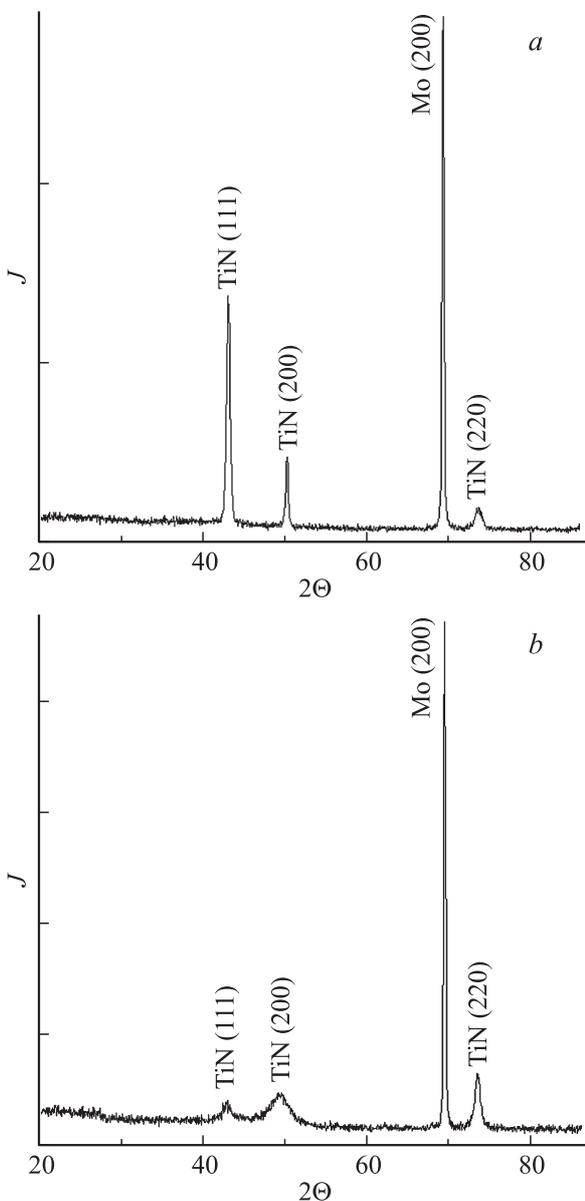


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы Ti–Si–N-покрытий на подложках из молибдена, осажденных при пиковом токе 40 (а) и 160 А (б).

Таблица 2. Химический состав и механические свойства Ti–Si–N-покрытий, осажденных методом реактивного импульсного сильноточного магнетронного распыления. Номера покрытий соответствуют номерам в табл. 1

№	Химический состав, ат.%	Твердость, GPa	Модуль Юнга, GPa
1	Ti = 39.31 ± 2.19 Si = 5.23 ± 0.17 N = 55.46 ± 2.35	27.9	282.2
2	Ti = 40.76 ± 1.79 Si = 5.01 ± 0.58 N = 54.23 ± 2.33	66.2	447.2

Таблица 3. Трибологические свойства Ti–Si–N-покрытий, осажденных методом реактивного импульсного сильноточного магнетронного распыления. Номера покрытий соответствуют номерам в табл. 1 и 2

№	Коэффициент трения	Скорость износа, $\mu\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$	Критическая нагрузка, N	Адгезия, kg/mm^2
1	0.65	8160	7.58	30.1
2	0.54	659	13.91	55.5

согласно зонной модели Торнтон, характерна для всех пленок, полученных методом магнетронного распыления, вследствие невысокой подвижности адатомов на поверхности покрытия. Однако во втором случае пленка имеет плотную однородную структуру, что связано с более интенсивной ионной бомбардировкой в процессе роста и более эффективной активацией реактивного газа в плазме.

На рис. 5 приведены рентгеновские дифрактограммы покрытий Ti–Si–N, полученных в режимах, приведенных в табл. 1. Видно, что при увеличении импульсного тока разряда происходит уширение и смещение рентгеновских пиков основной фазы (TiN), также отсутствует преимущественное направление ориентации кристаллитов. Подобное структурно-фазовое состояние характерно для нанокомпозитных пленок с равноосными зернами размером 10–20 нм.

В табл. 2 представлены химический состав и основные механические свойства покрытий Ti–Si–N в зависимости от условий на подложке. Видно, что пленки, полученные в сильноточном режиме, обладают лучшими свойствами — имеют более высокие твердость и модуль упругости, характерные для сверхтвердых нанокомпозитных покрытий. Так как элементный химический состав покрытий примерно остается тем же самым, можно сделать вывод, что наблюдаемое кардинальное улучшение механических свойств покрытия объясняется изменением его структуры с нитевидно-столбчатой на плотную и однородную.

В табл. 3 приведены результаты скретч-тестов и трибологических тестов Ti–Si–N-покрытий. Видно, что по-

крытие, полученное при большем пиковом токе разряда (160 А), обладает лучшими характеристиками. Таким образом, покрытия, обладающие однородной нанокристаллической структурой и более высокой твердостью, также отличаются и лучшими трибологическими свойствами.

Заключение

Экспериментально исследованы ВАХ и параметры плазмы сильноточного импульсного магнетронного разряда. Показано, что его основными преимуществами являются высокая плотность плазмы (до 10^{13} см^{-3}) и степень ионизации распыляемого материала на больших расстояниях (до 250 мм) от катода при отсутствии капельной фракции в потоке. Это делает сильноточный импульсный магнетронный разряд привлекательным для осаждения высококачественных покрытий на поверхность деталей. Показано, что Ti–Si–N-пленки, полученные в сильноточном режиме, имеют более высокие твердость и модуль упругости, более низкий коэффициент трения, лучшую адгезию и износостойкость. Наблюдаемое кардинальное улучшение механических и трибологических свойств покрытия объясняется изменением его структуры с нитевидно-столбчатой на нанокompозитную, отличающуюся высокой плотностью и однородностью. В свою очередь последнее обусловлено более интенсивной ионной бомбардировкой в процессе роста и более эффективной активацией реактивного газа в плазме.

Авторы выражают признательность Г.А. Прибыткову за изготовление и предоставление для экспериментов катода Ti–Si (10 at.%) и И.А. Шулепову за проведение скретч-тестов и трибологических тестов покрытий.

Работа была выполнена в рамках Госзадания ИСЭ СО РАН.

Список литературы

- [1] *Veprek S.* // J. Vac. Sci. Technol. 1999. Vol. 17. P. 2401.
- [2] *Musil J.* // Surf. Coat. Technol. 2000. Vol. 125. P. 322.
- [3] *Musil J.* // Nanostructured Coatings. Ed. by Albano Cavaleiro and Jeff Th.M. De Hosson, Berlin: Springer, 2006. P. 407–463.
- [4] *Veprek Stan, Veprek-Heijman Maritza G.J.* // Nanostructured Coatings. Ed. by Albano Cavaleiro, Jeff Th.M. De Hosson, Berlin: Springer, 2006. P. 347–406.
- [5] *Bradley J.W., Thompson S., Aranda Gonzalvo Y.* Plasma Sources Sci. Technol. 2001. Vol. 10. P. 490–501.
- [6] *Christou C., Barber Z.H.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2000. Vol. 18. P. 2897–2907.
- [7] *Alami J., Gudmundsson J.T., Bohlmark J., Birch J., Helmersson U.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. Vol. 14. P. 525–531.
- [8] *Bohlmark J., Lattemann M., Gudmundsson J.T., Ehiasarian A.P., Aranda Gonzalvo Y., Brenning N., Helmersson U.* // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515. P. 1522–1526.
- [9] *William D. Sproul* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. Vol. 21. N 5. P. S222–S223.
- [10] *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я.* Таблицы спектральных линий. М.: Наука. 1969. 784 с.
- [11] *Чен Франсис Ф.* Введение в физику плазмы. М.: Мир, 1987. 398 с.
- [12] *Kouznetsov V., Macak K., Schneider J.M., Helmersson U., Petrov I.* // Surf. Coat. Technol. 1999. Vol. 122. P. 290.
- [13] *Alami J., Sarakinos K., Mark G., Wuttig M.* // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 154104.
- [14] *Aksenov I.I., Strelnitskij V.E.* // Surf. Coat. Technol. 1991. Vol. 47. P. 98–105.
- [15] *A. Anders* // Surf. Coat. Technol. 1997. Vol. 93. P. 157–167.