

УДК 533.9.07

А.Н. ДОВГАНЬ, В.П. КОЛЕСНИК

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина

ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ИМПУЛЬСНЫМИ ПОТОКАМИ ПЛАЗМЫ

В статье рассмотрены методы получения алмазоподобных покрытий. Проведен анализ вакуумных методов осаждения α -C-слоев и указаны преимущества импульсного вакуумно-дугового метода. Показано, что управление характеристиками разряда и, следовательно, свойствами осаждаемого алмазоподобного углерода реализуется с помощью разрядного контура формирующей линии. Описан температурный режим подложки при импульсном нанесении α -C-покрытий. Обоснован выбор импульсного ускорителя плазмы для технологических целей и необходимость разработки технологии синтеза алмаза и алмазоподобных структур.

импульсный плазменный ускоритель, α -C-покрытие, углеродная плазма, формирующая линия, алмазоподобный углерод, длительность импульса

Введение

В настоящее время алмаз является объектом пристального внимания. Данный материал имеет уникальное сочетание физико-механических характеристик: сверхвысокую прочность, предельно низкий коэффициент трения, высокую теплопроводность (в несколько раз превышающую теплопроводность меди), низкую электропроводность (на уровне лучших диэлектриков), высокий показатель преломления и прозрачности в широком диапазоне длин волн оптического излучения (вплоть до инфракрасного спектра). Свойства алмаза и алмазоподобных структур таят в себе широкие возможности применения в ряде таких областей науки и технике, развитие которых определяет ход технического прогресса в целом. Вместе с тем, применение подобных структур в промышленности определяется успехами в разработке технологии синтеза алмаза, поскольку использование природных кристаллов этого материала для создания покрытий на изделиях в большинстве случаев практически невозможно.

1. Методы получения алмазоподобного углерода

Классические методы синтеза алмаза в области его термодинамической стабильности с использова-

нием высоких статических давлений позволяют получать алмазы только в виде порошков различной зернистости (от долей микрометра до десятков и сотен микрометров) или поликристаллов размером до нескольких миллиметров. Это ограничивает применение синтезированных алмазов практически только лишь изготовлением различных типов режущих инструментов.

Успехи вакуумно-плазменной технологии позволили реализовать синтез алмаза в виде поликристаллических или аморфных тонкопленочных покрытий на протяженных твердых подложках в условиях метастабильности его структуры при давлении ниже атмосферного.

Из анализа литературных источников можно выделить два основных направления, касающихся синтеза алмазоподобного углерода (α -C:H) и осаждения покрытия на основе аморфного алмазоподобного углерода без примесей водорода (α -C) [1...5].

Покрытия первого типа образуются путем разложения газообразных углеводородов в тлеющем разряде (постоянного тока, ВЧ, СВЧ) и содержат до 38 ат. % водорода [5]. Покрытия α -C:H типа, в основном, используются в оптике в качестве защитных и просветляющих слоев, а также для создания

накопителей информации, наземных солнечных батарей, ИК-окон, в электронике в качестве масок для фотолитографии. Современные технологии позволяют осаждать $\alpha-C:H$ на достаточно большие площади и на объекты сложной формы. Дальнейшему расширению областей практического применения $\alpha-C:H$ -покрытий препятствуют их сравнительно невысокая микротвердость (не более 30 ГПа) и низкая термическая стойкость (не выше 400 °С) [1].

По этим показателям и ряду других характеристик значительными преимуществами обладают ($\alpha-C$)-пленки, не содержащие водорода. Такие пленки по механическим свойствам приближаются к алмазу. Среди вакуумных методов нанесения алмазоподобных покрытий можно выделить следующие методы:

- осаждения потоков нейтральных атомов углерода, получаемых катодным распылением графитовой мишени [2...4];
- осаждение углеродной плазмы, создаваемой при лазерном испарении графитовой мишени [1];
- осаждение потоков углеродной плазмы, генерируемой вакуумно-дуговым источником с графитовым катодом [1, 3...7].

Метод катодного распыления широко применяется для формирования алмазоподобных покрытий. Поток осаждаемого материала получается путем распыления графитовой мишени [1...4]. Серьезным недостатком перечисленных методов является низкая скорость осаждения (0,1...0,3 нм/мин), объясняющаяся малым коэффициентом распыления углерода и невысокими значениями плотности ионного потока, характерными для указанных схем распыления, за исключением магнетронного. Получаемые пленки отличаются невысокими макрохарактеристиками: плотность 1,8...2,1 г/см³, микротвердость 10...25 ГПа. Пленки загрязнены примесями кислорода, водорода, аргона, что приводит к невоспроизводимости их электрических свойств. Исклю-

чением являются покрытия, полученные при использовании высоковакуумного оборудования, которое обеспечивает остаточный вакуум на уровне $10^{-9} - 10^{-10}$ Торр.

Осаждение углеродной плазмы, создаваемой при лазерном испарении графитовой мишени, происходит за счет образование высокоскоростного потока материала эродирующей поверхности.

Более высокая фокусировка лазерного пятна на мишени позволяет увеличить энергию частиц углеродной плазмы без использования отрицательного смещения на подложке или дополнительных несамостоятельных электрических разрядов. Это объясняется увеличением кинетической энергии ионов углерода с ростом удельной мощности в лазерном пятне. Но при этом давление паров материала катода не должно превышать давления насыщенного пара над испаряемой мишенью. Средняя скорость осаждения АПП составляла 0,3...0,5 мкм/ч на диаметре в несколько сантиметров [1].

Лазерное испарение можно использовать только для мелкомасштабного производства АПП из-за не высоких скорости осаждения покрытия и КПД лазеров (не более 3%).

Стационарный разряд обеспечивает генерирование высокоионизированной плазмы с энергией ионов порядка десятков электрон-вольт. Величина ионного тока, экстрагируемого из плазмы разряда, достигает 10% от тока дуги [1]. Так, например, при токе дуги 100 А ионный ток на подложку составляет 8...10 А.

Скорость осаждения составляла 305 мкм/ч, плотность и микротвердость составляла 2,9 г/см³ и 100 ГПа соответственно. Недостатком стационарной вакуумной дуги с графитовым катодом является большое количество макрочастиц графита, загрязняющих поверхность конденсата и приводящих к образованию проколов и наростов и других дефектов на поверхности АПП. Такие покрытия не могут быть использованы в оптике, микроэлектронике,

точной механике, медицине и в других отраслях высоких технологий.

Первые эксперименты по синтезу АПП вакуумно-дуговым методом показали его преимущество перед другими технологиями по многим показателям и, в том числе, многократное превосходство по скорости осаждения покрытий [1]. Однако полученные новым методом пленки имели очень большое количество грубых дефектов, обусловленных потоком макрочастиц на подложку. Плотность дефектов была столь велика, что возникало сомнение в целесообразности практического применения вакуумно-дугового разряда для получения АПП. Кардинальное решение проблемы стало возможным с появлением магнитных фильтров (сепараторов) – устройств для очистки эрозионной плазмы вакуумной дуги от микрочастиц катодного материала. Применяются фильтры с криволинейным плазмоводом, изогнутым в виде четверти тора, а также S-образным и Ω -образным плазмоводами.

Вакуумно-дуговые источники плазмы, оснащенные фильтрующими системами с криволинейными плазмоводами, пользуются широкой популярностью в технике осаждения АПП. С помощью таких источников при формировании АПП получена максимальная скорость осаждения 5 нм/с. АПП полученные таким методом обладают свойствами, близкими к свойствам алмаза: их плотность составляет 3,3...3,4 г/см³, микротвердость – до 180 ГПа, электросопротивление – до 10¹⁰ Ом·см, концентрация тетраэдрических связей – до 85 %, коэффициент трения в широком диапазоне скоростей скольжения на воздухе и вакууме составляет 0.04...0.1, износостойкость близка к износостойкости алмаза [1].

Формирование покрытий с применением импульсного дугового разряда в вакууме помимо основного преимущества, которое связано с пониженным содержанием макрочастиц в генерируемой плазме (по сравнению с дугой постоянного тока) имеет ряд других достоинств. В источниках с им-

пульсным разрядом практически не существует проблемы удержания катодного пятна на рабочей поверхности катода. Подбором амплитуды и скважности импульсов легко регулируется величина среднего тока разряда, которым, в свою очередь, определяется скорость осаждения конденсата и тепловая нагрузка на подложку. Очевидно, что при этом снимается принципиальное ограничение снизу на величину этой нагрузки (в отличие от случая стационарной дуги, которая не может существовать при токах ниже определенного уровня). Величиной разрядного тока можно в достаточно широких пределах управлять энергией ионов углерода в генерируемых потоках плазмы. Это дает возможность обойтись без достаточно сложной системы подачи отрицательного смещения на подложку. В совокупности эти устройства позволяют перекрыть диапазон разрядных токов от 100...200 А до 5000 А в импульсе длительностью от 2 мкс до 1000 мкс.

Свойства получаемых углеродных покрытий в зависимости от мощности, вкладываемой в импульс и от других параметров процесса, можно регулировать в широких пределах: микротвердость – от 40 до 150 ГПа, плотность – от 2,4 до 3,4 г/см³, удельное сопротивление – от 10³ до 10¹⁰ Ом·см, концентрация sp³-связей – от 15 до 70 %, размер ОКР – от 0,6 до 0,8 нм [1].

2. Управление параметрами импульсного вакуумного дугового разряда

При решении задач конкретного использования импульсных плазменных ускорителей в различных областях науки и техники, значение имеет форма тока, его амплитуда и длительность разряда. С целью эффективного регулирования указанных параметров используют формирующие линии, состоящие из различного количества *rlc* или *rl*-звеньев [8].

Для образования алмазоподобных структур из углеродной плазмы необходимо обеспечить условия для преобразования такого типа. Образование АПП

возможно под воздействием ионов с энергиями в довольно широком диапазоне от 10 эВ до 2 кэВ, а пленки алмазоподобной структуры α -C типа образуются преимущественно при энергиях от 10 до 300 эВ [9].

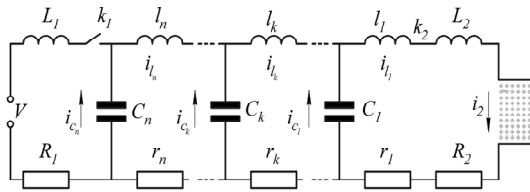


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема разрядного контура с емкостной формирующей линией

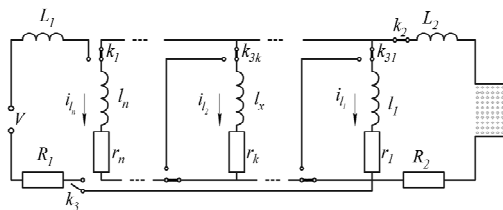


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема разрядного контура с индуктивной формирующей линией

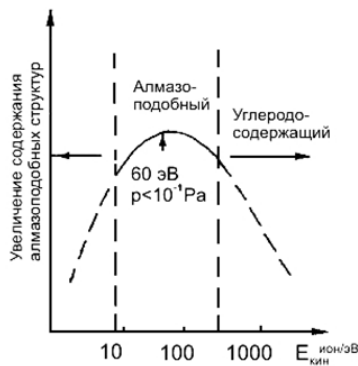


Рис. 3. Зависимость структуры пленки от кинетической энергии ионов

Формирующая линия позволяет получить разряд аperiodической формы, который обеспечивает преимущественно эрозию центрального электрода, что дает возможность осаждать покрытия требуемой структуры и состава, а также увеличить энергетический КПД генератора углеродной плазмы.

Нанесение покрытия на подложки осаждением из плазмы сопровождается рядом эффектов, которые оказывают определяющее воздействие на свой-

ства системы покрытие – подложка. Одним из основных эффектов является нагрев подложки.

Увеличение температуры подложки в процессе нанесения покрытия может способствовать: получению изделия с требуемыми свойствами, не оказывать влияния на их свойства, ухудшать свойства покрытия, либо приводить к невозможности получения желаемых результатов. На начальных стадиях процесса нанесения покрытия, увеличение температуры подложки способствует увеличению адгезии и образованию необходимой структуры покрытия, затем, при определенной температуре для каждого материала подложки может происходить полная потеря свойств покрываемых изделий. Существует ограничение температуры поверхности изделия, вызванное возможными изменениями структуры покрытия.

Ограничение величины плотности теплового потока на подложку при использовании методов вакуумного испарения, катодного распыления и других, приводит к снижению производительности. Кроме того, ограничение величины плотности теплового потока в описанных системах, вызывает уменьшение энергии частиц в потоке, что отрицательно сказывается на условия формирования переходного слоя.

Одним из способов устранения этих недостатков является дозированная подача теплового потока (массы) на покрываемую поверхность. Осуществление такого способа возможно при помощи импульсного плазменного ускорителя (ИПУ). ИПУ позволяет создавать потоки вещества покрытия со сколь угодно малой средней во времени плотностью теплового потока, однако в импульсе величина энергии частиц вполне достаточна для создания требуемых структур на поверхности подложки.

Температурный режим подложки в этом случае определяется соотношением времени импульса и паузы (частотой), длительностью импульса, его формой, величиной плотности теплового потока и

теплофизическими свойствами материала подложки. За время импульса подложка нагревается до определенной температуры, зависящей от плотности теплового потока и от свойств подложки, а в течение паузы происходит сброс тепла в окружающее пространство.

Рассчитывая параметры формирующей линии, соответственно задавая длительность импульса, частоту его исследования, среднюю плотность теплового потока, можно добиться такого положения, что температура поверхности подложки будет поддерживаться на заданном уровне. Это позволяет наносить покрытия на материалы с низкой температурой фазовых переходов.

Заключение

В настоящее время применение алмазоподобных покрытий востребовано в различных областях науки и техники, что требует дополнительных исследований, как по применению α -C-структур, так и по разработке технологии их получения.

Анализ литературных источников показывает, что вакуумные методы осаждения позволяют получать α -C-покрытия, физико-механические характеристики которых близки к свойствам алмаза.

Импульсные вакуумно-дуговые источники плазмы позволяют в широких пределах управлять параметрами потока плазмы и, следовательно, характеристиками осаждаемых α -C-структур. Данный метод позволяет решить ряд задач по осаждению алмазоподобных структур, которые принципиально невозможно решить другими методами.

Литература

1. Аксенов И. И., Стрельницкий В. Е. Синтез безводородных пленок алмазоподобного углерода // 12th International Symposium. Thin Films in Electronics. – 2004. – Раздел II. – С. 96-104.

2. Аксенов И.И., Стрельницкий В. Е. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме // УФЖ. – 1979. – Т. 24, № 4. – С. 515-525.

3. Высокоэффективный источник чистой углеродной плазмы / И.И. Аксенов, В. Е. Стрельницкий, В. Г. Падалка, С. И. Вакула, В. М. Хороших // ЖТФ. – 1980. – Т. 50, № 9. – С. 2000-2004.

4. Mazircovic Z., Roy R. // Carbon. – 1976. – Vol. 14. – P. 416.

5. Сравнительная оценка некоторых характеристик α -C и α -C:H покрытий / Е.К. Севидова, Л.И. Пупань, Ю.Я. Волков, В.Е. Стрельницкий, А.И. Тимошенко // Тр. 12-го Междунар. симп. :Тонкие пленки в электронике. – Х.: ИПЦ «Контраст». – Апрель 2001. – С. 192-194.

6. Anderson L.P., Berg S., Nortstrem H. et. al. // Thin Solid Films. – 1976. – Vol. 63. – P. 155.

7. Стрельницкий В.Е., Падалка В.Г., Вакула С.И. Некоторые свойства алмазоподобных пленок, полученных при конденсации потока углеродной плазмы в условиях использования ВЧ-потенциала // ЖТФ. – 1978. – Т. 48, № 2. – С. 377-381.

8. Импульсные плазменные ускорители: Учеб. пособие / В.В. Александров, Н.В. Белан, Н.П. Козлов, Н.А. Маштылев, Г.А. Попов, Ю.С. Протасов, В.И. Хвесюк. – Х.: ХАИ, 1983. – 247 с.

9. Методы изготовления и свойства твердых прозрачных углеродных пленок / К. Бевилогуа, Х. Эрлер, Х. Ширер, Х. Вайссмантель, Б. Винде // Взаимодействие атомных частиц с твердым телом: материалы V Всесоюз. конф. – Минск. – 1978. – Ч. 3 – С. 157-162.

Поступила в редакцию 5.05.2008

Рецензент: д-р техн. наук, проф. А.В. Бастеев, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков.