

УДК 621 315. 592

Д. В. Соколюк; О. М. Куцай, С. П. Старик, кандидати технічних наук;
В. М. Ткач, д-р фіз.-мат. наук; **О. О. Стаценко, В. В. Білорусець**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД ТА СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ КАРБІДУ КРЕМНІЮ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ

Наведено особливості впливу технологічних параметрів на елементний склад та структурну будову плівок карбїду кремнію отриманих методом фізичного осадження з газової фази. Досліджені плівкові структури розглянуто як перспективні захисні, зносостійкі, хімічно інертні та біосумісні покриття для оптики, електроніки, машинобудування та медицини на основі комплексного вивчення їх структурних та фізичних властивостей.

Ключові слова: *плівки карбїду кремнію, фізичне осадження з газової фази, захисне покриття.*

Тонкоплівкові покриття з карбїду кремнію - перспективний засіб модифікації поверхні для підвищення твердості та зносостійкості різних експлуатаційних деталей, механізмів та конструкцій у машино- та приладобудуванні. Плазмохімічна модифікація поверхні і тонкоплівкові технології в машинобудуванні та інструментальному виробництві ефективні для поліпшення експлуатаційних ресурсів інструментів та деталей машин [1]. Висока твердість плівкових структур на основі карбїду кремнію [2] поряд з їх високою оптичною прозорістю може сприяти зміцненню поверхні скляних та пластикових елементів. Такі плівки належать до перспективних покриттів, здатних перешкоджати появі подряпин на поверхні, продовжувати довговічність різального інструменту та штампів холодного пресування, сприяти хімічній пасивації поверхні та відігравати роль антикорозійних покриттів. Технологія отримання плівкових конденсатів карбїду кремнію методом фізичного осадження з газової фази є екологічно чистою, безпечною і мінімально енергомісткісною. Її реалізація не потребує застосування токсичних, чи вибухонебезпечних газових реагентів. Для практичного застосування плівкових структур карбїду кремнію потрібно всебічно вивчити структурні особливості та властивості їх плазмових конденсатів [3].

Плівки карбїду кремнію осаджували методом реактивного магнетронного розпилення композитної мішені зі спеченого порошку карбїду кремнію в установці ВУП-5. Магнетрон мав загальний діаметр 60 мм, а робочий - 45 мм. Отримали і дослідили зразки двох типів. Перший – попереднє відкачування вакуумної камери до тиску 10^{-5} мм рт. ст. з подальшим розпиленням мішені в атмосфері аргону за тиску $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. У другому випадку мішень розпилювали в атмосфері залишкових газів за тиску $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Швидкість осадження в аргоні становила близько 20 нм/хв, у залишкових газах – 3 нм/хв. Підкладкотримач в обох випадках перебував під плаваючим потенціалом.

Особливості елементного складу різнотипних плівкових конденсатів на основі карбїду кремнію із застосуванням енергодисперсійного (ЕДС) рентгенівського мікроаналізатора INCA ENERGY 450 (Велика Британія) у розширеному діапазоні детектованих елементів (Ве-Рс) з використанням каліброваних еталонів вивчали за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ) ZEISS EVO 50XVP (Німеччина). Спектральні вимірювання в ІЧ-діапазоні виконували за допомогою комплексу ІЧ-Фур'є спектроскопії Nicolet Instrument Corporation –

Nexus (США). Комплекс складається з ІЧ-Фур'є спектрометра Nicolet 6700 та з'єданого з ним ІЧ-мікроскопу Nicolet Continuum. Для спектроскопічних досліджень зразки осаджували на оптично прозорий кремній.

Типові ЕДС спектри, отримані при вивченні елементного складу плівок на основі карбиду кремнію, показано на рис. 1.

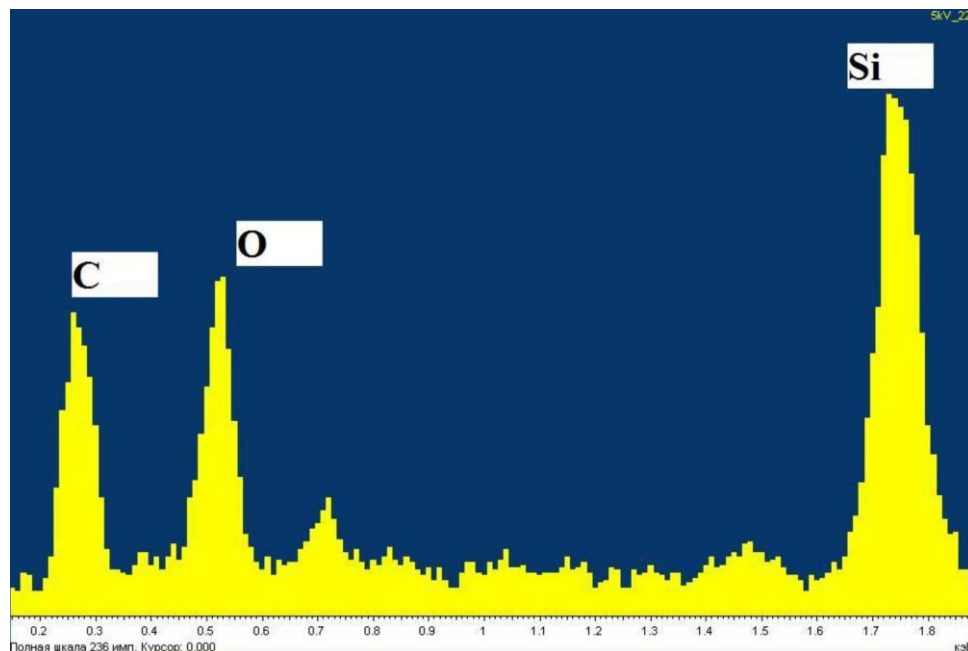


Рис. 1. Типовий енергодисперсійний спектр плівки, осадженої в атмосфері аргону розпиленням мішені з карбиду кремнію

Для усунення впливу матеріалу підкладки на результати елементного аналізу досліджуваних плівок структури осаджували на полікристалічні матеріали з кубічного нітриду бору. При цьому використовували значення прискорюючої напруги електронного променя 5 та 3 кВ. За таких значень глибина аналітичної області ЕДС аналізу становила відповідно близько 500 та 200 нм. Такий методичний підхід доволі ефективний при аналізі тонкопліткових структур.

Результати енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу двох типів пліткових конденсатів на основі карбиду кремнію наведено в таблиці.

Елементний склад пліткових структур на основі карбиду кремнію

Зразок	Вміст, ат. %			
	C	Si	O	N
Атмосфера аргону	39,43	39,13	21,44	–
Атмосфера залишкових газів	16	33	56	5

Визначили, що для плівок, осаджуваних з робочих газових сумішей з додаванням аргону, спостерігається входження в їх структуру близько 20 ат. % кисню. Водночас відношення кремнію до вуглецю стехіометричне.

Таким чином, отримані результати засвідчують, що технологічно складно забезпечити відсутність у плівці карбиду кремнію домішок кисню. Джерелом кисню є наявна у вакуумній камері залишкова атмосфера з водяної пари та монооксиду вуглецю і відповідно їх десорбція

з внутрішньої поверхні камери та конструкційних деталей при розігріванні та горінні плазмового розряду.

Додатковим підтвердженням наведеного є елементний склад плівки, отриманої розпиленням магнетронної мішені з карбіду кремнію в атмосфері залишкових газів. У результаті того, що плазмоутворюючими складовими були іони кисню та азоту, сформувалась композитна плівкова структура з карбіду кремнію та оксиду кремнію, інкорпорованих азотом. У цьому разі входження азоту у структуру плівки свідчить про відокремлення впливу залишкової атмосфери від впливу десорбції гідроксильних та карбоксильних радикалів зі стінок та деталей вакуумної камери.

Для деталізації структурних характеристик плівкових конденсатів на основі карбіду кремнію застосовували метод коливальної ІЧ-спектроскопії. Як випливає, досліджувані плівкові структури значно вирізняються не лише елементним складом, а й коливальними характеристиками. Як видно на рис. 2, на спектрі плівки, яку осадили в атмосфері аргону, є широка безструктурна смуга з максимумом при 800 см^{-1} , що зумовлюється і підтверджується домінуючою кількістю зв'язків Si–C у структурі плівки. Водночас наявність у широкій основній смуги плеча при 1000 см^{-1} свідчить про наявність у структурі плівки зв'язків Si–O. За ІЧ-спектром плівки, осадиної розпиленням мішені з карбіду кремнію в атмосфері залишкових газів добре видно наявність в її структурі переважно Si–O зв'язків, особливо в Si–O–Si конфігурації, про що свідчить виразна смуга із максимумом при 1050 см^{-1} . Слабо інтенсивна, але виразна смуга при 800 см^{-1} свідчить про наявність у цій плівці великої кількості зв'язків Si–C.

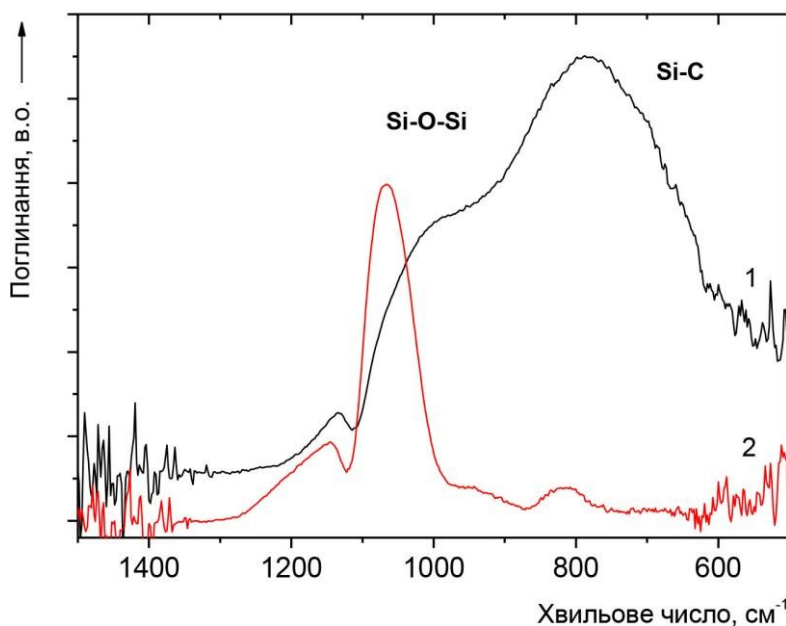


Рис. 2. Інфрачервоні спектри плівок на основі карбіду кремнію, осадиених в атмосфері: 1 - аргону; 2 – залишкових газів

Коливальні ІЧ характеристики досліджуваних плівкових структур у так званій області відбитків пальців ($500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) так само показано на рис. 2. Під час ІЧ-досліджень виміряли також спектральні характеристики в області $7000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. У загальному випадку жодних характерних спектральних особливостей у цьому діапазоні не зафіксовано. Тільки на спектрі плівки, осадиної в атмосфері аргону, зафіксували слабкі смуги при 2870 та 2920 см^{-1} , характерні для валентних коливань різнотипних CН_x груп. Вочевидь, вони з'явилися в структурі плівки через вміст у вакуумній камері пари вуглеводнів з масла дифузійного насоса.

Таким чином, за результатами дослідження виявили вплив атмосфери залишкових газів та поверхневої десорбції на елементний склад і структуру плівкових структур, отримуваних реактивним магнетронним розпиленням мішеней, спечених з порошків карбиду кремнію. Для плівки, осадженої в атмосфері аргону, характерний вміст неконтрольованих домішок кисню близько 20 ат.%. Розпилення мішені з карбиду кремнію в атмосфері залишкових газів призводить до формування плівкових конденсатів комплексного складу з карбиду кремнію та оксиду кремнію, інкорпорованих азотом. Висока твердість, оптична прозорість, енергоефективність процесу отримання свідчить про успішне застосування таких плівкових конденсатів як захисних та декоративних інтерференційно забарвлених функціональних покриттів.

Приведены особенности влияния технологических параметров на элементный состав и структурное строение пленок карбида кремния полученных методом физического осаждения из газовой фазы. Исследованные пленочные структуры рассмотрены как перспективные защитные, износостойкие, химически инертные и биосовместимые покрытия для оптики, электроники, машиностроения и медицины на основании комплексного изучения их структурных и физических свойств.

Ключевые слова: пленки карбида кремния, физическое осаждение из газовой фазы, защитное покрытие.

The elemental analysis of silicon carbon film produced by physical vapor deposition (PVD) has been presented. The silicon carbon films proposed as protective, wear-resistive, chemical inert and biocompatible coatings for the application in optics, electronics, machine-building and medicine by the complex investigation of the film structural and physical properties.

Key words: silicon carbon films, physical vapor deposition, protective coating.

Література

1. Васин А. В., Венгер Е. Ф., Матвеева Л. А., Гонтарь А. Г., Куцай А. М., Косско И. А. Влияние остаточной атмосферы на формирование структуры пленок a-SiC при осаждении с помощью магнетронного распыления // Сверхтвердые материалы. – 1999. – № 3. – С. 18–25.
2. Vasin A. V., Rusavsky A. V., Starik S. P., Kushnirenko V. I., Kutsay A. M., Nazarov A. N., Lysenko V. S., Semenov A. V., Puzikov V. M., Gontar A. G., Dub S. N. Comparative analysis of thin films of hydrogenated and unhydrogenated amorphous silicon carbide // Journal of Superhard Materials. – 2004. – № 3. – С. 36–46.
3. Oh T., Choi C. K. Comparison between SiOC Thin Films Fabricated by Using Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition and SiO₂ Thin Films by Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy // Journal of the Korean Physical Society. – 2010. – 56, № 3. – С. 1150–1155.

Надійшла 03.07.14