

04;06

Получение TiN-покрытий реактивным анодным испарением титана в разряде с самонакаливаемым полым катодом

© А.И. Меньшаков^{1,2}, Д.Р. Емлин¹¹ Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: menshakovandrey@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 7 декабря 2020 г.

Принято к публикации 22 февраля 2021 г.

Предложен способ получения TiN-покрытий путем анодного испарения титана в газовом сильноточном разряде (30 А) с самонакаливаемым полым катодом в среде $\text{Ar} + \text{N}_2$. Оптический спектральный анализ показывает, что в составе газоразрядной плазмы присутствует большое количество активированного титана, а доля ионов металла, поступающих из плазмы на подложку с учетом однозарядности ионов, достигает 70%. При потоке азота $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ получены TiN-покрытия толщиной $2 \mu\text{m}$ с твердостью до 24 GPa. Скорость осаждения на расстоянии 7 см от источника паров составила $\sim 4 \mu\text{m}/\text{h}$.

Ключевые слова: нитрид титана, анодное испарение, самонакаливаемый полый катод, PVD.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.10.50971.18646

Нитрид титана — одно из наиболее распространенных защитных покрытий. Он играет важную роль во многих промышленных приложениях благодаря своей твердости, высокой температуре плавления (2950°C) и химической стабильности. Для промышленных приложений пленки TiN обычно получают путем магнетронного распыления Ti-мишени в азотсодержащей атмосфере, катодного распыления в дуговом сильноточном разряде и испарения сфокусированным электронным пучком. Плотные и твердые кристаллические покрытия формируются при достаточно высоком отношении потока ионов к нейтралам j_i/j_0 на подложку [1]. Поэтому при получении TiN-покрытий путем магнетронного распыления или испарения электронным пучком с высокой скоростью осаждения высокое соотношение j_i/j_0 часто достигается за счет дополнительной ионизации газа [2]. В вакуумно-дуговом разряде соотношение j_i/j_0 обычно составляет 7–10% и обеспечивается высокая скорость осаждения до 20–50 $\mu\text{m}/\text{h}$ при токах от 100 А и выше [3]. Для многих приложений недостатком метода является наличие в плазменном потоке микрокапельной фракции, устранение которой дополнительными системами фильтрации приводит к уменьшению в несколько раз скорости осаждения и снижению энергии ионов.

Описанных выше недостатков может быть лишено получение покрытий на основе TiN посредством реактивного анодного испарения титана в разряде с самонакаливаемым полым катодом (СНПК). В таком разряде создается плотная плазма без использования отдельного источника ионизации парогазовой смеси и не применяются системы фильтрации, поскольку поток испаренного металла не содержит капельной фракции. Преимуществом предлагаемого подхода является то, что формирование и потока паров титана, и плотной

плазмы происходит в одном разряде, при этом плотность ионного тока на поверхность образцов и скорость испарения металла могут независимо изменяться в широких диапазонах за счет использования секционного анода. Подобный подход применялся исключительно при получении покрытий $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем испарения Al в кислородсодержащей плазме [4].

Возможность получения TiN-покрытий предлагаемым способом не является очевидной, поскольку ее реализации могут препятствовать недостаточная плотность мощности разряда, выделяющаяся на тигле, обеспечивающая необходимый поток паров Ti ($T_{\text{melt}} = 1671^\circ\text{C}$), и формирующийся тугоплавкий TiN на поверхности расплавленного металла в среде азота, ограничивающий скорость испарения Ti.

Целью настоящей работы является разработка метода осаждения металлических твердых нитридных покрытий путем управляемого анодного испарения титана в разряде с самонакаливаемым полым катодом, а также исследование особенностей плазмы, генерируемой в таком разряде.

Эксперименты проводились в газоразрядной системе на основе разряда с СНПК, схема которой представлена на рис. 1, а конструкция подобной системы детально описана в [5]. Особенностью разрядной системы является то, что разряд из СНПК 1 замыкался на двухсекционный анод 2 и 3. Одна секция (3), изготовленная из нержавеющей стали, имела водяное охлаждение, вторая секция анода (2) представляла собой тигель (графит МПГ-7) с Ti-навеской (BT1-0). Для лучшей теплоизоляции и обеспечения высокой плотности мощности на испаряемой поверхности тигель помещен в тепловые экраны из молибдена и керамической трубки. Ток разря-

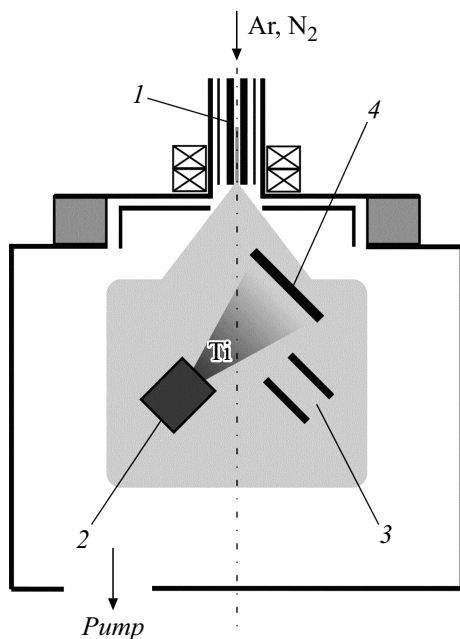


Рис. 1. Электродная схема экспериментальной установки. 1 — полый катод, 2 — анод-тигель, 3 — анод, 4 — столик с образцами.

да замыкался на открытую торцевую поверхность тигля диаметром ~ 12 мм.

На начальной стадии разряд зажигался в среде аргона ($Q_{Ar} = 40$ см³/мин) между катодом 1 и охлаждаемым анодом 3. На этом этапе происходил разогрев полого катода в импульсно-периодическом тлеющем разряде и его переход в термоэмиссионный режим, характеризующийся низким напряжением и диффузной формой горения разряда. Ток разряда I_d регулировался в диапазоне 10–50 А, при этом напряжение горения составляло 80–110 В. Затем подачей напряжения на тигель 2 часть тока разряда I_{cr} переключалась на него. Температура тигля регулировалась изменением I_{cr} в диапазоне 0–10 А.

Рост скорости испарения сопровождается усилением тока и снижением напряжения между тиглем и катодом с 350–400 В до величины, близкой к напряжению горения разряда между катодом и охлаждаемым анодом, что может объясняться возрастанием концентрации паров титана вблизи тигля малой площади и уменьшением прианодного падения потенциала. Измерение скорости испарения титана позволило установить, что плавление Ti достигается при токе $I_{cr} = 1$ А (мощность ~ 200 Вт). Изменением мощности, подводимой на поверхность тигля ($m_{Ti} \sim 0.5$ г), от 200 до 600 Вт ($I_{cr} = 10$ А) поток паров титана регулировался в диапазоне $\sim 10^{-5}$ – 10^{-3} г/с·см², скорость осаждения Ti на подложку соответственно менялась от 0.7 до 6 μ м/ч.

Измерения плотности ионного тока насыщения j_i на плоский односторонний зонд площадью 1 см² в области расположения образцов показали, что при включении

тигля существенно (в ~ 3 раза) повышалась плотность тока на обрабатываемые образцы (рис. 2). В отсутствие тока в цепи тигля увеличение разрядного тока до $I_d = 50$ А приводило к росту плотности ионного тока до 10 мА/см². При включении тигля с током в его цепи $I_{cr} = 5$ А эта же величина плотности ионного тока достигалась при половинном суммарном токе $I_d = 25$ А. Если судить о доле ионов титана на поверхность образцов по приращению ионного тока при испарении металла, то при фиксированном токе на охлаждаемый анод в смеси Ar + N₂ рост тока на тигель I_{cr} от 0 до 10 А позволяет повысить долю тока металлических ионов на образцы до ~ 60 –70%. Плотность ионного тока при этом достигает ~ 20 мА/см².

Методом оптической эмиссионной спектроскопии с помощью спектрометра HR2000 (OceanOptics, рабочий спектральный диапазон 200–1100 нм, разрешение 0.8 нм) исследован состав плазмы в смеси аргона и азота с титаном в области осаждения покрытий. Во всех режимах горения разряда в спектрах наблюдаются линии плазмообразующих газов (Ar*, Ar⁺, N₂*, N₂⁺) и линии возбужденных атомов (Ti* — 399.9, 453.3, 498.2, 504 нм) и ионов титана (Ti⁺ — 337.3, 364.3, 374.2 нм) (рис. 3). В отличие от работы [6], в которой показано, что средняя зарядность ионов, поступающих из катодной дуги низкого давления, составляет 2.1, линии двухзарядных ионов Ti²⁺ в плазме анодной дуги на фоне интенсивных линий Ti* и Ti⁺ выделить не удалось: можно предположить, что в анодной области плазмы преимущественно возникают однозарядные ионы из-за ионизации атомов титана в потоке быстрых электронов с энергией до нескольких десятков эВ [7], поступающих

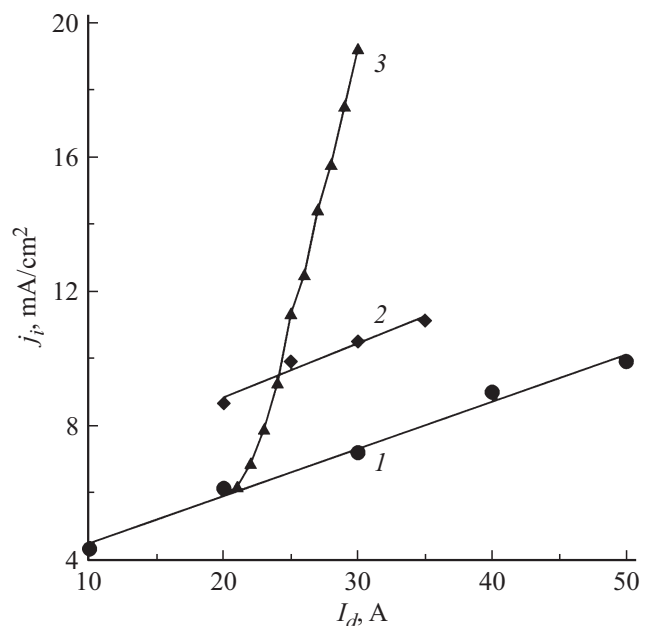


Рис. 2. Зависимости плотности ионного тока насыщения от полного тока разряда в среде аргона. 1 — без включения тигля; 2 — $I_{cr} = 5$ А, ток на анод 15–30 А; 3 — ток на анод 20 А, ток в цепи тигля 0–10 А.

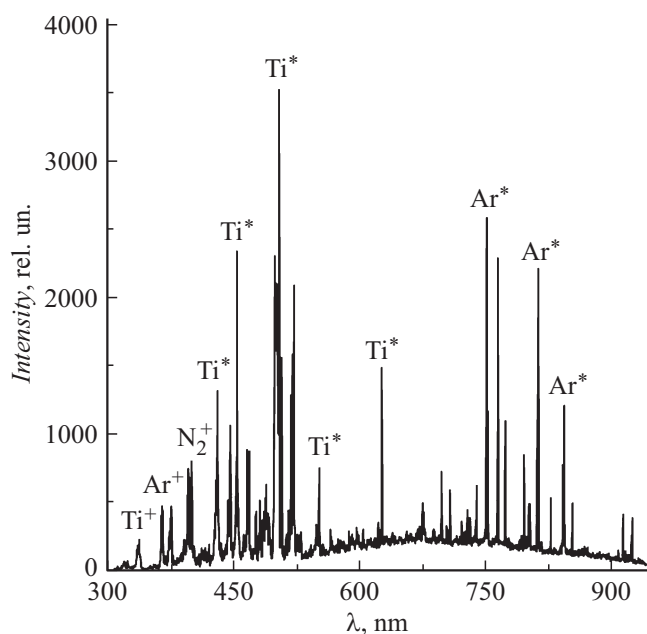


Рис. 3. Оптический спектр плазмы разряда. $I_d = 20$ А, $Q_{N_2} = 10$ см³/мин, $I_{cr} = 5$ А.

из СНПК на тигель. Интенсивность линий Ti в спектрах выше интенсивности линий Ar, что свидетельствует о высокой концентрации и степени активации паров металла.

Тестовые покрытия получены при токе разряда $I_d = 25$ А и токе в цепи тигля $I_{cr} = 3$ А. Покрытия наносились на образцы из нержавеющей стали AISI430 и кварцевого стекла, расположенные вблизи оси катода на расстоянии 7 см от тигля. Перед осаждением проводилась очистка поверхности образцов ионами Ar^+ с энергией 500 эВ при плотности тока 5 мА/см² в течение 5 мин. Для обеспечения хорошей адгезии между покрытием и материалом основы перед осаждением наносился подслой Ti толщиной ~ 200 нм, после чего потенциал образцов снижался примерно до -100 В относительно анода и в камеру подавалась N_2 .

Особенностью нагрева титана в азотсодержащей газовой среде является его интенсивное азотирование при высоких температурах с формированием TiN на испаряемой поверхности, который в свою очередь имеет значительно более низкое давление насыщенных паров [8], т.е. появление пленки TiN на поверхности расплава металла будет фактически блокировать испарение титана. При этом скорость азотирования возрастает с ростом концентрации азота вблизи поверхности. Для предотвращения формирования твердого раствора азота в титане с последующим образованием нитридного слоя на испаряемой поверхности азот напускался в камеру после начала плавления Ti. Установлено, что для формирования стехиометрического покрытия TiN достаточно потока азота ~ 5–6 см³/мин; низкое содержание N_2 в газовой среде ($P_{N_2} \sim 5 \cdot 10^{-3}$ Па) компенсируется высокой

степенью его активации потоком быстрых электронов. Давление газовой смеси ($Ar + N_2$) в процессе осаждения составляло 0.04 Па.

Толщина покрытий, измеренная методом шарового истирания на приборе Calotest, за цикл длительностью 30 мин составила ~ 2 мкм, а их микротвердость, измеренная с помощью динамического микротвердомера Shimadzu DUH-211s на нагрузке 10 мН, составила ~ 22–24 ГПа. XRD-анализ, выполненный на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в медном $K_{\alpha 1}$ -излучении с использованием графитового монохроматора на вторичном пучке, показал, что основной фазой в покрытии является кубическая фаза TiN с размером области когерентного рассеяния ~ 6 нм и преимущественной ориентацией (200). Отношение количества ионов к числу атомов титана на поверхности образцов с учетом косинусоидального распределения потока паров металла составило $j_i/j_0 \sim 2.9$.

Таким образом, впервые исследован способ осаждения TiN-покрытий путем анодного испарения титана в дуговом разряде с самонакаливаемым полым катодом. Показано, что такой подход обеспечивает высокую скорость испарения титана (до ~ 10^{-3} г/с · см²), высокую степень активации его паров (доля Ti^+ до ~ 70%) и интенсивное ионное сопровождение ($j_i \sim 20$ мА/см²), необходимые для формирования твердых TiN-покрытий с высокой скоростью. Получены покрытия толщиной 2 мкм с твердостью 24 ГПа со скоростью 4 мкм/ч.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10059).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Anders, *Thin Solid Films*, **518** (15), 4087 (2010). DOI: 10.1016/j.tsf.2009.10.145
- [2] J.-W. Lim, H.-S. Park, T.-H. Park, J.-J. Lee, J. Joo, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18** (2), 524 (2000). DOI: 10.1116/1.582219
- [3] И.И. Аксёнов, *Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы* (НИЦ ХФТИ, Харьков, 2005).
- [4] N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin, *Surf. Coat. Technol.*, **337**, 453 (2018). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.01.058
- [5] Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков, *Приборы и техника эксперимента*, № 5, 140 (2011). [Пер версия: 10.1134/S0020441211050046].
- [6] G.Y. Yushkov, A. Anders, E.M. Oks, I.G. Brown, *J. Appl. Phys.*, **88** (10), 5618 (2000). DOI: 10.1063/1.1321789
- [7] A.I. Hershcovitch, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (4), 464 (1996). DOI: 10.1063/1.116414
- [8] G.V. Samsonov, *Nitrides* (Naukova Dumka, Kiev, 1969), p. 138.